



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Unterschrift des Betreuers

Diplomarbeit

aus Dünnschichttechnologie LVA 138.071

Widerstandsmessung zur Schichtdickenbestimmung an beschichteten granularen Medien

Ausgeführt am

**Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von

**Ao. Univ. Prof. Dipl.- Ing. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner
und Dipl.- Ing. Dr. Andreas Eder**

durch

David Böhm, BSc

e1127498

Bahnhofstraße 111

3921 Langschlag

Wien, 31. Oktober 2017

Unterschrift des Studenten

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es die Schichtdicke auf beschichtetem Granulat durch eine Widerstandsmessung unter Krafteinfluss zu bestimmen.

Das zu untersuchende Granulat liegt in der Form von Mikrohohlglaskugeln vor, welche aus Bor-Silikat-Glas, einem nicht leitfähigen Material, bestehen. Erst durch das Aufbringen einer leitfähigen Schicht und unter dem Einfluss einer Kraft auf das Pulver wird es leitfähig. Die Schicht wird mit dem Magnetron-Sputter-Verfahren auf das Granulat aufgebracht, die abgeschiedenen und untersuchten Materialien sind Kupfer, Silber und Aluminium.

Da die Beschichtung von Granulaten mit dem Sputter-Verfahren eine gewisse Herausforderung darstellt, wird die Beschichtungsanlage vorgestellt und das Funktionsprinzip zur Beschichtung granularer Medien erklärt. Ebenso wird der Messstand zur Widerstandsmessung vorgestellt und die durchgeführten Änderungen erklärt. Durch den Umbau des Messstandes ist es möglich den Widerstandsverlauf nicht nur beim Zusammenpressen sondern auch beim Entspannen des Pulverbettes aufzuzeichnen.

Es wird aber nicht nur der Einfluss der Schichtdicke auf die Widerstandsmessung untersucht, sondern es werden noch weitere Einflussfaktoren, wie der Systemwiderstand der Messanordnung mit und ohne Pulver, der Durchmesser der Messgeometrie, die Korngröße, die Füllhöhe des Pulvers im Messzylinder, die Elektrodenhubgeschwindigkeit, die Feuchtigkeit und die voranschreitende Oxidation beziehungsweise Alterung der Proben, untersucht. Da all diese Faktoren einen Einfluss auf die Widerstandsmessung haben ist ein definierter Ausgangszustand für eine reproduzierbare Messung unverzichtbar, dieser wird bestimmt und definiert.

Des weiteren wird das *Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel* eingeführt und anschließend überprüft. Mit diesem Konzept soll eine Kugelgrößen unabhängige Betrachtung des Widerstandsverlaufs möglich sein.

Im letzten Schritt wird durch eine Simulation der Perkolationsstheorie versucht den kraftabhängigen Widerstandsverlauf zu erklären. Dazu werden zufällig verteilte Kugeln erzeugt und deren Radius schrittweise vergrößert, dieser Vorgang imitiert das Aufbringen der Kraft auf das Pulver.

Abstract

The goal of this thesis is to determine the film thickness of coated granular materials by the a measurement of the electrical resistivity under external loads.

The examined powder-substrates are micro hollow glass spheres, which are made of borosilicate-glass, a non conducting material. The electrical conductivity stems from a coating on the spheres and it only can be measured when the powder is compressed by an external force. Copper, silver and aluminium were examined and the coating was applied by the magnetron-sputter technique.

The coating of a powder-substrate is still a difficult task, thus the system to coat granular material is explained, as well as the conductivity measurment system. All changes of the conductivity measurment system are explained and with these changes not only a conductivity measurement during compression is possible but also a measurement during relief is possible.

There are a lot of factors which influence the conductivity measurement besides the film thickness which are investigated in this thesis, the system resistance with and without powder, geometry of the measuring cell, grain size, height of the powder bed, speed of application of pressure, moisture of the powder and the oxidation and ageing of the substrate just to mention a few. Since all of these factors influence the conductivity measurement, to get a reproducible measurement an initial state has to be defined, which was done in this work.

Furthermore the *concept of a microscopic force per grain* is introduced and verified. This concept should allow for a determination of the resistivity independent of the grain size.

In the last step a simulation based on percolation theory was used to clarify the force dependent resistance curve. To achieve this, randomly placed spheres where created and their radius is increased stepwise, which mimics the behaviour of the powder when an external force is applied.

Danksagung

Gerne würde ich mehreren Personen, welche mich während meines Studiums, und im Besonderen jene die mich während des Schreibens dieser Arbeit, unterstützt haben, meine Dankbarkeit ausdrücken.

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Professor Christoph Eisenmenger-Sittner danken, der sich für alle meine Fragen stets Zeit genommen hat und mich immer motiviert hat.

Im gleichen Atemzug gilt mein Dank Andreas Eder, der mich in das Thema eingeführt und mich stets bei allen experimentellen und theoretischen Fragestellungen unterstützt hat. Die Diskussionen über die Vorgehensweise bei der Durchführung der Experimente und Analysen haben meine Sichtweise deutlich erweitert.

Besonderer Dank gilt dem Lehrling der Arbeitsgruppe Dünne Schichten Peter Graf. Er stand mir immer mit einer helfenden Hand zur Seite und ohne ihn wäre diese Arbeit nicht in solch einem Zeitrahmen möglich gewesen.

Weiterer Dank gilt meinen Studienkollegen in der Arbeitsgruppe Dünne Schichten, welche für ein sehr angenehmes Arbeitsklima sorgten und immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Durch die von Professor Eisenmenger-Sittner eingeführte Ein-Büro-Politik entstanden stets anregende Diskussionen, welche meinen persönlichen Horizont stetig erweiterten.

Weiters möchte ich mich beim Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) für die finanzielle Unterstützung meiner Diplomarbeit im Rahmen des Projekts „Large scale production of coated fragile granulates“ (SuperBowl) (TRP-281-N20) bedanken.

Zum Schluss möchte ich noch meiner Freundin, meiner Familie und meinen Freunden, welche mich während des Studiums unterstützt haben, meine Dankbarkeit ausdrücken. Im Besonderen meinen Eltern Elfriede und Ferdinand, welche mir mit einer unglaublichen Selbstverständlichkeit die Möglichkeit gaben an dieser Universität zu studieren. Danke, dass ich meinen Lebensweg ohne Einschränkungen selbst bestimmen durfte.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Physikalische Grundlagen	3
2.1. Sputtern	3
2.1.1. Magnetron-Sputtern	4
2.1.2. Beschichten granularer Medien	4
2.1.3. Schichtdickenbestimmung auf granularen Medien	6
2.1.3.1. Durch die Rate	6
2.1.3.2. Durch Bestimmung der Massenzunahme	7
2.2. Elektrischer Widerstand	7
2.3. Kontakt und Kontaktwiderstand	8
2.4. Hertzsche Pressung	11
2.5. Druckverteilung in der Pulversäule	12
2.6. Pulververdichtung	14
2.6.1. Heckel-Gleichung	14
2.6.2. Kawakita-Gleichung	15
2.7. Packungsdichte	15
2.8. Perkolationstheorie	16
2.9. Widerstandsnetzwerke	18
2.10. Oxidation	18
2.10.1. Kupfer	19
2.10.2. Aluminium	19
2.10.3. Silber	20
2.10.4. Dichte und Härte der Oxide	20
3. Probenpräparation	21
3.1. Teilchengrößenverteilung	21
3.2. Verwendete Substrate	23
3.2.1. Mikrohohlglaskugeln S38 und S38HS	23
3.2.2. Mikrohohlglaskugeln iM16K-ZF	25
3.2.3. Mikrovollglaskugeln Typ-S	25
3.2.4. Keramikpulver Mg-PSZ	26
3.3. Ausheizen der Proben	26
3.4. Sieben und bestimmen der Durchmesser der Proben	28

3.5. Mechanische Pulververdichtung	30
4. Anlagenbeschreibung	31
4.1. Sputteranlage	31
4.1.1. Ratenbestimmung und maximale Beschichtungsdauer	33
4.1.2. Modifikation der LabView-Steuerung der Sputteranlage	36
4.2. Leitfähigkeitsmessung	38
4.2.1. Messprinzip	38
4.2.2. Erweiterung und Verbesserung des experimentellen Aufbaus	38
4.2.3. Modifikation der LabView-Steuerung des Leitfähigkeitsmessstandes	40
4.3. Mikroskop	42
4.4. Profilometer	43
5. Widerstandsmessung	45
5.1. Charakterisierung des Messaufbaus	48
5.1.1. Ermittlung des Systemwiderstands ohne Pulver	48
5.1.2. Ermittlung des Systemwiderstands mit Pulver	49
5.1.3. Untersuchen der Auswirkung von unterschiedlichen Füllvolumina	50
5.1.4. Messen mit unterschiedlichen Messgeometrien	51
5.1.4.1. Gleiche Füllvolumina	52
5.1.4.2. Gleiche Füllhöhe	53
5.1.4.3. Gleiche Kugelanzahl	54
5.1.5. Auswirkung der Hubgeschwindigkeit	55
5.1.6. Verdichtung des Pulvers	56
5.1.7. Kraftverlust zwischen oberer und unterer Elektrode	60
5.1.8. Reproduzierbarkeit der Messungen	62
5.1.9. Empfindlichkeit gegenüber Erschütterungen	63
5.2. Feuchtigkeit im Pulver	64
5.3. Oxidationsverlauf einer kupferbeschichteten Probe	65
5.4. Zeitabhängiger Drift des Widerstands	66
5.5. Einfluss des Schalenkippwinkels	67
5.6. Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands	69
5.7. Silber- und Aluminiumschichten auf Mikrohohlglaskugeln	70
5.8. Einfluss unterschiedlicher Substrate	73
5.9. Rekapitulation unter dem Aspekt der mikroskopischen Kraft pro Kugel	74
5.9.1. Unterschiedliche Messgeometrien	74
5.9.2. Auswirkung auf unterschiedliche Füllvolumina	75
5.9.3. Auswirkung auf die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands	77
5.9.4. Vergleich unterschiedlicher Materialien	78
5.10. Widerstandsmessung beim Entlasten des Pulverbettes	79
5.11. Simulation	82

6. Diskussion und Ausblick	87
Literaturverzeichnis	90
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	101
A. Anhang	103
A.1. Kugelgrößenauswertung und Beschichtungsparameter	103
A.2. Kugelzählalgorithmus in ImageJ	107
A.3. Excel Makro	107
A.4. Konstruktionszeichnungen und Teileliste	112

1. Einleitung und Motivation

Beschichtungen verschiedener Oberflächen gewinnen in unserer Gesellschaft immer mehr an Bedeutung, nicht nur um Oberflächen beständiger gegen Umwelteinflüsse zu machen, sondern ohne diese Schichten wären viele Geräte, wie zum Beispiel der berührungsempfindliche Bildschirm, gar nicht realisierbar. Auch in der Pulvermetallurgie wird das Modifizieren der Pulveroberfläche beispielsweise zum Verändern und Verbessern der Sintereigenschaften immer wichtiger.

Im Rahmen eines Projektes an der TU Wien wurde ein hybrides Wasserstoffspeichersystem [1] untersucht. Dazu wird Pulver in Form von Mikrohohlglaskugeln der Firma 3MTM, mit einer dünnen Katalysatorschicht beschichtet. Aufgrund seiner Universalität wurde das Magnetron Sputter-Verfahren zum Beschichten des Pulvers verwendet, allerdings ist es wegen der geradlinigen Teilchenbewegung im des Sputter-Verfahren nicht einfach, Pulver gleichmäßig zu beschichten und ein spezieller Mechanismus [2] muss verwendet werden.

Dieser Mechanismus hat ein Fassungsvermögen von wenigen ml und kann für eine Machbarkeitsstudie des Wasserstoffspeichersystems verwendet werden. Für eine industrielle Verwendung dieser Beschichtungsmethode muss das Fassungsvermögen des Mechanismus [3] vergrößert werden. Es muss natürlich auch leicht möglich sein, Schichtdicke und -eigenschaften zu charakterisieren, dazu werden in [4] mehrere Möglichkeiten vorgestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands welche auf planen Schichten [5] zu beobachten ist, auf beschichtetem Pulver zu untersuchen. Zur Messung der Leitfähigkeit von Pulvern gibt es bereits geeignete Möglichkeiten in Form einer Zwei-Punkt-Messung [6, 7] oder die Bauweise der Vier-Punkt-Messung [8–10]. Dass der Widerstand des Pulvers von vielen Faktoren, wie Größe, Form, Verteilung und dem Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln, abhängig ist, ist intuitiv klar. Es sollen alle in die Leitfähigkeit einfließenden Größen ermittelt, und ihr Einfluss quantifiziert werden. Diese Einflüsse sollen über systematische Messungen untersucht, erklärt und interpretiert werden.

2. Physikalische Grundlagen

Das Messen der Leitfähigkeit von Granulaten ist ein komplexer Prozess. In diesem Kapitel wird versucht, die wichtigsten Teilprozesse kurz zu erläutern. Angefangen von der Beschichtung des Granulates mit einer leitfähigen Schicht, über die Kontakt- und Perkolationsprozesse unter Krafteinwirkung, bis hin zu der sich auf der leitfähigen Schicht bildenden Oxidschicht.

2.1. Sputtern

Oberflächen können durch verschiedenste Verfahren beschichtet werden. Der Begriff Sputtern [11] beschreibt ein Kathodenzerstäubungsverfahren, welches zu den PVD-Verfahren (engl: physical vapour deposition) zählt. Dabei treffen energiereiche Ionen (meinst Argon) auf der Targetoberfläche (Beschichtungsmaterial) auf und es kommt zur Emission von Atomen, Atomclustern oder Molekülen. Neben diesen Emissionen kommt es noch zu anderen Wechselwirkungen, welche in Abbildung 2.1 zu sehen sind.

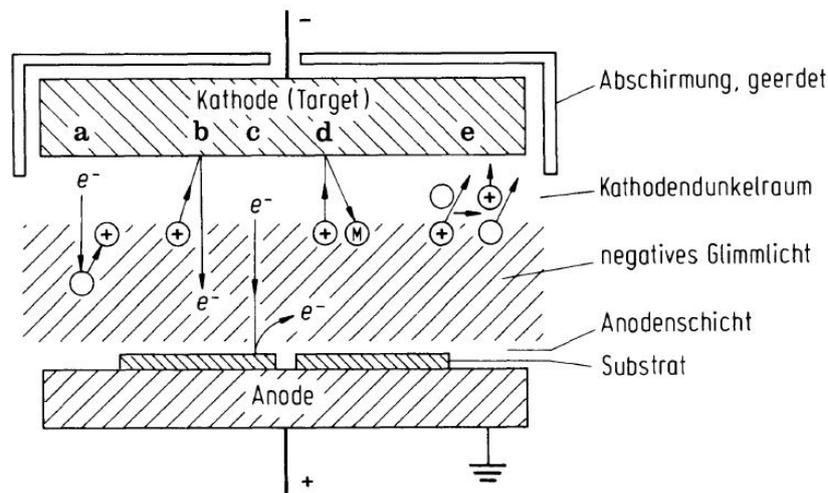


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung von Sputter-Prozessen in Planargeometrie [11].
a) Ionisation, b) Elektronenemission vom Target, c) Elektronen von der Anode, d) Neutralteilchenemission vom Target, e) Umladung

Das zerstäubte Material kondensiert anschließend am Substrat (zu beschichtendes Material). Damit dies möglich wird, muss der Sputter-Prozess in einer Hochvakuumkammer (0,1 Pa bis 10^{-5} Pa) stattfinden. Eine einfache Methode Ionen zu erzeugen und diese in Richtung des

Targets (Kathode) zu beschleunigen ist das Zünden und Aufrechterhalten einer Glimmentladung zwischen Target und Substrat (Anode).

Der größte Vorteil des Sputter-Prozesses ist seine universelle Anwendbarkeit. Dieser ergibt sich dadurch, dass das Material durch Impulsübertrag in die Gasphase übergeht, und nicht thermisch, wie beim Aufdampfen. Somit kann nahezu jedes Material zerstäubt werden. Metalle mit Gleichstromentladungen und nichtleitende Substanzen mit Hochfrequenz- oder gepulsten Entladungen.

Die Sputterausbeute Y (Sputteryield) bezeichnet die mittlere Zahl der Targetatome, welche beim Auftreffen eines Ions emittiert werden. Diese Größe ist ausschlaggebend für die Beschichtungsrate und somit für die Beschichtungsdauer, um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen. Die Sputterausbeute hängt ab von

- Targetmaterial
- Energie und Art der Ionen
- Einfallswinkel der Ionen.

Beim Verlassen des Targets weisen die zerstäubten Teilchen eine relativ hohe Energie (10 bis 40 eV) auf (zum Vergleich: Verdampfungs-Prozess 0,2 bis 0,5 eV). Der Teilchenstrom besteht hauptsächlich aus ungeladenen Teilchen (<1 % wird ionisiert).

2.1.1. Magnetron-Sputtern

Bei einem Magnetron-Sputtersystem wird zusätzlich zum elektrischen Feld \vec{E} ein transversales Magnetfeld \vec{B} erzeugt. Über der Kathode entsteht eine Elektronenfaller. In diesem Gebiet bilden die Elektronen infolge der $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift einen geschlossenen Ringstrom. Da die Elektronen länger vor der Kathode verbleiben, können mehr Arbeitgasatome ionisiert werden. Es wird eine hohe Depositionsrate bei gleichzeitig geringem Arbeitsgasdruck (bis unter 0,1 Pa) und Substraterwärmung erreicht.

2.1.2. Beschichten granularer Medien

Die geradlinige Natur der Teilchentrajektorien des Sputter-Prozesses aufgrund der relativ hohen mittleren freien Weglänge macht es einfach plane Substrate zu beschichten. Sollen jedoch granulare Medien gleichmäßig beschichtet werden [2], dann muss die gesamte Oberfläche jedes Partikels dem Teilchenstrahl ausgesetzt sein. Diese Anforderung macht es immer noch schwierig pulverförmige Substrate, Granulate und Partikel mit einem Durchmesser vom 2 - 600 μm mit dem Sputterverfahren zu beschichten. Erst ein Mischmechanismus ermöglicht das Beschichten von Pulvern. Allerdings verkeilen sich kleine und unterschiedlich geformte Partikel während des Mischvorgangs. Im Vakuum tendieren die Partikel durch die Abwesenheit einer Separationsschicht (z.B.: Luft, Wasserfilm), zum Agglomerieren. Diese Probleme können mit einem Erschütterungsmechanismus, im einfachsten Fall durch Erdanziehung, gelöst werden.

Abbildung 2.2 zeigt ein Schema (a) und eine 3D Darstellung (b) einer Beschichtungsgeometrie für granulare Medien. Der Beschichtungsbehälter (im Weiteren auch als Schale bezeichnet) befindet sich unter dem Target in einer größeren, rotierenden Aufnahmeplatte, welche um den Winkel α gekippt ist. Wird α geändert, ändert sich der Abstand vom Target zur Schale und die Stärke der Erschütterung.

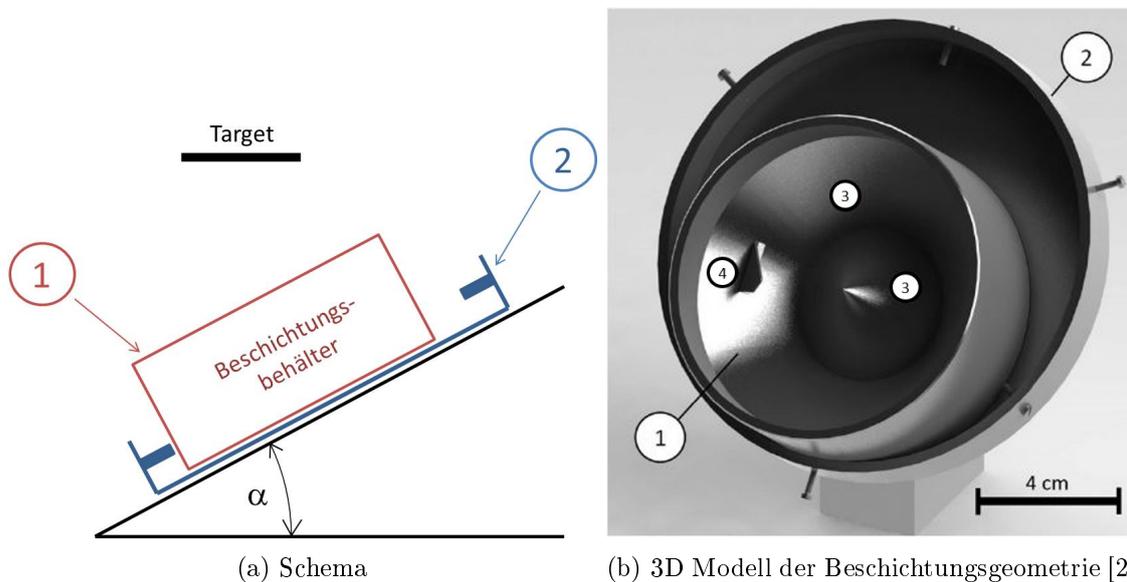


Abbildung 2.2.: Darstellung einer Pulverbeschichtungsgeometrie: ein Beschichtungsbehälter (1) mit abgeprägten Wänden (3) mit Finne (4); eine rotierende Erschütterungsplatte (2) welche den Behälter periodisch über die in der Wand befestigten Bolzen hebt

Der Erschütterungsmechanismus besteht aus einer Aufnahmeplatte mit einem Rand, an dem die Schale entlangrollen kann. In dieser Wand sind Bolzen befestigt, welche zum Zentrum der Platte zeigen. Befindet sich die Schale in der Aufnahmeplatte (siehe Abbildung 2.3, A) und beginnt sich diese zu drehen, dann hebt ein Bolzen die Schale (B) bis der Massenmittelpunkt der Beschichtungsschale nicht mehr vom Bolzen unterstützt ist (C) und die Schale gleitet auf der Platte nach unten (D). Wenn die Schale an der Wand der Platte gestoppt wird (E), wird ein zusätzlicher Impuls erzeugt, welcher eventuell vorhandene Partikelcluster aufbricht. Dieser Vorgang ermöglicht ein gleichmäßiges Beschichten von unterschiedlichsten Pulvern.

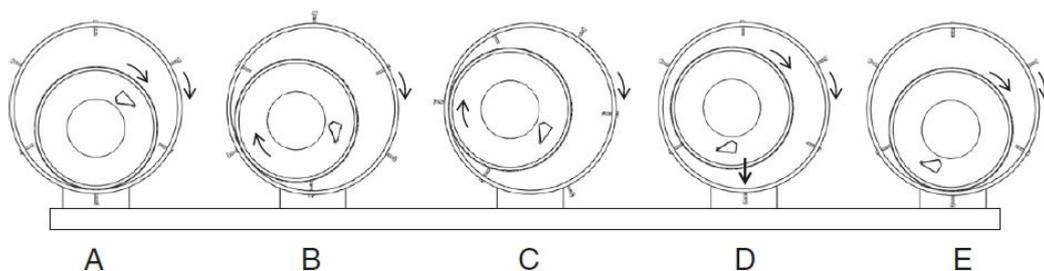


Abbildung 2.3.: Bewegungsablauf des Beschichtungsbehälters [2].

2.1.3. Schichtdickenbestimmung auf granularen Medien

Die Schichtdicke auf Granulaten [4] kann durch verschiedene Methoden berechnet beziehungsweise gemessen werden. Hier werden kurz zwei mögliche Methoden erklärt.

2.1.3.1. Durch die Rate

Im Allgemeinen ist die Beschichtungsrate R_{plan} auf planen Substraten das Verhältnis von der abgeschiedenen Schichtdicke x zu der dafür benötigten Zeit t . Diese kann in einem Experiment einfach bestimmt werden.

$$R_{plan} = \frac{x}{t} \quad (2.1)$$

Betrachtet man Partikel, dann wird das Oberflächen zu Volumen Verhältnis größer, je kleiner die Partikel werden. Dieser Umstand resultiert in langen Beschichtungszeiten für die totale Oberfläche A_{tot} des gesamten Granulats. Nimmt man einen möglichen Durchmesser der Partikel von 150 μm bis 10 μm an, so ergibt sich die totale Fläche für einen Liter Granulat zu 24 m^2 bis 360 m^2 . Diese ist relativ groß im Vergleich zur tatsächlichen, dem Teilchenstrahl ausgesetzten, Fläche A_{expo} . Dadurch limitiert sich die effektive Sputterrate R_e auf einem Partikel zu

$$R_e = \frac{x A_{tot}}{t A_{expo}}. \quad (2.2)$$

Generell ist A_{expo} von der Beschichtungsgeometrie abhängig, speziell von der Größe des Beschichtungsbehälters, dem Rieserverhalten des Granulates und der Verteilung des Teilchenstrahls.

Die gesamte Fläche A_{tot} setzt sich aus der Fläche eines einzelnen Partikels mal der Anzahl N aller Partikel zusammen. Über die Packungsdichte f_p (siehe auch Abschnitt 2.7) kann die Partikelanzahl N umgeformt werden und A_{tot} ergibt sich zu

$$A_{tot} = N A_{Partikel} = \frac{f_p V_{Substrat}}{V_{Partikel}} A_{Partikel}. \quad (2.3)$$

$V_{Substrat}$ bezeichnet in diesem Zusammenhang das gesamte zu beschichtende Volumen an Partikeln und $V_{Partikel}$ ist das Volumen eines einzelnen Partikels. Gleichung 2.3 kann noch um einen Faktor f_s , den sogenannten Formfaktor [12] erweitert werden. Der Formfaktor f_s ist der Kehrwert der Sphärizität. Diese gibt das Verhältnis der Oberfläche einer Kugel zur Oberfläche eines beliebig geformten Körpers, bei gleichem Volumen, an. Reduziert man Gleichung 2.3 noch auf den mittleren Radius r_m der Partikel, (näher erklärt in Abschnitt 3.1) dann ergibt sich die gesamte Fläche zu

$$A_{tot} = \frac{3 f_p V_{Substrat} f_s}{r_m}. \quad (2.4)$$

Kombiniert man die beiden Gleichungen 2.2 und 2.4, ergibt sich Gleichung 2.5, in der entweder die notwendige Zeit t oder die Schichtdicke d berechnet werden kann.

$$d = \frac{r_m R_e t A_{expo}}{3 V_{Substrat} f_p f_s} \quad (2.5)$$

Diese Methode wird eher als Vorhersage, nicht aber als exakte Bestimmung der Schichtdicke verwendet.

2.1.3.2. Durch Bestimmung der Massenzunahme

Eine einfache Methode die Schichtdicke d zu bestimmen ist das Messen der Massenzunahme $m_{Schicht}$ durch die Schicht auf dem Granulat. Die Masse der Schicht kann durch Messen des Gewichts der vollen und leeren Schale vor und nach dem Beschichten bestimmt werden.

$$m_{Schicht} = m_{voll,nach} - m_{voll,vor} - (m_{leer,nach} - m_{leer,vor}) \quad (2.6)$$

Geht man von einem mittleren Radius des Granulates r_m aus und verteilt die Schicht gleichmäßig auf den einzelnen Partikeln kann die mittlere Schichtdicke d mit Gleichung 2.7 [4] bestimmt werden.

$$d = r_m \left[\sqrt[3]{\left(\frac{m_{Schicht}}{\rho_{Schicht} f_{Pf_s} V_{Substrat}} \right) + 1} - 1 \right] \quad (2.7)$$

Das Volumen an Granulat welches beschichtete wird, wird $V_{Substrat}$ genannt und die Dichte des Beschichtungsmaterials, $\rho_{Schicht}$, muss ebenfalls bekannt sein.

2.2. Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand ist ein Maß dafür, welche elektrische Spannung notwendig ist, um eine bestimmte elektrische Stromstärke zu erreichen.

Die frei beweglichen Ladungsträger [13] in einem Leiter bewegen sich auch ohne äußeres elektrisches Feld \vec{E} , dabei stoßen diese mit den Atomen bzw. Molekülen des Leiters zusammen. Durch diese statistische Verteilung der Geschwindigkeiten in alle Richtungen ist der Mittelwert der Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, ohne äußeres Feld, gleich null.

Stehen die Ladungsträger mit Ladung q und Masse m unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes \vec{E} so erfahren diese eine zusätzliche Kraft $\vec{F} = q\vec{E}$, welche eine Beschleunigung $\vec{a} = \vec{F}/m$ hervorruft. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen erhalten sie eine zusätzliche Geschwindigkeit v_D , die sogenannte Driftgeschwindigkeit. Sie führt zu einem effektivem Ladungstransport mit der Stromdichte

$$\vec{j} = \frac{nq^2\tau_s}{m}\vec{E} = \sigma_{el}\vec{E}. \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet n die Ladungsträgerkonzentration und τ_s ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Die rein vom Material abhängige Proportionalitätskonstante σ_{el} zwischen der elektrischen Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} wird als elektrische Leitfähigkeit definiert. Gleichung 2.8 wird im Allgemeinen als *Ohmsches Gesetz* bezeichnet.

Die elektrische Leitfähigkeit kann nicht direkt gemessen werden. Sie wird aus der Messung

des elektrischen Widerstandes R (Einheit: Ω) errechnet. Der elektrische Widerstand R ist eine Größe, welche von der Geometrie und der elektrischen Leitfähigkeit des Leiters abhängig ist.

$$R = \frac{1}{\sigma_{el}} \cdot \frac{l}{A} = \rho_{el} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.9)$$

l entspricht der Länge und A der Querschnittsfläche des Leiters. Die materialspezifische Größe ρ_{el} ist der spezifische Widerstand des Leiters und errechnet sich als Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} .

Durch das Einteilen verschiedener Materialien hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit kann man zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren unterscheiden. Dies kann durch das Bändermodell, in Abbildung 2.4 illustriert, erklärt werden.

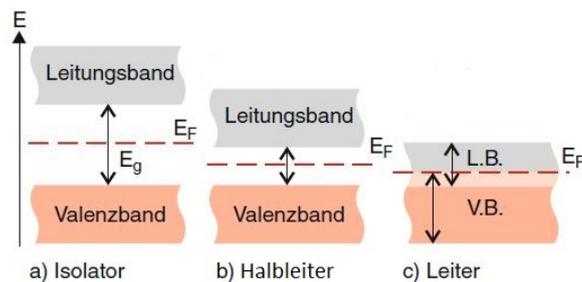


Abbildung 2.4.: Einfache Darstellung des Bändermodells [14].

Bei Leitern überschneiden sich das voll besetzte Valenzband und das nicht besetzte Leitungsband und es stehen immer Ladungsträger für den Stromtransport zur Verfügung. Im Fall eines Halbleiters ist eine Bandlücke vorhanden, diese ist aber so klein das sie durch Energiezufuhr überwunden werden kann. Das führt zu einer starken Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Für Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass auch bei größerer Energiezufuhr das Leitungsband nicht besetzt werden kann.

2.3. Kontakt und Kontaktwiderstand

Der Term elektrischer Kontakt bezeichnet eine Verbindung zur Leitung von elektrischem Strom. Der dabei auftretende Widerstand im Bereich dieser Verbindung wird als Kontaktwiderstand [15] bezeichnet. Je kleiner der Widerstand, umso besser ist der Kontakt. Um eine Leitfähigkeitsmessung an Pulver durchzuführen muss dieser Kontakt erst durch Krafteinwirkung erzeugt werden, somit wird der dabei auftretende Kontaktwiderstand stark von der einwirkenden Kraft abhängig sein.

Ist ein Kontakt nominell flach, so ist er mikroskopisch betrachtet immer noch rau, wie Abbildung 2.5 zeigt. Die sogenannte scheinbare Kontaktfläche A_a (engl. apparent) ist die makroskopische Fläche, mit der sich die Kontaktpartner berühren. Die mikroskopischen Berührungspunkte sind Unebenheiten und diese werden als tragende Kontaktfläche A_b (engl. load-bearing) bezeichnet. Die tragende Kontaktfläche wird größer, sobald die einwirkende Kontakt-

kraft erhöht wird und es entstehen weitere Berührungspunkte. Die tragende Fläche ist bereits um Größenordnungen kleiner als die scheinbare Kontaktfläche. Der Teil der tragenden Fläche, welcher leitfähig ist, wird als leitende Kontaktfläche (a-spot) bezeichnet (vgl. Abbildung 2.5a).

Der Stromfluss wird auf die a-spots eingengt, wie in Abbildung 2.5b dargestellt. Zusätzlich neigen die meisten Materialien zur chemischen Reaktion mit der Atmosphäre und es entsteht eine meist schlecht leitende bzw. isolierende Oxidschicht. Bei geringer einwirkender Kontaktkraft stehen nur die Oxidschichten in Kontakt und der Stromfluss kann nur durch den quantenmechanischen Tunneleffekt erfolgen. Erst wenn die Kraft erhöht wird und die Oxidschichten durchbrochen werden, können die darunterliegenden Materialien in Kontakt treten. Somit ist es nicht verwunderlich, wenn der Kontaktwiderstand stark von der einwirkenden Kontaktkraft abhängig ist.

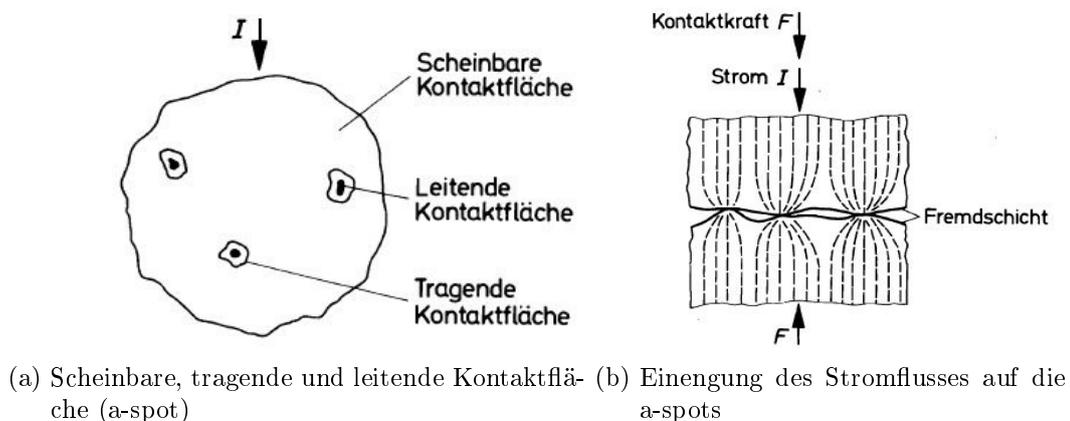


Abbildung 2.5.: Darstellung eines Kontakts [15].

Eine ausführliche Diskussion über das Thema elektrischer Kontakt findet sich in [16], neuere Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind in [17] zu finden. In der rigorosen Fortsetzung der früheren Erkenntnisse von SLADE [17], werden Fakten, Zusammenhänge und die gewonnenen Einsichten zusammengefasst, die den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würden. Im Weiteren sollen die wichtigen Inhalte herausgearbeitet werden.

Der Kontaktwiderstand [16] setzt sich aus dem Engewiderstand R_c (engl. constriction) und dem Fremd- oder Oxidschichtwiderstand R_f zusammen.

Der Engewiderstand entsteht durch die Einengung des Stromflusses auf die a-spots. Nimmt man diese a-spots als rund, mit dem Radius a an, um deren Widerstand R_c zu berechnen, so ergibt sich dieser zu

$$R_c = \frac{\rho_{el}}{2a}. \quad (2.10)$$

Im Fall zweier unterschiedlicher Materialien mit den spezifischen Widerständen $\rho_{el,1}$ und $\rho_{el,2}$ folgt

$$R_c = \frac{\rho_{el,1} + \rho_{el,2}}{4a}. \quad (2.11)$$

Dabei ist darauf zu achten, dass die Gleichungen 2.10 und 2.11 ausschließlich für kreisfö-

mige a-spots gelten. Durch Erweitern um einen Formfaktor können auch allgemeine a-spot-Geometrien berechnet werden.

Wie zuvor erwähnt, steigt die Anzahl an a-spots mit der einwirkenden Kontaktkraft und diese können zu sogenannten Clustern zusammengefasst werden. Die Position der Cluster ist von der makroskopischen Welligkeit abhängig. Befinden sich in einem Cluster, welchem man einen Radius α (der sogenannte Holm Radius) zuweisen kann, n a-spots, so kann man den Kontaktwiderstand ausdrücken als

$$R_c = \rho_{el} \left(\frac{1}{2na} + \frac{1}{2\alpha} \right). \quad (2.12)$$

Dabei ist zu beachten, dass mit a in diesem Fall der mittlere a-spot Radius gemeint ist. Nimmt man für a-spots plastische Verformung an, so steht die tragende Kontaktfläche A_b , über Gleichung 2.13, mit der Härte H des weicheren Materials in Verbindung.

$$F = A_b H \quad (2.13)$$

Bei einer hinreichend großen Anzahl n an a-spots, verteilt im Holm Radius α , reduziert sich Gleichung 2.12 zu

$$R_c = \frac{\rho_{el}}{2\alpha}. \quad (2.14)$$

Unter der Abwesenheit einer Fremd- oder Isolationsschicht kann man die elektrische Kontaktfläche A_b durch die mechanische Kontaktfläche A_m in 2.13 ersetzen. Mit $A_b = \eta\pi\alpha^2$ ergibt sich ein Kontaktwiderstand von

$$R_c = \left(\frac{\rho_{el}^2 \eta \pi H}{4F} \right)^{1/2}. \quad (2.15)$$

Der Koeffizient η stellt die Reinheit der Oberfläche dar und muss empirisch ermittelt werden. Für metallische Oberflächen gilt $\eta \approx 1$, da diese als reine Oberflächen gelten. Die Reduktion des Kontaktwiderstands, mit sich erhöhender Kraft, lässt sich über einige anschauliche Faktoren erklären. Die wichtigsten sind:

- Erhöhung der Zahl an Kontaktstellen beim Zusammenpressen der nominell flachen Kontakte
- Ein permanentes Flachpressen der Unebenheiten und die damit verbundene Verkleinerung des Engwiderstands eines a-spots
- Kaltverformung der deformierten Kontaktunebenheiten.

Allerdings wirkt der letzte Punkt dem Flachpressen entgegen und reduziert somit die Rate, mit der weitere Kontaktstellen erzeugt werden.

Befindet sich eine schlecht leitende oder isolierende Fremdschicht der Dicke d_f auf einem gut leitenden Substrat, so wird elektrische Leitung nur möglich, wenn die Fremdschicht mechanisch

oder elektrisch zerstört wird. Betrachtet man den Fluss durch die isolierende Schicht, so ändert die räumliche Trennung die Verteilung des elektrischen Flusses durch die Kontaktstelle. In diesem Fall wird der Kontaktwiderstand rein durch die sich berührenden Fremdschichten bestimmt. Näherungsweise ergibt sich für den Fremdschichtwiderstand

$$R_f = \frac{\rho_{el,f} d_f}{\pi a^2} = \frac{\rho_{el,f} d_f}{A_f}. \quad (2.16)$$

Der Strom fließt durch die Fremdschicht mit der entsprechenden Fläche von πa^2 , der Dicke d_f und der spezifischen Leitfähigkeit $\rho_{el,f}$. Nimmt man an, dass die Kontaktfläche A_f durch mechanische Kontaktfläche A_b ersetzt werden kann, dann folgt

$$R_f = \frac{\rho_{el,f} d_f H}{F}. \quad (2.17)$$

2.4. Hertzsche Pressung

Ein Spezialfall des allgemeinen Kontaktproblems ist das Hertzsche Kontaktproblem, bei dem der Kontakt zweier elastischer Kugeln betrachtet wird. Durch diese Betrachtung kann die Kontaktfläche für beschichtetes Pulver berechnet werden, die Größe dieser Fläche ist indirekt proportional zum Kontaktwiderstand des Pulvers.

Ausgehend vom allgemeinen Kontaktproblem, bei dem der Kontakt zwischen einer elastischen Kugel mit dem Radius R und einem elastischen Halbraum betrachtet wird, kann der Kontakt zwischen zwei elastischen Kugeln (vgl. Abbildung 2.6) hergeleitet werden. Wir betrachten hier nur den Fall zweier gleich großer Kugeln ($R_1 = R_2$) aus demselben Material (Elastizitätsmodul $E_1 = E_2$, Querkontraktionszahl $\nu_1 = \nu_2$). Im Folgenden werden nur Ergebnisse präsentiert, für Herleitungen siehe [18].

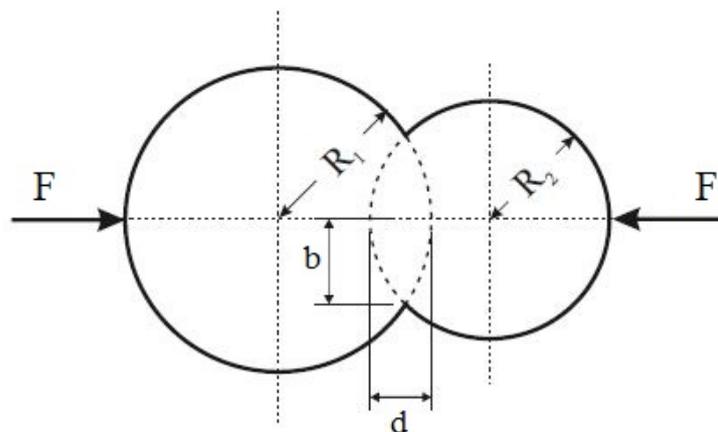


Abbildung 2.6.: Kontakt zweier elastischer Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 , der Eindringtiefe d , dem Kontaktradius b und der Kraft F .

Für zwei elastische Kugeln mit den Durchmessern R_1 und R_2 ergibt sich

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R}. \quad (2.18)$$

Mit gleichen Elastizitätsmodulen E und Poissonzahlen ν ergibt sich eine erforderliche Kraft F von

$$F = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{E}{1-\nu^2} R^{1/2} d^{3/2} \quad (2.19)$$

um die Eindringtiefe d zu erreichen (siehe Abbildung 2.6).

Daraus lässt sich die Eindringtiefe d

$$d = \left(\frac{3}{\sqrt{2}} \frac{1-\nu^2}{E} \frac{F}{R^{1/2}} \right)^{2/3} \quad (2.20)$$

und der Kontaktradius b ermitteln,

$$b = \sqrt{R^* d} = \left(\frac{3}{4} \frac{1-\nu^2}{E} F R \right)^{1/3}. \quad (2.21)$$

2.5. Druckverteilung in der Pulversäule

Presst man Pulver [19] uniaxial, dann spielt die Reibung zwischen Pulver und Wand eine große Rolle. Die Reibung führt zur Abnahme der Kraft, je tiefer man in das Pulver geht. Bezugnehmend auf die Leitfähigkeitsmessung von Pulvern wird diese Betrachtung für den Vergleich von Messungen verschiedener Füllhöhen relevant.

Um den Effekt der Reibung berechnen zu können, betrachtet man eine zylindrische Pulversäule, auf die eine Kraft F (bzw. Druck $P = F/A$) einwirkt. Abbildung 2.7 zeigt die Pulversäule mit der Höhe H , dem Durchmesser D und Deckfläche A . Durch Betrachten eines infinitesimalen Abschnitts der Dicke dx kann man den Kraftverlauf über die Höhe berechnen.

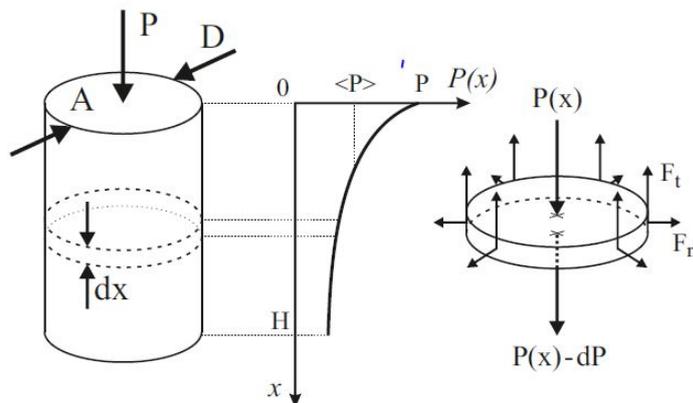


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Abmessungen, der Kräfte und der Kräfteverteilung in der Pulversäule.

Der Druckunterschied zwischen der Ober- und Unterseite des Teilstücks ist dP . Die Reibung ist für die Druckdifferenz verantwortlich und setzt sich aus $F_t = \mu F_n$, Normalkraft F_n mal Reibungskoeffizient μ , zusammen. Damit kann man das Kräftegleichgewicht wie folgt anschreiben:

$$0 = \sum_i F_i = AP(x) - A(P(x) - dP) + \mu F_n. \quad (2.22)$$

Proportional zum einwirkenden Druck kann man die Normalkraft F_n als

$$F_n = kPA_n = kP\pi Ddx \quad (2.23)$$

annehmen. k ist eine Proportionalitätskonstante. Ohne Reibung wäre die Konstante $k = 1$ und das Pulver würde sich wie eine Flüssigkeit verhalten. Beim Festkörper hingegen entspricht die Konstante k der Poissonzahl.

Den Druckunterschied zwischen der Ober- und Unterseite des infinitesimalen Teilstücks kann man durch die Gleichungen (2.22) und (2.23) und der Beziehung $A = D^2\pi/4$ berechnen

$$dP = -\frac{\mu F_n}{A} = -\frac{4\mu k P dx}{D}. \quad (2.24)$$

Durch Integration von (2.24) erhält man

$$P(x) = P \exp\left(-\frac{4\mu k x}{D}\right). \quad (2.25)$$

$P = P(x=0)$ ist der auf die Pulversäule einwirkende Druck.

Will man auf die Kraft zurückrechnen, so lässt sich Gleichung (2.25) leicht durch das Verhältnis $P(x) = F(x)/A$ umschreiben

$$F(x) = F \exp\left(-\frac{4\mu k x}{D}\right). \quad (2.26)$$

Dabei ist $F = F(x=0)$ die auf die Säule einwirkende Kraft.

Durch Einführen von $\Lambda = P(x)/P = F(x)/F$ kann der dimensionslose Ausdruck

$$\Lambda = \exp\left(-\frac{4\mu k x}{D}\right) \quad (2.27)$$

aufgeschrieben werden. Λ wird als relativer Druck oder Kraft bezeichnet.

Durch Integration erhält man den Mittelwert über die gesamte Füllhöhe

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H e^{-\frac{\nu}{D}x} dx = \frac{D}{\nu H} \left(1 - e^{-\frac{\nu}{D}H}\right) \quad (2.28)$$

mit $\nu = 4\mu k$.

2.6. Pulververdichtung

Durch den Ausdruck Pulververdichtung wird die Volumenreduktion eines Pulvers in einem definierten Raum, unter der Anwendung von Kraft, beschrieben. Die Komprimierbarkeit beschreibt also die Fähigkeit von Pulver, sein Volumen zu verkleinern. Dieses Verhalten macht es schwierig einen reproduzierbaren Ausgangszustand/-volumen für Pulver festzulegen. Befindet man sich in einem anderen Ausgangszustand, dann ist es nicht möglich zwei Prozesse zu vergleichen und dann wäre eine reproduzierbare Pulverwiderstandsmessung undenkbar.

Der Pulververdichtungsprozess [20] wird durch eine Abfolge aufeinanderfolgender Stufen beschrieben. Dabei können die einzelnen Stufen nicht scharf getrennt werden, sondern gehen fließend ineinander über. Jede Stufe wird mit einem Kraftbereich identifiziert, in dem ein oder mehrere Prozesse die Komprimierung dominieren.

Ein Vier-Stufen-Modell wird betrachtet, das dafür notwendige sogenannte Heckelprofil ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Beginnend mit der anfänglichen Partikelumordnung, folgt danach die Partikelfragmentierung (bei spröden Partikeln), anschließend die elastische Deformation und schließlich die plastische Deformation der Partikel. Die am häufigsten verwendeten Modelle zur Berechnung stammen von HECKEL und KAWAKITA. Mit ein Grund dafür ist die einfache mathematische Form.

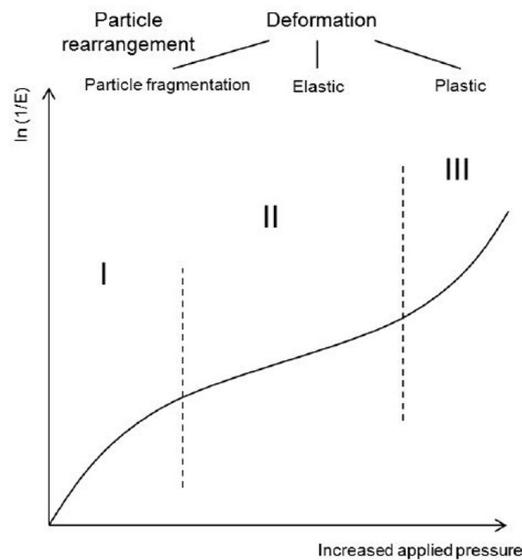


Abbildung 2.8.: Unterteilung des Drucks im Heckel Profil [20]. Die vier Stufen sind die Partikelumordnung welche gleichzeitig mit der ersten Stufe der Deformation, der Partikelfragmentierung, stattfindet, gefolgt von der elastischen und plastischen Deformation der Partikel.

2.6.1. Heckel-Gleichung

Beim Betrachten von einem Pulver, kann der Zusammenhang zwischen der Dichte des Pulvers und der darauf einwirkenden Kraft durch die *Heckel-Gleichung* beschrieben werden.

Die Gleichung basiert auf der Annahme, dass das Komprimieren von Pulvern mit einer chemischen Reaktion erster Ordnung vergleichbar ist. Die Reaktanten sind die Zwischenräume im Pulver und das verpresste Material ist das Produkt der Reaktion. Die Heckel-Gleichung beschreibt nur den Bereich der plastischen Verformung und ist eine empirisch hergeleitete Gleichung.

$$\ln\left(\frac{1}{E}\right) = \ln\left(\frac{1}{1 - \rho_{rel}}\right) = kP + A \quad (2.29)$$

ρ_{rel} entspricht der relativen Dichte (bzw. Porosität $E = 1 - \rho_{rel}$), P dem angewendeten Druck, k und A sind Parameter. Die Konstante A spiegelt den Druck, im Bereich geringer Drücke, wieder. In diesem Druckbereich dominiert die Bewegung der Partikel. Die Konstante k kann verschieden interpretiert werden. Hier wird k als der Kehrwert der dreifachen Fließgrenze angenommen.

Die Heckel-Gleichung gilt nicht für kleine Drücke. Will man diesen Bereich betrachten so kommt die *Shapiro General Compression Equation (GCE)* oder die *Kawakita-Gleichung* in Frage.

2.6.2. Kawakita-Gleichung

Eine weitere Möglichkeit die Pulververdichtung zu betrachten ist es, die Volumsreduktion mit der einwirkenden Kraft zu verknüpfen. Die bekannteste Methode dafür bietet die *Kawakita-Gleichung*.

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{P}{a} \quad (2.30)$$

In Gleichung 2.30 ist C die relative Volumsverkleinerung

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0}, \quad (2.31)$$

mit dem Ausgangsvolumen V_0 und dem Volumen unter Krafteinfluss V . P ist die auf das Pulver einwirkende Kraft, a und b sind Parameter.

Plottet man P/C über P , so sollte eine Gerade entstehen, aus der die Parameter a und b abgeleitet werden können. Es kann gezeigt werden, dass die Konstante a gleich dem Wert der Ausgangsporosität ($1 - \rho_0$) entspricht [21]. Oft ergibt sich aber eine Abweichung zwischen den abgeleiteten und den gemessenen Werten, welche auf die Nichtliniariät der Plots zurückzuführen ist. b hat zwar die Einheit einer reziproken Spannung, kann aber nicht mit den mechanischen Eigenschaften des Pulvers in Einklang gebracht werden.

2.7. Packungsdichte

Füllt man Kugeln oder Objekte anderer Form in Behälter, so kann die Menge an Objekten im gegebenen Volumen über die Packungsdichte f_P ausgedrückt werden. Die Packungsdichte ist also der Parameter mit dem die in Abschnitt 2.6 besprochene Pulververdichtung quantifiziert

werden kann.

Betrachtet man gleich große Kugeln und ordnet diese hexagonal dichtest gepackt oder kubisch-flächenzentriert an, dann entspricht die Packungsdichte $\sqrt{2}\pi/6 = 0,7405$. Abbildung 2.9 zeigt eine solche hexagonal dichtest gepackte und eine kubisch-flächenzentrierte Struktur.

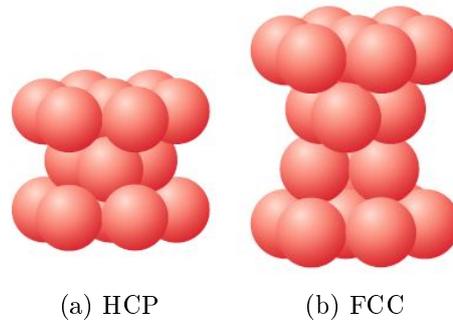


Abbildung 2.9.: Darstellung einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung (HCP) und einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (FCC) [14].

Werden Kugeln zufällig in einen Behälter gefüllt, so wird dieser Zustand als *random loose packed (RLP)* bezeichnet. Verdichtet man die Kugeln, beispielsweise durch Rütteln, auf einen Maximalwert, dann bezeichnet sich dieser Zustand als *random close packed (RCP)*. Diese Werte unterscheiden sich erheblich von dem der geordnet platzierten Kugeln. Im Experiment ergeben sich RLP Packungsdichten von $f_P \approx 0,55$ und RCP Packungsdichten von bis zu $f_P \approx 0,634$ [22]. Der experimentell bestimmte Wert [23] für RCP Dichten stimmt mit dem aus numerischen Simulationen, $f_P \approx 0,64$, überein.

Im Gegensatz zum monodispersen Problem werden in der Literatur oft bidisperse Mischungen, sowohl experimentell [24] als auch numerisch [25, 26], betrachtet. Dabei werden zwei Größen wichtig. Zum Einen der Volumenanteil der größeren Kugeln (oder aber der kleineren) und zum Anderen das Größenverhältnis der Kugeln. Je weiter das Größenverhältnis verringert wird, desto höher wird die Packungsdichte. Durch Optimieren dieser Parameter kann eine experimentell festgestellte Packungsdichte von $f_P \approx 0,84$ erreicht werden. Anschaulich erklärt, füllen die kleineren Kugeln die Leerräume zwischen den Größeren. In der Simulation werden binäre Packungsdichten $f_P = 0,691$ erreicht, diese liegen zwar deutlich unter den experimentell festgestellten, aber über den monodispersen Packungsdichten.

Bei normalverteilten Kugelgrößen ist die Packungsdichte wieder höher als bei einheitlichen Kugeln. Um dies zu erklären, wird das gleiche Argument verwendet wie bei bidispersen Mischungen.

2.8. Perkolationstheorie

Das Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten in ungeordneten Systemen wird mit der Perkolationstheorie [27] beschrieben. Diese Theorie ist in Verbindung mit der Hertzchen

Pressung (Abschnitt 2.4) und der Druckverteilung in der Pulversäule (Abschnitt 2.5) ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Phänomene bei einer Pulverleitfähigkeitsmessung.

Man unterscheidet zwischen der Besetzung der Gitterpunkte (Punktperkolation bzw. site percolation) oder deren Kanten (Kantenperkolation bzw. bond percolation). Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung wird mit p bezeichnet und folglich ist ein Punkt oder eine Kante mit der Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p$ nicht besetzt. Über eine unbesetzte Stelle kann keine Verbindung hergestellt werden. Mit steigender Wahrscheinlichkeit werden die zusammenhängenden Gebiete, die sogenannten Cluster, größer. Abbildung 2.10 zeigt einen Perkolationsprozess. Erstreckt sich ein Cluster über das gesamte Gebiet, wird der zugehörige Wahrscheinlichkeitswert als Perkolationschwelle (percolation threshold) p_c bezeichnet. Beschreibt man beispielsweise Leitfähigkeit mit der Perkolationsstheorie, so wird das System erst ab der Perkolationschwelle leitfähig.

Die Perkolationschwelle eines Systems hängt von der Struktur des Gitters ab. Fixiert man eine Dimension, so sinkt die Perkolationschwelle p_c mit der Erhöhung der Anzahl an nächsten Nachbarn. Bei einem wabenartigen Gitter hat jeder Platz 3 nächste Nachbarn und p_c liegt bei $\approx 0,7$. Im rechteckigen Gitter mit 4 nächsten Nachbarn liegt diese hingegen nur bei $\approx 0,6$.

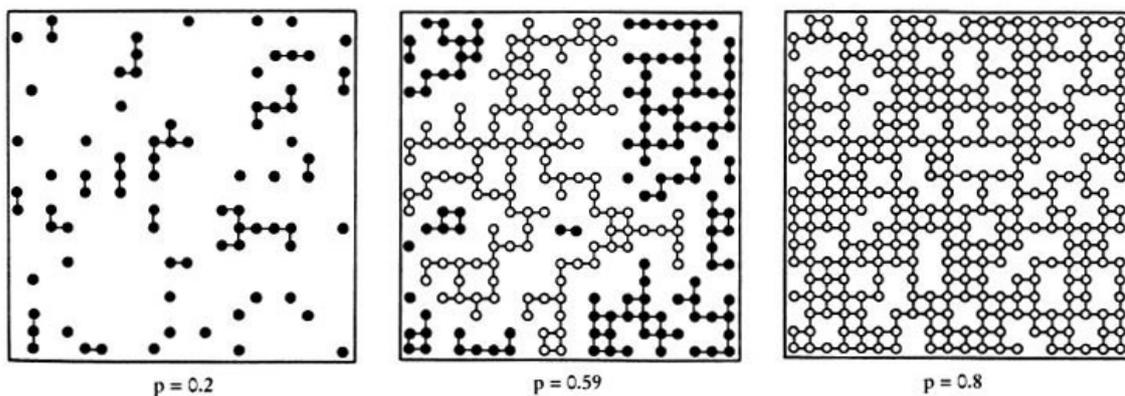


Abbildung 2.10.: Grafik eines quadratischen Gitters [27] mit Besetzungswahrscheinlichkeiten $p < p_c$, $p = p_c$ und $p > p_c$. Die ausgefüllten Punkte zeigen Cluster einer endlichen Größe an, Ringe zeigen unendlich ausgedehnte Cluster.

Als ein anschauliches Beispiel für die Perkolationsstheorie kann die Leitfähigkeit heran gezogen werden. Ein System mit $p < p_c$ stellt einen Isolator dar. Die ausgebildeten Cluster reichen nicht von der einen zur anderen Seite des Systems und beim Anlegen einer Spannung kann kein Strom fließen. Der Schwellwert p_c gibt den Punkt an, ab dem das System von einem isolierenden in einen leitenden Zustand übergeht. Über der Perkolationschwelle ergibt sich der Wert der Leitfähigkeit zu

$$\sigma_{dc} = \sigma_0(p - p_c)^\mu. \quad (2.32)$$

Der Wert der kritischen Perkolationschwelle p_c und der Wert des sogenannten kritischen Exponenten μ müssen an das jeweilige Problem angepasst werden. Der kritische Exponent ist unabhängig

von der inneren Struktur des Problems, allerdings ist dieser abhängig von der Dimension des Systems. Für ein diskretes, nicht-kontinuierliches System mit $d = 3$ gilt $\mu = 2$ und für kontinuierliche Perkolation entspricht $\mu = 2,38$ [28].

2.9. Widerstandsnetzwerke

Als Widerstandsnetzwerk wird im Allgemeinen eine Zusammenschaltung von Widerständen, in Serien- und Parallelschaltung, bezeichnet. Bei der Leitfähigkeitsmessung von Pulvern kann das Ausbilden dieser Widerstandsnetzwerke mit der Perkolationstheorie (Abschnitt 2.8) beschrieben werden und danach können die durchkontaktierten Teilchen durch ein Widerstandsnetzwerk beschrieben werden.

Der Gesamtwiderstand in Serie geschalteter Widerstände ist die Summe der einzelnen Widerstände. Bei parallel verbundenen Widerständen werden deren Kehrwerte, also die Leitfähigkeiten, addiert. Die Lösungen für beliebige lineare Netzwerke sind wohlbekannt und werden *Kirchhofsche Gesetze* genannt. Allerdings wächst die Zahl dieser Gleichungen mit der Komplexität des Systems.

Vielfach wird in der Literatur die Lösung endlich und unendlich großer Widerstandsnetzwerke, in zwei und drei Dimensionen, behandelt. Der gängige Weg, welcher zur Lösung dieser führt, ist die Berechnung durch iterative, numerische Verfahren [29,30]. Ein einfacher Spezialfall ist das kubisch primitive Gitter. Die Widerstände R_0 befinden sich an den Kanten dieses Gitters. Wir betrachten den Grenzwert des unendlich großen Gitters. In diesem Grenzfall lässt sich zeigen, dass der Widerstand zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten für steigenden Abstand schnell gegen $R = 0,50546 \cdot R_0$ [30] konvergiert. Das heißt, für genügend große Abstände gilt

$$R \approx \frac{1}{2} R_0 \quad (2.33)$$

2.10. Oxidation

Metalle zeigen ein großes Bestreben sich mit Sauerstoff zu verbinden, dieser Vorgang wird Oxidation genannt. Bei dieser Reaktion bildet sich auf der Oberfläche eine meist schlecht leitende oder elektrisch isolierende Schicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben werden an Atmosphäre gelagert und es bildet sich eine Oxidschicht auf den abgeschiedenen Schichten. Bei der Leitfähigkeitsmessung muss diese erst durch aufbringen einer Kraft durchbrochen werden damit ein Kontakt hergestellt wird, wie in Abschnitt 2.3 für einen allgemeinen Kontakt erklärt wurde.

Unter dem Begriff *low-temperature oxidation (LTO)* versteht man das Ausbilden von Oxidschichten, bei oder nahe der Raumtemperatur von 25 °C. Dieser Prozess startet, wenn Sauerstoff auf eine reine Metalloberfläche trifft und stoppt, sobald eine limitierende Oxidschichtdicke erreicht ist. Diese limitierende Dicke resultiert aus dem Fakt, dass bei Oxidation einer der beiden Konstituenten sich durch die Schicht bewegen muss. Bei hohen Temperaturen sind diese

Prozesse gut bekannt. Das Anwachsen einer Oxidschichtdicke ist ein logarithmisches Wachstum. In [31] versuchen FEHLER und MOTT die Mechanismen der LTO zu erklären, welche den Rahmen dieser Arbeit aber bei weitem überschreiten würden.

2.10.1. Kupfer

Zur Untersuchung von Kupferoxidschichten gibt es verschiedenste Arbeiten, [32–34] um nur einige zu nennen. Der Oxidationsprozess für LTO wird bei Kupfer in zwei Stufen unterteilt, die Bildung von Cu_2O und CuO . Zu Beginn reagiert Kupfer mit Sauerstoff durch die Bildung einer Cu_2O -Schicht. Nach einigen Tagen verlangsamt sich dieser Prozess. In der Zwischenzeit, zirka 24h nach Reaktionsbeginn, beginnt eine CuO -Schicht zu wachsen. Nach 122 Tagen wurde eine gesamt Oxidschichtdicke von 6 nm [32] erreicht, dies sollte einem Sättigungswert entsprechen. In Abbildung 2.11 ist das zeitliche Wachstum eines Kupferoxids dargestellt, welches mit den Ergebnissen aus allen genannten Arbeiten übereinstimmt.

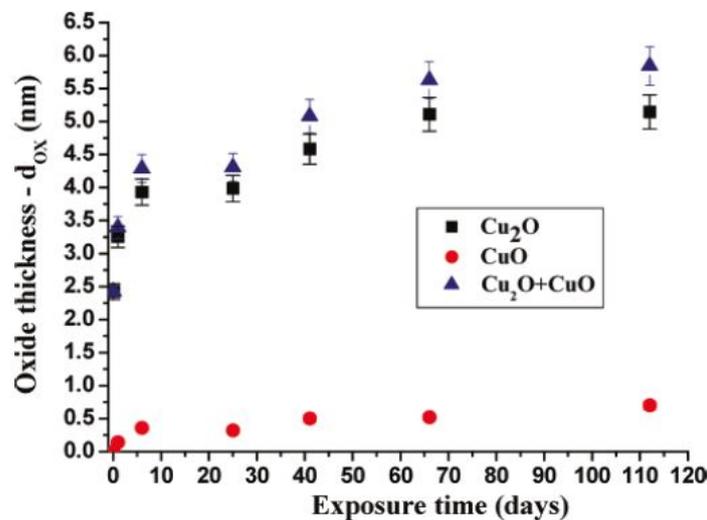


Abbildung 2.11.: Zeitlich abhängiges Schichtwachstum auf einer 400 nm dicken Kupferschicht unter Umgebungsluft. Aus [32].

Die Leitfähigkeit ist durch die Bildung einer Oxidschicht erheblich beeinträchtigt. Während Kupfer ein sehr guter Leiter ist ($\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$), sind Cu_2O und CuO Halbleiter. Der spezifische Widerstand von CuO ist mit $1 - 10 \Omega\text{m}$ wesentlich kleiner als der für Cu_2O mit $4,5 \cdot 10^3 \Omega\text{m}$ für 100°C ($5,45 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ für 20°C) [35]. Durch den großen Anteil an Cu_2O im Oxid (vgl. Abbildung 2.11) ergibt sich ein substantiell höherer Widerstand als bei reinem Kupfer.

2.10.2. Aluminium

Im Gegensatz zu Kupfer findet die Oxidation von Aluminium in einem deutlich kürzeren Zeitraum statt. Eine 2 - 4 nm dicke Al_2O_3 Schicht [36,37] bildet sich bereits wenige Minuten

nach der Anwesenheit von Sauerstoff aus.

Der spezifische Widerstand von purem Aluminium liegt bei $2,65 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, also in der Nähe von Kupfer. Aluminiumoxid hingegen weist einen noch weit höheren spezifischen Widerstand ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^{14} - 10^{16} \Omega\text{m}$ bei $200 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ }^\circ\text{C}$) [35] als Kupferoxid auf.

2.10.3. Silber

Silber oxidiert bei Raumtemperatur [17] nur unter Anwesenheit von Ozon. Unter Atmosphäre bildet sich eine Silbersulfidschicht durch die chemische Reaktion mit freiem Schwefel oder schwefelhaltigen, atmosphärischen Schadstoffen wie Schwefelwasserstoff. Die Wachstumsrate des Sulfids ist nur von der Schwefelkonzentration in der Luft abhängig.

Mit $1,587 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ist der spezifische Widerstand etwas geringer als der von Kupfer. Silbersulfid ist ein Halbleiter mit einem spezifischen Widerstand von $1 - 10 \Omega\text{m}$.

2.10.4. Dichte und Härte der Oxide

Da bei einer Leitfähigkeitsmessung unter Kraffteinfluss die Kugeln zusammengedrückt werden, wird angenommen, dass die Oxidschicht erst aufgebrochen werden muss, bevor diese vollständig kontaktieren. Aus diesem Grund werden in Tabelle 2.1 die Dichten ρ und die Elastizitätsmodule E der verwendeten Materialien betrachtet.

Vergleicht man das Oxid mit dem reinen Material, dann ist bei Kupfer erkennbar, dass der E-Modul des Oxids deutlich geringer ist als bei allen anderen betrachteten Materialien. Beim Aluminium hingegen tritt das genaue Gegenteil ein, der E-Modul des Oxids ist deutlich höher als der des reinen Aluminiums.

Die Dichten der Materialien werden zur gravimetrischen Schichtdickenbestimmung benötigt, welche in Abschnitt 2.1.3 besprochen wurde.

Material		Dichte ρ	E-Modul E
		g/cm^3	10^9 GPa
Kupfer	Cu	8,92	130
Kupferoxid	Cu_2O	6,07	25
Aluminium	Al	2,70	70
Aluminiumoxid	Al_2O_3	3,94	390
Silber	Ag	10,49	83

Tabelle 2.1.: Dichten ρ und E-Module E der verwendeten Materialien und deren Oxiden, aus [38] und [39].

3. Probenpräparation

Das Vorbereiten der Proben ist einer der wichtigsten Schritte um genaue, konsistente Messungen zu erhalten. Es wird besprochen, in welcher Form und Verteilung das verwendete Pulver vorliegt. Weiters wird die Vorbehandlung des Pulvers vor dem Beschichten und vor dem Messen der Leitfähigkeit kurz erläutert.

3.1. Teilchengrößenverteilung

Bei kugelförmigen Teilchen ist die Größe eindeutig durch den Durchmesser bestimmt. Eine Kugel besitzt die kleinst mögliche Oberfläche A_s bei einem gegebenen Volumen V . Die Oberfläche A von anders geformten Teilchen mit gleichem Volumen ist somit immer größer. Dies kann über die Sphärizität f_s ausgedrückt werden.

$$f_s = \frac{A_s}{A} \quad (3.1)$$

Der Kehrwert der Sphärizität $1/f_s$ wird als Formfaktor bezeichnet. Verschiedene Werte für die Sphärizität können in [12] nachgeschlagen werden. Durch die Kenntnis der Sphärizität kann jedes beliebig geformte Teilchen über einen kugeläquivalenten Durchmesser ausgedrückt werden. Im Folgenden werden nur kugelförmige Objekte betrachtet, somit ist dies nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Eine große Anzahl von Teilchen wird oft als Teilchenschwarm oder Schüttung bezeichnet. Beliebige Schüttungen liegen nicht monodispers vor, sondern die Teilchengröße unterliegt immer einer bestimmten Verteilung. Es gibt allerdings kein allgemein gültiges Verteilungsgesetz. Zwei Parameter sind in allen Verteilungsgesetzen enthalten. Der Teilchen- oder Korngrößenparameter und der Gleichmäßigkeits- oder Streuparameter. Die zwei im Weiteren verwendeten Verteilungen sind die Normalverteilung (Gaußverteilung, N-Verteilung) und die Logarithmische Normalverteilung (LN-Verteilung).

In Abbildung 3.1a ist die um d_{pm} völlig symmetrische N-Verteilung dargestellt. Die mittlere Korngröße d_m ($\equiv d_{pm}$ aus Abbildung 3.1) kann als Korngrößenparameter identifiziert werden, die Standardabweichung σ als Gleichmäßigkeitsparameter. Durch diese beiden Parameter und der Formel der Gaußschen Normalverteilung kann die relative Häufigkeitsverteilung y dargestellt werden.

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(d - d_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.2)$$

3. Probenpräparation

Oft kommt es auch vor, dass das Maximum der relativen Häufigkeit in Richtung der kleinsten Korngrößen verschoben ist. Abbildung 3.1b zeigt eine solche LN-Verteilung. Die LN-Verteilung unterscheidet sich von der N-Verteilung dadurch, dass der Logarithmus der Korngröße $\log d$ normalverteilt ist. Die mittlere Korngröße d_m kann wieder als Korngrößenparameter identifiziert werden. Der Gleichmäßigkeitsparameter hingegen ist die sogenannte logarithmische Standardabweichung σ_{lg} . Die Häufigkeitsverteilung kann analog zu Gleichung 3.2 angeschrieben werden. Es müssen nur die Durchmesser d und d_m durch die logarithmierten Durchmesser $\log d$ und $\log d_m$, und die Standardabweichung σ durch die logarithmische Standardabweichung σ_{lg} ersetzt werden.

Wie in Abbildung 3.1 leicht ersichtlich, ist in der Normalverteilung der häufigste gleich dem mittleren Durchmesser ($d_h = d_m$). Bei der LN-Verteilung hingegen ist der häufigste Durchmesser kleiner als der mittlere, somit überwiegt der Feinkornanteil den Grobkornanteil.

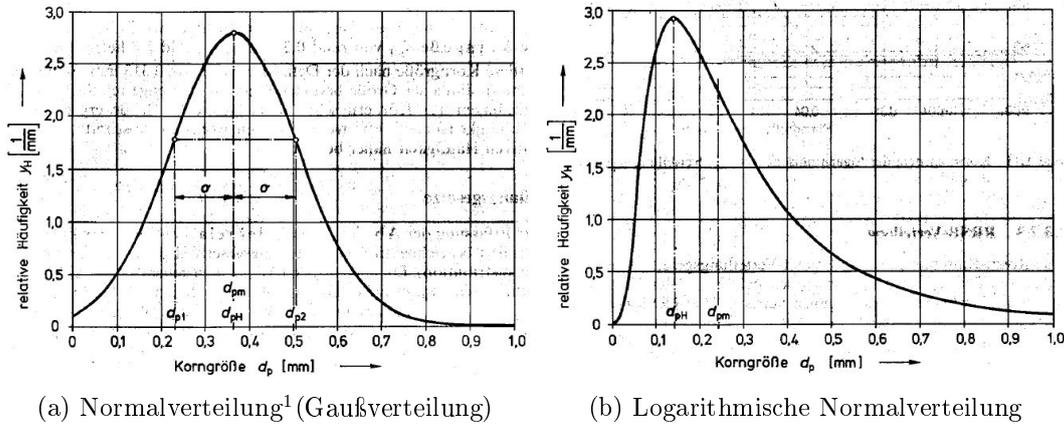


Abbildung 3.1.: Verlauf der relativen Häufigkeit der Korngrößen einer Normalverteilung und Logarithmischen Normalverteilung [12].

Die Berechnung des mittleren Durchmessers erfolgt über das aus der Statistik bekannte arithmetische Mittel.

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (3.3)$$

Im Falle der Beschichtung von Granulaten (vgl. Abschnitt 2.1.2), beschichtet man nur deren Oberfläche und somit ist es naheliegender sich eine mittlere Oberfläche der Einzelpartikel auszurechnen. Mit dieser mittleren Oberfläche kann man auf einen oberflächengewichteten, mittleren Durchmesser $d_{m,A}$ zurückrechnen.

$$d_{m,A} = \sqrt{\frac{\sum_i^n A_n}{\pi n}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n d_i^2 \pi}{\pi n}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n d_i^2}{n}} \quad (3.4)$$

Rein mathematisch gesehen entspricht der oberflächengewichtete Durchmesser einem root

¹Durch die Anpassung der Gauß-Kurve an die realen Messwerte entsteht eine endliche relative Häufigkeit y_H für Korngrößen ≤ 0 . Der durch die Normalverteilung definierte häufigste Durchmesser entspricht in diesem speziellen Beispiel also nicht genau dem realen, berechneten mittleren Durchmesser.

mean square. Analog kann ein volumengewichteter, mittlerer Durchmesser $d_{m,V}$ errechnet werden. Betrachtet man eine Gaußverteilung, so ist $d_h = d_m = d_{m,A} = d_{m,V}$ gegeben. In der LN-Verteilung verhalten sich die gewichteten Durchmesser wie folgt, $d_h < d_m < d_{m,A} < d_{m,V}$.

3.2. Verwendete Substrate

Als Granulat werden Mikrohohlglaskugeln der Firma 3MTM und Mikrovollglaskugeln der Firma SIGMUND LINDNER GMBH verwendet. Die Mikrohohlglaskugeln bestehen aus hochwertigem alkaliarmen Borsilikatglas [40], die Vollglaskugeln hingegen aus Kalknatronglas [41]. Da die Mikrohohlglaskugeln sehr leicht und druckfest sind, finden sie oft Anwendung als Leichtbaufüllstoff. Vollglaskugeln hingegen werden beispielsweise als Mahl- und Dispergierkugeln verwendet.

Hier werden die nicht leitfähigen Kugeln als Trägermaterial für eine leitfähige Schicht genutzt, von welcher anschließend die Leitfähigkeit gemessen wird. Diese spezielle Wahl des Granulates kommt daher, dass SCHMID in seiner Arbeit [42] an der TU Wien diese bereits als hybrides Wasserstoffspeichersystem verwendet hat.

Zur Auswertung der Kugelgrößen wurden Fotos von den Kugeln mit einem Mikroskop (siehe Abschnitt 4.3) aufgenommen und anschließend mit der Software ImageJ [43] ausgewertet. Eine detaillierte Anleitung dazu befindet sich im Anhang A.2.

3.2.1. Mikrohohlglaskugeln S38 und S38HS

Laut Hersteller 3MTM liegt der mittlere Durchmesser der S38 [40] und S38HS [44] Kugeln bei 40 μm und 44 μm , der maximale bei 85 μm . Die beiden Kugelsorten können durch deren isostatische Druckfestigkeit unterschieden werden. Bei einem Testdruck von 28 MPa bleiben 90 % der S38 intakt [45]. Um 10 % der S38HS Kugeln zu zerstören, muss ein Druck von 38,5 MPa angewandt werden. Die höhere Druckfestigkeit resultiert vermutlich aus leichten Modifikationen des Materials oder aus abgeänderten Parametern im Herstellungsverfahren. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden geschnittene Kugelwände vermessen und es konnte eine Wanddicke von 1 μm ermittelt werden [42].

Abbildung 3.2a zeigt einen Ausschnitt einer Mikroskopaufnahme der S38 Mikrohohlglaskugeln. Es ist erkennbar, dass nur wenige große Kugeln vorhanden sind und die meisten Kugeln einen kleineren Durchmesser aufweisen. Ebenfalls befinden sich viele Kugelsplitter und -fragmente im Pulver. Nach der Auswertung der Kugeldurchmesser ergibt sich die in Abbildung 3.2b dargestellte LN-Verteilung. Der mittlere Durchmesser beläuft sich auf 14,21 μm , gewichtet man den Durchmesser nach der Oberfläche beträgt der Kugeldurchmesser 19,04 μm .

Es ist auch zu erwähnen, dass sich auf den Kugeln ein *anti-caking agent* [42] in Form von Kieselsäurepartikeln befindet, dieser soll das Agglomerieren der Kugeln verhindern und ein gutes Rieserverhalten für eine einfache Handhabung garantieren. Dabei fungieren die Kieselsäurepartikel als Abstandhalter zwischen den größeren Mikrohohlglaskugeln. Der daraus

resultierende größere Abstand zwischen den Partikeln reduziert die anziehende *van der Waals Kraft* [46] und erhöht somit die Rieselfähigkeit des Pulvers.

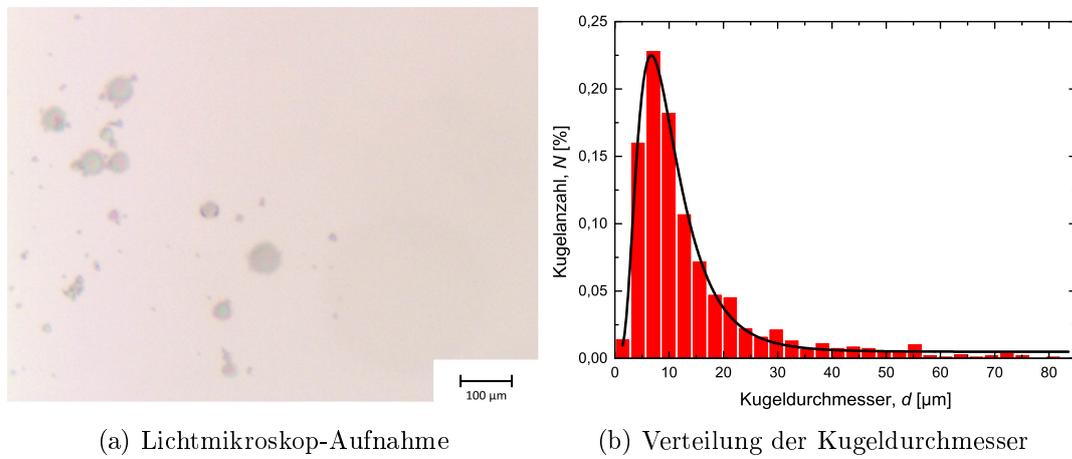
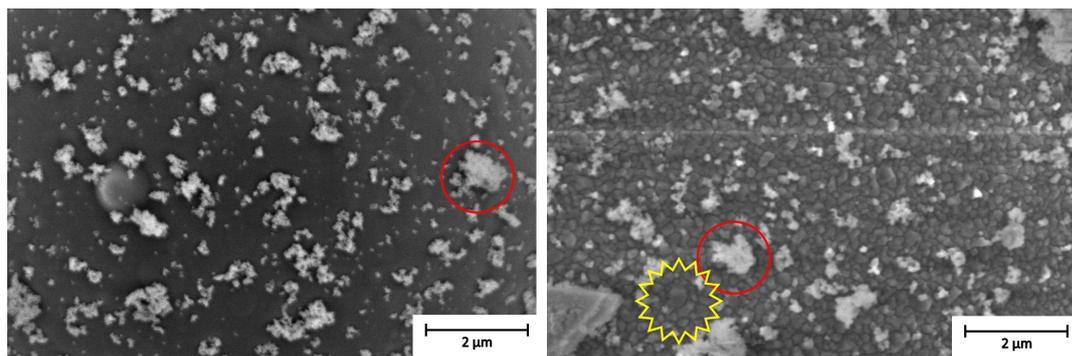
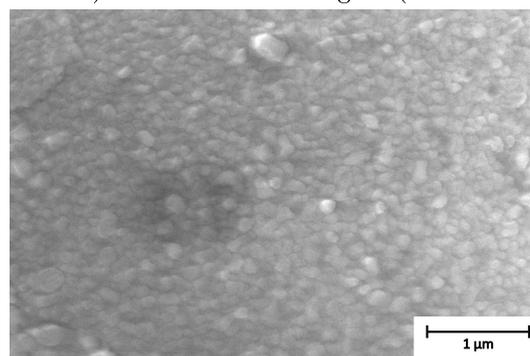


Abbildung 3.2.: Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der S38 und S38HS Mikrohohlglaskugeln.



(a) Unbeschichtete S38HS Kugel mit anti-caking agent (rot markiert). (b) Beschichtete S38HS Kugel mit anti-caking agent (rot markiert).



(c) Beschichtete iM16K-ZF Kugel ohne anti-caking agent.

Abbildung 3.3.: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen eines von (a) un- und (b) beschichteten Mikrohohlglaskugeln mit und (c) ohne anti-caking agent.

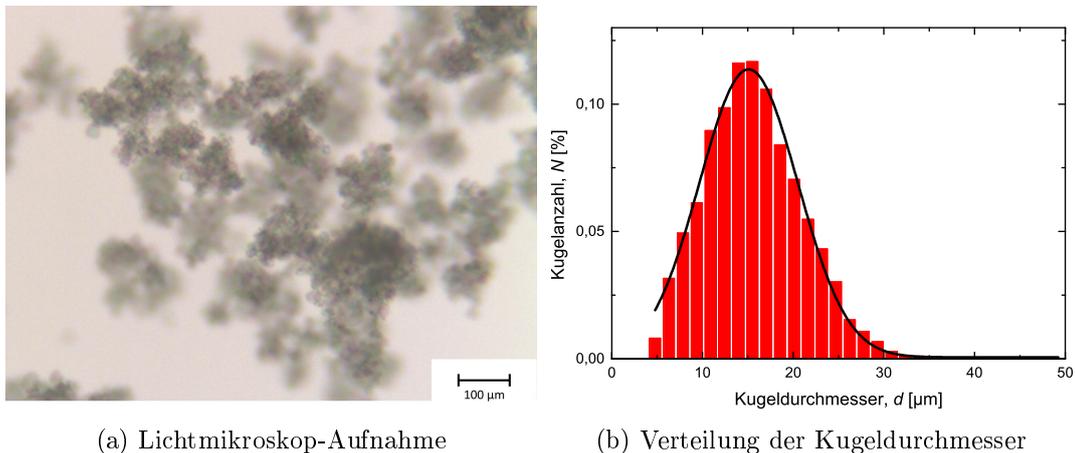
Abbildung 3.3a zeigt eine unbeschichtete S38HS Kugel mit anti-caking agent (mit einem ro-

ten Kreis markiert). Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 3.3b eine mit Aluminium beschichtete Kugel ebenfalls mit anti-caking agent (roter Kreis) und einer klar erkennbaren Schichtstruktur zwischen den anti-caking agent Partikeln (beispielsweise mit gelbem Stern markiert). Abbildung 3.3c zeigt im Gegensatz zu den anderen beiden Bildern eine mit Aluminium beschichtete Kugel ohne anti-caking agent, die körnige Schichtstruktur ist allerdings deutlich zu erkennen.

3.2.2. Mikrohohlglaskugeln iM16K-ZF

Der Hersteller 3MTM gibt für iM16K-ZF Kugeln [47] einen mittleren Durchmesser von 20 μm an. Der maximale Durchmesser liegt bei 37 μm und die Druckfestigkeit mit einem 90 % Anteil an unzerstörten Kugeln liegt bei 110,3 MPa.

In Abbildung 3.4a werden Mikrohohlglaskugeln der Sorte iM16K-ZF gezeigt. Es ist leicht erkennbar, dass die Kugeln zur Clusterbildung neigen, da sich kein anti-caking agent auf diesen befindet. Abbildung 3.4b zeigt die Gaußverteilung der Kugelgrößen. Der bestimmte mittlere Durchmesser liegt bei 15,68 μm , der oberflächengewichtete Durchmesser liegt bei 16,57 μm .



(a) Lichtmikroskop-Aufnahme

(b) Verteilung der Kugeldurchmesser

Abbildung 3.4.: Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der iM16K-ZF Mikrohohlglaskugeln.

3.2.3. Mikrovollglaskugeln Typ-S

Bei den Typ-S Kugeln [41] wird vom Hersteller SIGMUND LINDNER GMBH nur ein Größenintervall von 0 - 110 μm angegeben.

Abbildung 3.5a zeigt die Typ-S Vollglaskugeln. Auffällig sind die vielen großen Splitter im Bild. Diese können wahrscheinlich durch den vorgegebenen Herstellungsprozess nicht entfernt werden. Das Aussieben dieser Splitter war uns auch nicht möglich, zumindest nicht ohne einen relevanten Anteil der Kugeln ebenfalls zu entfernen. In Abbildung 3.5b wird die ermittelte Kugelverteilung dargestellt. Der ermittelte mittlere Durchmesser liegt bei 30,14 μm , durch Oberflächengewichtung wird ein Durchmesser von 34,59 μm errechnet.

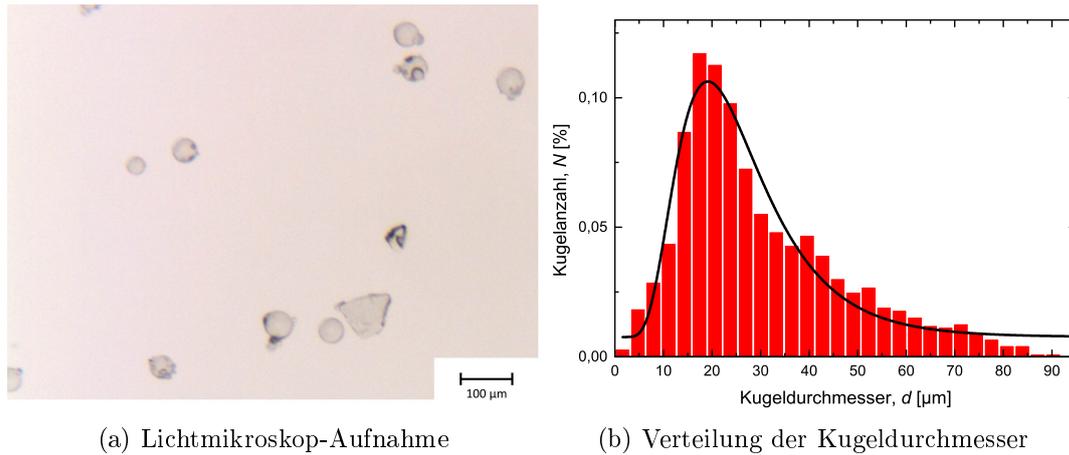


Abbildung 3.5.: Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der Typ-S Mikrohohlglaskugeln.

3.2.4. Keramikpulver Mg-PSZ

MgO-teilstabilisiertes Zirkonoxid (kurz: Mg-PSZ) [48] ist ein nicht leitfähiges Keramikpulver. Das Zirkonoxid wird vielen Oxiden, unter anderem auch MgO, beigemischt um die Zähigkeit zu verbessern. Diese Keramiken aus Zirkonoxid werden als Materialien für spezielle Werkstoffe mit besonderen elektrischen und mechanischen Eigenschaften verwendet. Der einzige Zweck von Mg-PSZ in dieser Arbeit ist das Messen eines unendlich hohen Widerstandes, beziehungsweise von verschwindender Leitfähigkeit. Der mittlere Durchmesser von Mg-PSZ liegt bei 20,59 µm und in Abbildung 3.6 ist Mg-PSZ dargestellt.

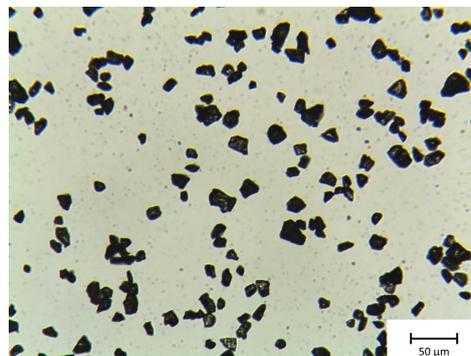


Abbildung 3.6.: Lichtmikroskop-Aufnahme von MgO-teilstabilisiertes Zirkonoxid, kurz Mg-PSZ.

3.3. Ausheizen der Proben

Die zuvor genannten Pulver sind in ihrer Rohform nicht leitfähig. Da diese aber bereits seit dem Öffnen der Verpackung an der feuchten Atmosphäre lagern, konnte eine Leitfähigkeit des Pulvers (Messprinzip ist in 4.2.1 näher erklärt) festgestellt werden. Es lag der Schluss nahe,

dass diese hochohmige Leitfähigkeit aufgrund des erhöhten Feuchtigkeitsgehalts zustande kam.

Der Gewichtsverlust durch Ausheizen des Pulvers wurde durch ein einfaches Experiment nachgewiesen. Ein Messzylinder wurde mit 25 ml der S38 Mikrohohlglaskugeln befüllt und anschließend in einem Wärme- und Trockenschrank bei 70 °C ausgeheizt. Durch laufende Messung des Gewichts, kann der Gewichtsverlust durch verdampfen des Wassers ermittelt werden. Abbildung 3.7 zeigt diesen über mehrere Wochen dokumentierten Gewichtsverlust. Nach über 40 Tagen wurde ein stabiler Wert $\Delta m = 9,70 \pm 0,95$ mg festgestellt.

Nach dem Ausheizen wurde das Pulver wieder unter Normaltemperatur gelagert. Die Gewichtszunahme wurde dokumentiert und in Abbildung 3.7 dargestellt. Man erkennt, dass die Gewichtszunahme durch Kondensation des Wasserdampfs aus der Umgebungsluft nahezu instantan erfolgt. Durch die stabilen Umgebungsbedingungen ergibt sich ein konstanter Wert welcher geringer als der Ausgangswert ist. Schlussendlich ergab sich für 25 ml an S38 Mikrohohlglaskugeln ein Gewichtsverlust von $4,58 \pm 0,40$ mg nach der Ausheizprozedur.

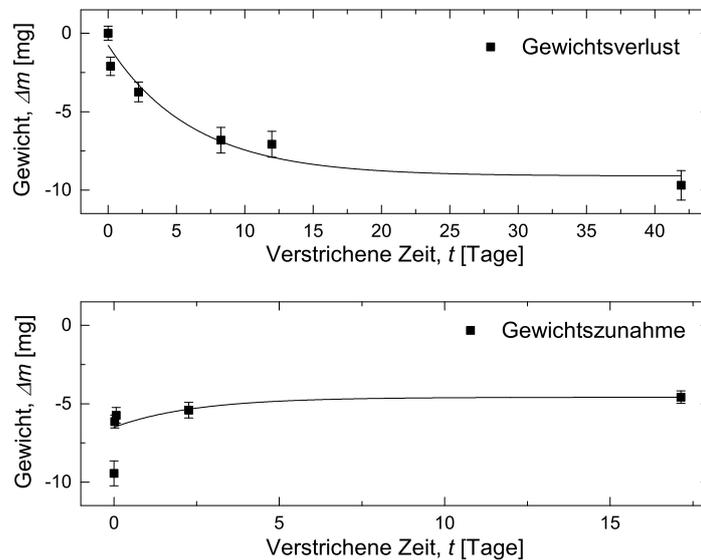


Abbildung 3.7.: Gewichtsverlust beim Ausheizen von 25 ml S38 Mikrohohlglaskugeln und Gewichtszunahme beim erneuten Lagern unter Raumtemperatur.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Lagerung in der offenen Verpackung über eine lange Zeit nicht von Vorteil ist. Ein, für die Leitfähigkeitsmessung relevanter Punkt ist, dass bei erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt das Pulver leitfähig wird. Bereits nach einer Ausheizdauer von 24 h ist das Pulver nicht mehr leitfähig. Ein weiterer kritischer Punkt ergibt sich beim Beschichten: die Menge von einem Liter, welche beschichtet werden kann ist über das Gewicht von 210 g definiert (Beschreibung der Sputteranlage in Abschnitt 4.1). Für 1 l ausgeheiztes, erneut bei Raumtemperatur gelagertes S38 Pulver ergibt sich ein Gewichtsverlust von $0,182 \pm 0,016$ g. Wird das Pulver aus dem Ofen genommen und der Gewichtsverlust sofort betrachtet ergibt sich für 1 l ein Δm von $0,388 \pm 0,038$ g.

Durch die momentane Lagerung in der offenen Verpackung kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass der Feuchtigkeitsgehalt über eine längere Zeitspanne gleich bleibt. Nach

dem Ausheizen hingegen ist der Ausgangszustand für alle Proben gleich. In beiden Fällen verursacht die Feuchtigkeit eine weitere Fehlerquelle. Um den Fehler so weit wie möglich zu minimieren wird das unbeschichtete Pulver vor jeder Verwendung ausgeheizt.

3.4. Sieben und bestimmen der Durchmesser der Proben

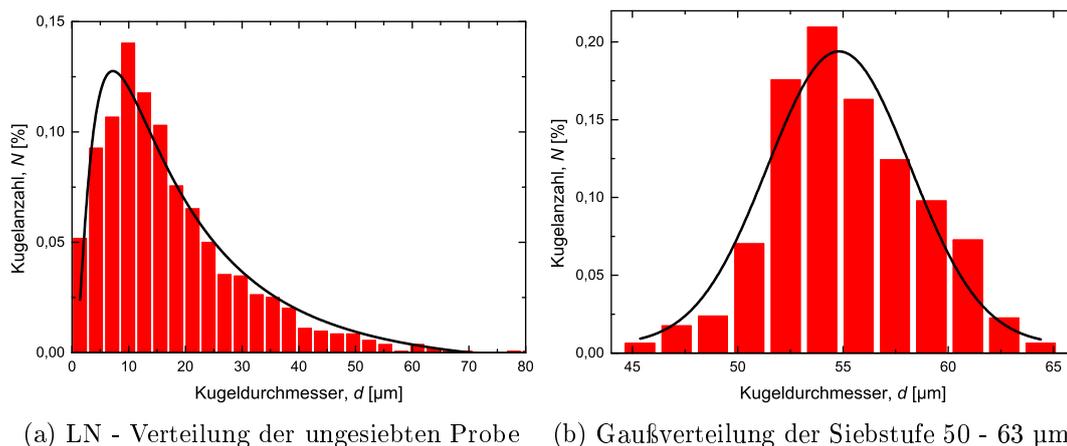
Um den Einfluss der Kugelgröße auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, werden die beschichteten Proben nach Kugelgrößen selektiert.

In Abschnitt 3.2 sind Verteilungen der verwendeten Substrate dargestellt. Die vorhandene Verteilung der Korndurchmesser wird durch sieben des Pulvers in kleinere Intervalle unterteilt. Die verwendeten Maschenweiten oder auch Siebstufen der Vibrationssiebmaschine [49] sind 71, 63, 50, 40 μm . Partikel mit einem Durchmesser von $<40 \mu\text{m}$ werden nicht zur Leitfähigkeitsmessung verwendet. In diesem Anteil der gesiebten Mikrohohlglaskugeln befinden sich größtenteils nur Splitter und wenige ganze Kugeln. Es gäbe noch die Option eines 32 μm Siebs, allerdings ist die Verstopfung durch Splitter zu groß, so dass ein effizientes Sieben nicht möglich ist und aus diesem Grund wird das 32 μm Sieb nicht verwendet.

Ein zweistufiges Siebprozedere wurde eingeführt. Im ersten Schritt werden 100 ml der ungesiebten Mikrohohlglaskugeln in das Sieb gefüllt und nach 8 h Siebzeit wieder entfernt. Im zweiten Schritt wird das Siebgut aus mehreren ersten Durchgängen in das Sieb mit der entsprechenden Maschenweite gegeben und erneut für 8 h gesiebt. So kann eine gleichmäßige Verteilung in den einzelnen Siebstufen gewährleistet werden. Liegt bereits nach einmaligem Sieben eine gleichmäßige Verteilung der Siebstufen vor, entfällt Schritt zwei komplett.

Die Kugelgrößen können durch, mit dem Lichtmikroskop aufgenommene, Fotos ausgewertet werden. Die Auswertung erfolgt wieder mit Hilfe des Programms ImageJ [43] (Anleitung in Anhang A.2). Prinzipiell werden zur Auswertung mit dem Lichtmikroskop nur beschichtete Kugeln verwendet, da der Kontrast von Hintergrund zum Pulver besser ist als bei unbeschichteten Mikrohohlglaskugeln (erkennbar beim unbeschichteten S38 Pulver in Abbildung 3.2a). Bei Kugeln erkennt die Software automatisch einzelne Objekte über eine einstellbare Sphärizität (verwendet wurde 0,85 - 1), bei anders geformten Objekten muss die Einzelobjekterkennung manuell durchgeführt werden. Die vollständige Auswertung aller verwendeten Proben befindet sich im Anhang A.1.

Hier wird zur Erklärung nur eine repräsentative Probe mit der Bezeichnung SBD-Cu-04 dargestellt. Die SBD-Cu-04 Probe sind Mikrohohlglaskugeln der Sorte S38 beschichtet mit Kupfer in einer Dicke von 11,25 nm. Allerdings ist für die Betrachtung der Siebstufen das Beschichtungsmaterial und die Schichtdicke irrelevant und nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Abbildung 3.8a zeigt die Verteilung der Kugelgrößen im ungesiebten Zustand, welche einer logarithmischen Normalverteilung entspricht. Diese Verteilung ist der Verteilung der unbeschichteten S38 Kugeln sehr ähnlich.



(a) LN - Verteilung der ungesiebten Probe (b) Gaußverteilung der Siebstufe 50 - 63 µm

Abbildung 3.8.: Verteilung der ungesiebten Probe (a) und der Siebstufe 50 - 63 µm (b) der Probe SBD-Cu-04.

Abbildung 3.8b zeigt die Siebstufe 50 - 63 µm, diese entspricht einer Gaußverteilung und somit sind die Kugelgrößen um den mittleren Durchmesser gleich verteilt.

Die mittleren Durchmesser und deren Abweichungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Anzahl N_{ImageJ} in der Tabelle, gibt die Anzahl der von der Software erkannten Kugeln an. Mit Formel 3.5 kann die Kugelanzahl $N_{V_z,d}$ in einem definierten Volumen V_z über den mittleren Durchmesser d ausgerechnet werden.

$$N = \frac{V_z}{V_k} f_P = \frac{6f_P V_z}{d^3 \pi} \quad (3.5)$$

Exemplarisch wurden 5 ml als gegebenes Füllvolumen V_z gewählt.

Siebstufe µm	N_{ImageJ}	d µm	Δd µm	$N_{5\text{ ml},d}$
> 71	397	77,93	5,41	$1,211 \cdot 10^7$
71 - 63	596	65,78	3,54	$2,013 \cdot 10^7$
63 - 50	797	55,03	3,70	$3,437 \cdot 10^7$
50 - 40	2080	45,24	3,51	$6,189 \cdot 10^7$
ungesiebt	1438	18,91	11,78	$8,474 \cdot 10^8$

Tabelle 3.1.: Mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der Probe SBD-Cu-04. Die Kugelanzahl $N_{5\text{ ml},d}$ wurde für ein Füllvolumen V_z von 5ml bei einer Packungsdichte f_P von 0,6 errechnet.

Statt nur einen mittleren Durchmesser zu ermitteln und daraus die mittlere Kugelanzahl zu errechnen, besteht noch die Möglichkeit eine Kugelanzahl aus dem Histogramm zu ermitteln. Zur Veranschaulichung wird wieder die Probe SBD-Cu-04 herangezogen, das Histogramm der Siebstufe 50 - 63 µm wird in Abbildung 3.8b gezeigt. Die Daten wurden bereits in sogenannte *bins* (rote Balken im Diagramm) eingeteilt. Alle bins haben die gleiche Breite und die

Mitte des Balkens entspricht einem neuen mittleren Durchmesser, mit der Höhe des Balkens als dessen Häufigkeit. Mit den einzelnen mittleren Durchmessern, deren Häufigkeit und der Formel 3.5 kann eine Kugelanzahl für jeden bin ausgerechnet werden. Durch aufaddieren aller Ergebnisse der einzelnen bins, kann eine Gesamtkugelanzahl $N_{5\text{ ml,Hist}}$ errechnet werden, welche in Tabelle 3.2 gezeigt ist.

Siebstufe	N_{ImageJ}	$N_{5\text{ ml},d}$	$N_{5\text{ ml,Hist}}$	ΔN
μm				%
> 71	397	$1,211 \cdot 10^7$	$1,243 \cdot 10^7$	2,67
71 - 63	596	$2,013 \cdot 10^7$	$2,048 \cdot 10^7$	1,72
63 - 50	797	$3,437 \cdot 10^7$	$3,535 \cdot 10^7$	2,86
50 - 40	2080	$6,189 \cdot 10^7$	$6,419 \cdot 10^7$	3,73
ungesiebt	1438	$8,474 \cdot 10^8$	$4,407 \cdot 10^9$	420,08

Tabelle 3.2.: Mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der Probe SBD-Cu-04. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte f_P von 0,6 errechnet.

In Tabelle 3.2 ist ebenfalls die Auswertung mit nur einem mittleren Durchmesser $N_{5\text{ ml},d}$ angegeben, um einen Vergleich zu erhalten. ΔN gibt die Abweichung von $N_{5\text{ ml},d}$ zu $N_{5\text{ ml,Hist}}$ in Prozent an. Es ist leicht ersichtlich, dass die Abweichung bei den gesiebten Kugeln relativ gering ist, dies ist auf die Normalverteilung der einzelnen Siebstufen zurückzuführen. Betrachtet man die ungesiebten Kugeln so sieht man, dass die Abweichung enorm ist. Diese Abweichung kann durch das Betrachten der Verteilung, in diesem Fall eine LN-Verteilung, leicht plausibel gemacht werden. Ein großer Teil der Partikeln sind weit kleiner als der errechnete mittlere Durchmesser, somit wird die Anzahl drastisch erhöht und eine hohe Abweichung ist die Folge.

Zusammengefasst ist zu sagen, dass das Konzept des mittleren Durchmessers ein einfaches und auch weitgehend richtiges ist. Für die einzelnen Siebstufen und somit für alle Gaußverteilungen ist dieser Ansatz korrekt. Betrachtet man hingegen ein LN-Verteilung so muss die Kugelanzahl über das Histogramm errechnet werden, da der feinkörnige Anteil mit dem mittleren Durchmesser nicht richtig abgedeckt wird.

3.5. Mechanische Pulververdichtung

In Abschnitt 2.7 wird die Packungsdichte theoretisch behandelt. Praktisch ist dieses Thema nicht so einfach zu handhaben.

Ein kritischer Punkt ist, dass die Packungsdichte durch beispielsweise mechanische Vibration [24] verändert werden kann. In diesem Fall ist die Packungsdichte von der Vibrationsfrequenz, der -amplitude, der -zeit und der Behältergeometrie und -größe, in welchem sich das Pulver befindet, abhängig. Durch das Etablieren einer Verdichtungsprozedur (zu finden in [50]), kann von einer gleichen Packungsdichte bei verschiedenen Füllvolumina ausgegangen werden.

4. Anlagenbeschreibung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Anlagen und deren wichtigsten Komponenten kurz erklärt. Es werden ebenfalls die Umbaumaßnahmen am Leitfähigkeitsmessstand gezeigt und erläutert, warum diese notwendig waren.

Die im Rahmen dieser Arbeit notwendigen Umbauarbeiten wurden mit der Konstruktionssoftware SOLIDWORKS 2014 anhand eines 3D-Modells geplant und durchgeführt.

4.1. Sputteranlage

Der Sputterprozess und insbesondere das Beschichten von granularen Medien wurde theoretisch bereits in Abschnitt 2.1.2 genau beschrieben.

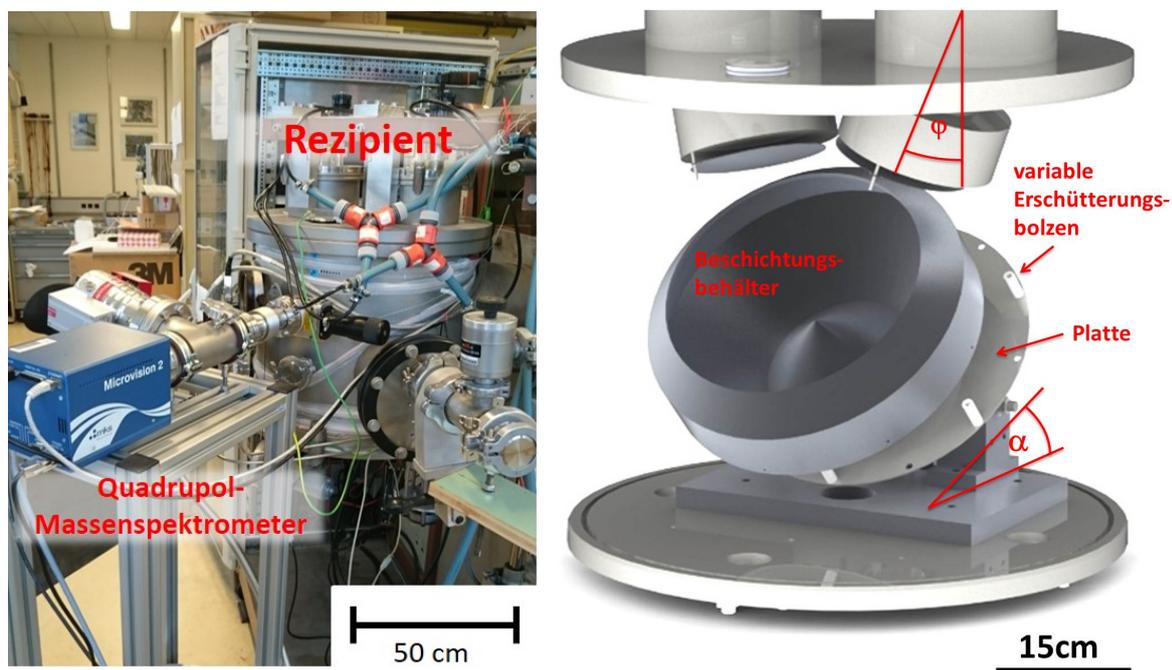
Die im Weiteren zur Beschichtung verwendete Sputteranlage ist eine Magnetronsputteranlage und wird in Abbildung 4.1a gezeigt. Die wesentlichen Bestandteile werden im Folgenden aufgezählt.

- Vakuumkanter (Rezipient)
- Vakuumpumpen (Drehschieberpumpe erzeugt das Vorvakuum, Diffusionspumpe zum Erreichen des Hochvakuums)
- Penning-Druckmesszelle (Alcatel CF2P)
- Steuergerät für Baratron (MKS 270D)
- Baratron-Druckmesszelle (MKS 690)
- Multichannel gas flow & pressure controller (MKS 647C)
- Gasflussregler / Massflowcontroller (MKS 1179B)
- Pulsed-DC-Sputter-Netzgerät (Advanced Energy PinnacleTM Plus+ 2x5 kW)
- Winkelverstellbare 4" Sputterquellen (AJA)
- Quadrupol-Massenspektrometer (MKS MicroVision 2) zur Überwachung des Sputterprozesses

Als Arbeitsgas wurde immer Argon mit einem Druck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Um diesen hohen Druck zu erreichen, muss die Pumpleistung der Diffusionspumpe über ein pneumatisches Eckventil gedrosselt werden. Über den Massflowcontroller und dessen Steuergerät,

in Verbindung mit dem Baratron, kann der Druck während des Sputterprozesses konstant auf den eingestellten Druckwert geregelt werden. Natürlich besteht auch die Möglichkeit den Gasfluss und somit den Druck in der Kammer über Nadelventile manuell zu regeln, dies ist aber bei Beschichtungen welche einige Stunden dauern, nicht praktikabel. Es besteht auch die Möglichkeit ein reaktives Gas, in diesem Fall Sauerstoff, in den Rezipienten einzulassen. Um die Daten des Quadrupol-Massenspektrometers darstellen zu können, wird die Software PROCESS EYE™ von MKS verwendet. Mit einem geeigneten LABVIEW-Programm können Prozessparameter eingestellt, Prozessdaten mitgeloggt und ausgewertet werden. Eine kurze Beschreibung des Programmes ist in Abschnitt 4.1.2 zu finden.

Abbildung 4.1b zeigt ein Rendering des Rezipienteninnenraums [4]. In diesem Aufbau von EDER finden sich die gleichen Komponenten wie in Abschnitt 2.1.2 Abbildung 2.2b. Diese Version des Beschichtungsbehälters, auch Schale genannt, wurde erheblich vergrößert, wodurch einige Modifikationen notwendig wurden. Der Winkel α gibt die Steigung der Platte an und damit die Stärke des Schlages beim Auftreffen der Schale auf einem Bolzen. α kann von 28° bis 55° stufenlos verstellt werden. Durch das Hinzufügen oder Entfernen von Bolzen kann der Hub der Schale verändert werden und dadurch kann die Schlagstärke ebenfalls variiert werden. Dies ist nötig um die gewünschte Durchmischung der Partikel zu erhalten. Die Sputterquellen können um den Winkel φ gekippt werden, um sie genau auf den Schaleninhalt auszurichten.



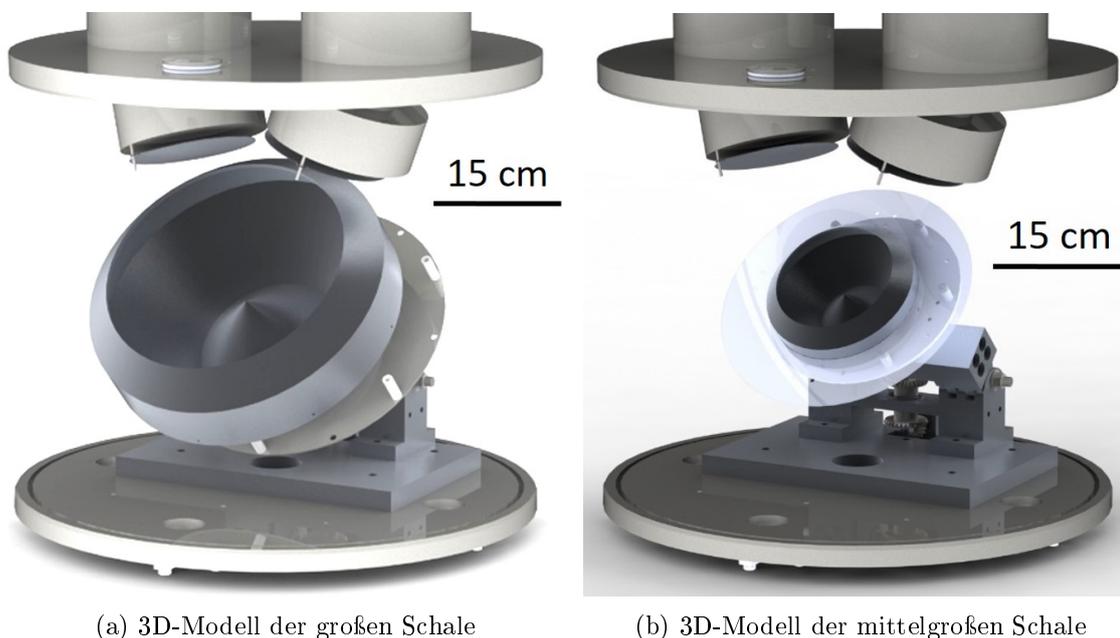
(a) Foto des Rezipienten

(b) 3D Modell des Rezipienteninnenraumes [4]

Abbildung 4.1.: Darstellung der Beschichtungsanlage von außen mit zugehörigem 3D-modelliertem Innenleben. Der Winkel φ gibt den Kippwinkel der Sputterquellen an, α gibt den Winkel der Schale an.

Der Schlagmechanismus ist modular aufgebaut, sodass man verschiedene Schalengeometrien

(vgl. Abbildung 4.2) verwenden kann. Zum einen gibt es die große Schale, in Abbildung 4.2a dargestellt und zum anderen gibt es die mittelgroße Schale, in Abbildung 4.2b dargestellt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Geometrien ist das Fassungsvermögen. Die große Schale fasst einen Liter und die mittelgroße Schale hat ein Fassungsvermögen von 100 ml, beide Schalen können bei einem maximalen Kippwinkel $\alpha = 55^\circ$ betrieben werden ohne dass eine Partikelejektion stattfindet. Die Abdeckung rund um die mittelgroße Schale (halb transparent dargestellt in Abbildung 4.2b) verhindert das Beschichten der Erschütterungsplatte. Somit kann das mögliche Festkleben der Schale an der Platte verhindert werden. Der Vorteil der mittelgroßen Schale ist, dass diese näher an den Sputterquellen ist, dadurch kann eine höhere Beschichtungsrate erreicht werden. Der Fakt, dass sich weniger Pulver in der Schale befindet, steigert die Rate noch weiter, denn es muss weniger Pulveroberfläche beschichtet werden.



(a) 3D-Modell der großen Schale

(b) 3D-Modell der mittelgroßen Schale

Abbildung 4.2.: Verwendete Schalen geometrien im Vergleich. Beide Schalen wurden im Zuge der Arbeit von EDER [4] erstellt.

4.1.1. Ratenbestimmung und maximale Beschichtungsdauer

Wie in Abschnitt 2.1.3.1 angedeutet, wird hier die Bestimmung der Depositionsrate kurz erklärt.

Um die Rate zu bestimmen, wird die Schale wie gewohnt in die Anlage eingesetzt. Danach wird ein Zylinder mit der Höhe z , welche genau der Füllstandshöhe von 1 l Material entspricht, eingebracht und darauf wird ein Glassubstrat platziert. Nach einer bestimmten Beschichtungsdauer t wird das Substrat herausgenommen und mit einem Profilometer (vgl. Abschnitt 4.4) die Schichtdicke x vermessen. Mit Gleichung 2.1 kann die Depositionsrate errechnet werden. Ebenfalls kann über Gleichung 2.5 eine Vorhersage getroffen werden, wie dick eine Schicht auf dem Granulat bei gegebener Zeit t sein wird. Hier ist zu erwähnen, dass die

4. Anlagenbeschreibung

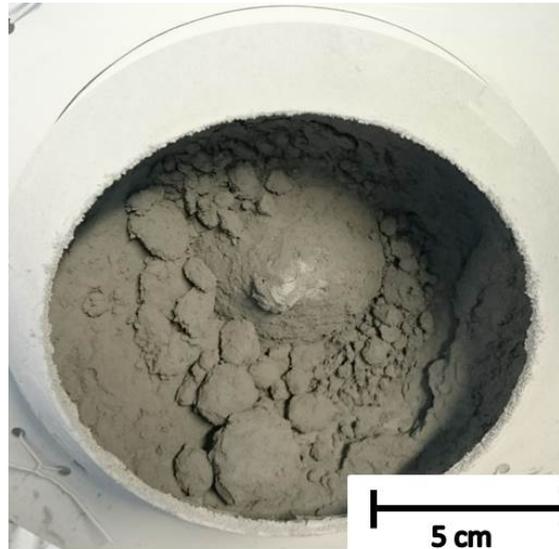
kritischen Faktoren in der Gleichung die exponierte Oberfläche A_{expo} und der mittlere Radius r_m sind. Der mittlere Radius wurde bereits in Abschnitt 3.1 behandelt.

Die exponierte Oberfläche hängt vom Verhalten des Pulvers im Vakuum ab, vor allem vom Rieserverhalten. Wie bereits erwähnt, tendiert Pulver im Vakuum zum Zusammenkleben und zum Bilden von Clustern. Abbildung 4.3 zeigt verschiedenen Grade der Agglomeration beim Beschichten mit Aluminium. Abbildungen 4.3a und 4.3b zeigen 7 und 9 h beschichtete Mikrohohlglaskugeln S38 bei gleichem Kippwinkel von 35° und somit gleicher Schlagstärke. Es ist bereits eine ausgeprägte Clusterbildung zu erkennen und nach noch längerer Zeit verklebt sich das Pulver komplett in der Schale.



(a) $\alpha = 35^\circ$ und $t = 7$ h

(b) $\alpha = 35^\circ$ und $t = 9$ h



(c) $\alpha = 45^\circ$ und $t = 9$ h

Abbildung 4.3.: Verklumptes Pulver bei verschiedenen Beschichtungswinkeln α und unterschiedlicher Beschichtungszeit t .

Bereits bei 7 h kann man von keiner gleichmäßigen Schicht mehr ausgehen, geschweige denn bei 9 h. In Abbildung 4.3c wurde das 9 h Experiment wiederholt, allerdings bei einem Kippwinkel der Schale von 45° (Abbildung 4.3c würde bei einem Kippwinkel von 35° einer fünfstündigen Beschichtung entsprechen). Durch den stärkeren Schlag werden die Cluster effektiver aufgebrochen, allerdings ist auch hier bereits die Clusterbildung zu erkennen. Zusätzlich kommt hinzu, dass die Schale weiter vom Target entfernt ist und die Rate somit geringer ist. Also kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die Schichtdicke eine entscheidende Rolle für die Agglomeration spielt.

Somit ist die maximale Beschichtungsdauer in dieser Konfiguration bei 7 h anzusetzen, um eine gleichmäßige Schicht zu erhalten.

Durch die langen Beschichtungszeiten ergeben sich sofort zwei weitere beschichtungsrelevante Punkte. Wie lange kann mit einem Target beschichtet werden und wie ändert sich die Rate während des Beschichtens. Um die maximale Beschichtungszeit zu eruieren, wurde stundenweise kontrolliert ob noch genug Beschichtungsmaterial vorhanden ist oder das Target bereits vollständig erodiert ist. So ergibt sich für Kupfer eine maximale Beschichtungszeit von 13 h und für Aluminium 21 h für ein rundes 4" Target mit einer Dicke von 5 mm. Das Verhältnis dieser beiden Zeiten entspricht dem Verhältnis der Sputteryields der beiden Materialien welche noch mit der maximal angelegten Leistung korrigiert werden muss.

Abbildung 4.4 zeigt Depositionsraten eines Aluminiumtargets für fortschreitende Erosionsdauer und es ist keine signifikante Änderung der Rate zu erkennen. Die Rate kann als konstant während der gesamten Lebenszeit eines Targets angesehen werden.

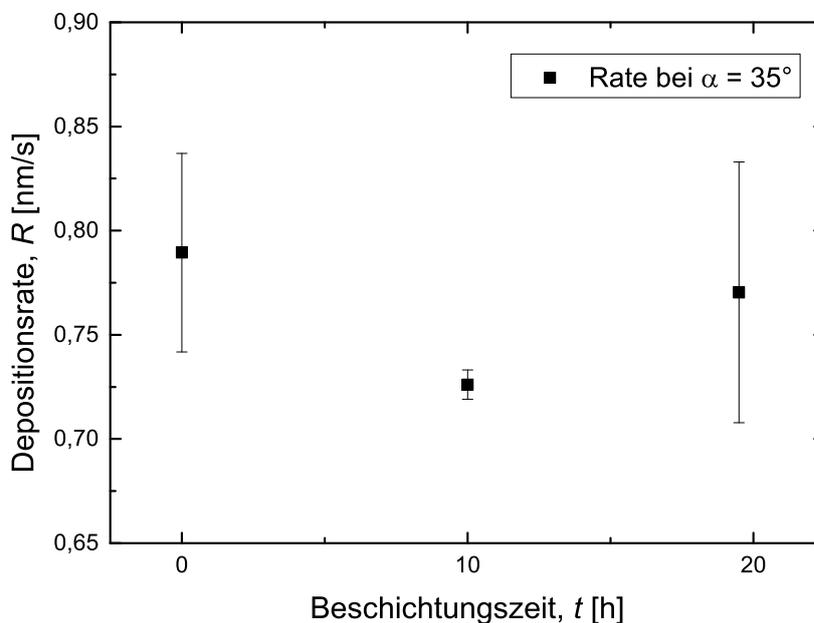


Abbildung 4.4.: Ratenänderung eines Aluminiumtargets nach unterschiedlichen Benutzungzeiten.

4.1.2. Modifikation der LabView-Steuerung der Sputteranlage

Zur Steuerung der Prozessparameter und zum Loggen aller Prozessdaten in der Sputteranlage wird ein LABVIEW-Programm verwendet. Hier wird dieses Programm kurz erklärt und die wesentlichsten Änderungen beschrieben. Abbildung 4.5 zeigt das Frontpanel der Sputteranlagensteuerung.

Das Originalprogramm stammt von QUIRCHMAIR, welcher dieses in seiner Arbeit [51] erstellte. Es umfasste zu Beginn nur die Überwachung eines Kanals der Spannungsversorgung (1), die Anzeige und Möglichkeit zum Speichern aller Prozessdaten (4) und Teile der Steuerung des Massflowcontrollers (3). Die Massflowcontrollersteuerung beinhaltete nur das Regeln des Kammerdrucks mit Kanal 1 (Ar) und das Einstellen eines fixen Flusses am Kanal 2 (O₂).

Die Überwachung des zweiten Kanals der Spannungsversorgung (2), die Aufzeichnung der Temperaturen und der Schlagstärke (5) wurden von EDER im Rahmen seiner Arbeit [4] hinzugefügt. Ebenfalls wurde ein vom Spannungslevel abhängiger Alarm für beide Kanäle der Spannungsversorgung, für den Fall, dass ein Kurzschluss auftreten sollte, eingebaut. In (5) werden die Raumtemperatur, die Rezipientenaußentemperatur sowie die Kühlwasserabflusstemperatur angezeigt. Es besteht noch die Möglichkeit einen Fühler in die Kammer einzuführen und die Temperatur der Schale bzw. des Pulvers zu messen. Ist dieser nicht angeschlossen wird stattdessen ein Raumtemperaturfühler verwendet. Bei der Erschütterungsmessung kann eine gewisse Sensibilität für unterschiedliche Schlagstärken eingestellt werden. Es kann eine Ansprechzeit, innerhalb welcher der Alarm reagiert, angegeben werden.

Durch die vielen Änderungen an der Software entstand die Situation, dass die Prozessparameter (4) nicht mehr richtig von der Massflowcontrollersteuereinheit ausgelesen und nicht mehr richtig protokolliert wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Auslesen der Parameter wieder richtiggestellt, was auch eine richtige Aufzeichnung der Daten zur Folge hat. Das Auslesen falscher oder gar keiner Werte wurde durch zu häufiges abfragen dieser Werte von der Massflowcontrollersteuereinheit verursacht und konnte durch Erhöhen der Wartezeiten zwischen dem Auslesen behoben werden. Des Weiteren wurde die Massflowcontrollersteuerung (3) erweitert. Zu Beginn wurde die Kommunikation des PC mit dem Controller verbessert und somit zuverlässiger gemacht. Durch die Änderungen ist es möglich den Kammerdruck entweder mit Kanal 1 oder Kanal 2 zu regeln. Über die Buttons *Open Ch.x* können die beiden Kanäle einzeln geöffnet werden und der aktuelle Fluss wird auf den eingestellten Fluss geregelt. Die Buttons *Set Ch.x* ermöglichen es, den Setpoint für den Fluss auf den im Eingabefeld darunter eingegebenen Fluss zu ändern.

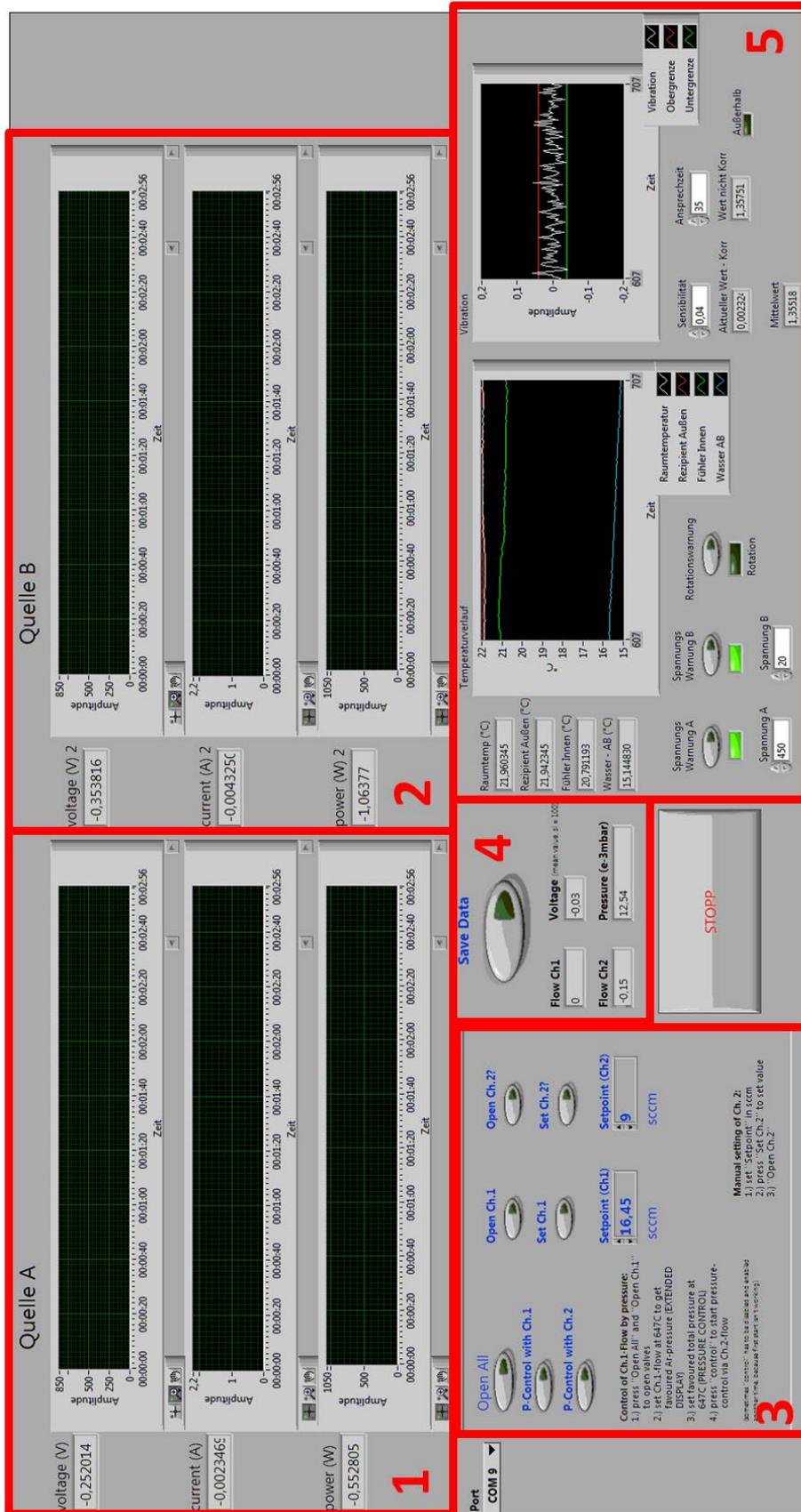


Abbildung 4.5.: Frontpanel des LabView-Programms zur Steuerung der Sputteranlage: (1) und (2) Überwachung des ersten und zweiten Kanals der Spannungsversorgung, (3) Massflowcontrollersteuerung, (4) Anzeige und Speichermöglichkeit aller Prozessparameter, (5) Temperatur- und Erschütterungsanzeige

4.2. Leitfähigkeitsmessung

Nach dem Beschichten des Granulates wird die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand der Schicht vermessen. Die erledigten Umbauarbeiten werden zusätzlich zum Messprinzip kurz erläutert.

4.2.1. Messprinzip

Die Leitfähigkeitsmessung funktioniert nach dem in Abbildung 4.6 dargestellten Prinzip.

Das Pulver wird zwischen den zwei Kupferelektroden (als obere und untere Elektrode bezeichnet) mit einer Höhe z eingefüllt. Nach dem Befüllen des Plexiglaszylinders mit einer definierten Menge V (über z und d definiert) an beschichtetem Granulat, wird die Kraft schrittweise erhöht und der Widerstandsverlauf aufgezeichnet. Die gesamte Datenerfassung und die Steuerung der Kraft erfolgt in einem LABVIEW-Programm (kurze Beschreibung in Abschnitt 4.2.3), eine detaillierte Anleitung und die genauen Spezifikationen des Messstandes (Datenblätter etc.) sind in der Teileliste in Anhang A.4 zu finden.

Werden die beiden Elektroden ohne Pulver zusammengepresst ergibt sich ein Widerstand, welcher als Systemwiderstand bezeichnet wird. Dieser resultiert aus den endlichen Widerständen der Kabel, der Elektroden selbst, der Steckverbindungen und des Kontaktes der beiden Elektroden. Der Systemwiderstand ist weitestgehend von der Kraft unabhängig und wird in Abschnitt 5.1.1 genauer betrachtet.

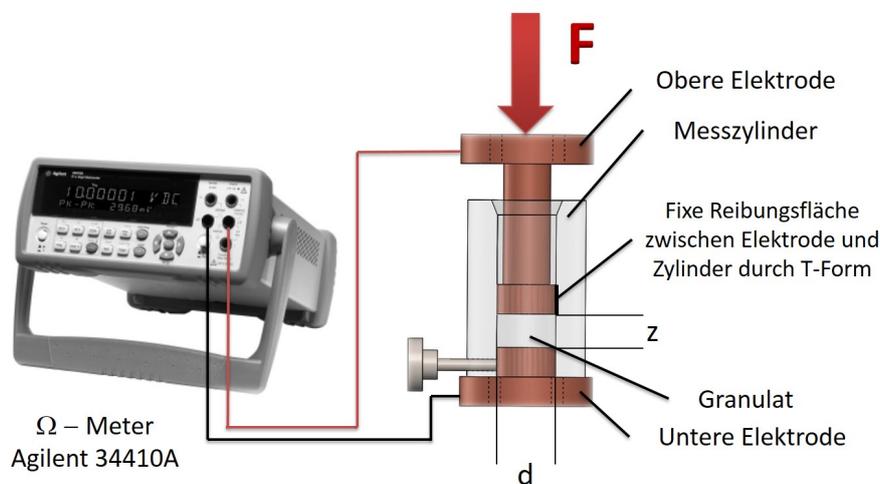


Abbildung 4.6.: Messprinzip der Leitfähigkeitsmessung.

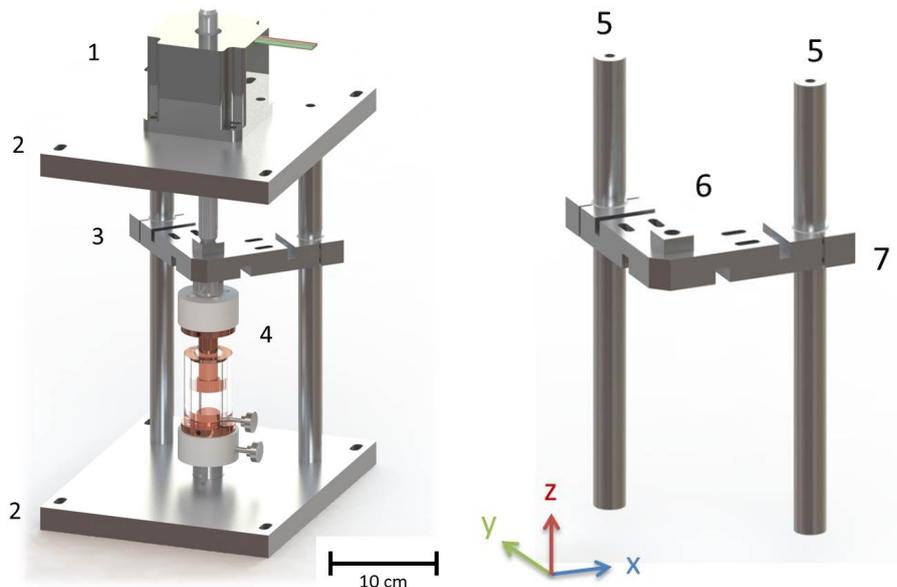
4.2.2. Erweiterung und Verbesserung des experimentellen Aufbaus

Der erste Schritt im Verbessern und Erweitern des bestehenden Messstandes aus [50] bestand darin, Elektroden und Zylinder mit unterschiedlichen Durchmessern d zu konstruieren und fertigen zu lassen. Es wurden zusätzlich zu der 2 cm \varnothing Elektrode und dem 2 cm \varnothing Zylinder noch eine 1 cm und 3 cm \varnothing Geometrie gebaut. Im Zuge dieser Konstruktion wurde die

obere Elektrode abgestuft (im Querschnitt T-förmig) konzipiert (vgl. Abbildung 4.6), sodass nur eine definierte Fläche mit der Zylinderwand in Berührung steht. Ohne dieser Abstufung wurde die Reibungsfläche zwischen Zylinder und Elektrode mit dem Absenken der Elektrode immer größer. Die Konstruktionszeichnungen dazu sind im Anhang A.4 zu finden.

Des Weiteren wurde ein Podest gefertigt, um den Zylinder von der unteren Kraftmessdose zu entkoppeln und den Zylinder, sozusagen, für beide Kraftmessdosen schweben zu lassen. Damit wird versucht die Reibung zwischen Pulver und Zylinderwand [19] zu quantifizieren.

Der zweite und weit gravierendere Schritt war das Verbessern der Führung für die obere Elektrode. Der Linearaktuator, welcher die Bewegung in z-Richtung übernimmt, ist ein Motor mit einer durchgeführten Spindel wobei diese Spindel gegen Verdrehen gesichert werden muss. Diese Verdrehsicherung wurde in eine Richtung in der x-y-Ebene ausgeführt und somit war die Spindel drehgesichert und ein Verschieben in diese Richtung war nicht mehr möglich. Erst nach dem Testen wurde festgestellt, dass die zweite Richtung in der x-y-Ebene ebenfalls fixiert werden muss, dies wurde durch das Einbauen einer zweiten Führungsstange erreicht. Abbildung 4.7a zeigt den Messaufbau ohne Rahmen. In Abbildung 4.7b sind die zwei Führungsstangen (5) dargestellt. Die fixe Verbindung zwischen Führungsstange und Spindel wurde durch eine längenverstellbare Verbindung ersetzt (6)-(7), um die Elektroden exakt übereinander positionieren zu können.



(a) Modifizierter Messstand ohne Rahmen (b) Umbau von einer auf zwei Führungsstangen

Abbildung 4.7.: 3D-Modell des Messstandes ohne Rahmen: (1) Motor mit Spindel, (2) Boden- und Deckplatte, (3) Führungsstange und Verbindung zur Spindel, (4) Messgeometrie, (5) Führungsstangen, (6) Spindel-Führungsstangen Verbindung, (7) Gegenstück zu (6) inklusive Gleitlager

4.2.3. Modifikation der LabView-Steuerung des Leitfähigkeitsmessstandes

In diesem Kapitel wird das LABVIEW-Programm zur Steuerung und Datenaufzeichnung des Leitfähigkeitsmessstandes kurz erklärt und die wichtigsten Änderungen aufgezeigt. Eine ausführliche Beschreibung ist in [50] zu finden. Abbildung 4.8 zeigt die Benutzeroberfläche des Steuerungsprogramms.

In (1) und (2) werden vor dem Start des Programms alle wichtigen Eingaben vom Benutzer getätigt. In (1) erfolgt die Eingabe der Eingangsports für die Kommunikation mit den Geräten. In (2) werden die probenrelevanten Daten eingegeben. In (3) wird die aktuelle Kraft an beiden Elektroden und der Widerstand als Graph und Zahlenwert angezeigt. In (4) befindet sich die Motorsteuerung und in (5) werden die Messdaten angezeigt. Unter der grafischen Anzeige der Daten in (3) befindet sich ein Eingabefeld mit dem Namen *Über x gemittelte Werte* in welches die Anzahl der Werte, über welche das Messsignal geglättet wird, eingegeben werden kann. In diesem Feld konnte immer nur vor dem Starten des Programms ein Wert eingegeben werden, wurde dieser Wert während des Betriebs geändert, so wurden die Kraftwerte danach falsch angezeigt. Dieser Fehler wurde durch eine kleine Änderung im Sourcecode behoben.

In den einzelnen Registerkarten wurden Indikations-LEDs hinzugefügt, welche leuchten, wenn die aktuelle Karte aktiv ist. In der Registerkarte *Goto Kraft* wurde eine Checkbox hinzugefügt, welche bewirkt, dass die eingestellte Kraft gehalten und gegebenenfalls nachgeregelt wird. Es ist zu beachten, dass die Kraft nur erhöht und nicht verringert wird, da keine ausgeklügelte Regelung programmiert wurde.

In der Registerkarte der eigentlichen Messroutine wurde ebenfalls eine Checkbox hinzugefügt mit dem Namen *Messwerte bei Zugbelastung*. Diese ermöglicht, dass auch beim Auseinanderziehen der Elektroden nach dem Erreichen der maximalen Kraft, Messwerte während der Entlastung des Pulvers aufgezeichnet werden. Die Intervalle in denen die Messwerte genommen werden sind identisch mit denen, die bei Druckbelastung eingestellt sind.

Ebenfalls wurde eine automatische Dateinamenerstellung implementiert. Aus den in (2) eingegebenen Daten wird der Dateiname mit vorangestelltem Datum eingestellt und bei Mehrfachmessungen wird eine laufende Nummer hinzugefügt.

In den Userinputs in (2) wird der Probenname und die jeweilige Siebstufe eingegeben. Mit diesen beiden Parametern wird in einem zweidimensionalen Auswahlfeld der zuvor eingegebene mittlere Durchmesser (vgl. Abschnitt 3.1) ausgewählt. In Verbindung mit dem Füllvolumen kann eine mittlere Kugelanzahl mit Gleichung 3.5 errechnet werden, welche für weitere Berechnungen verwendet wird.

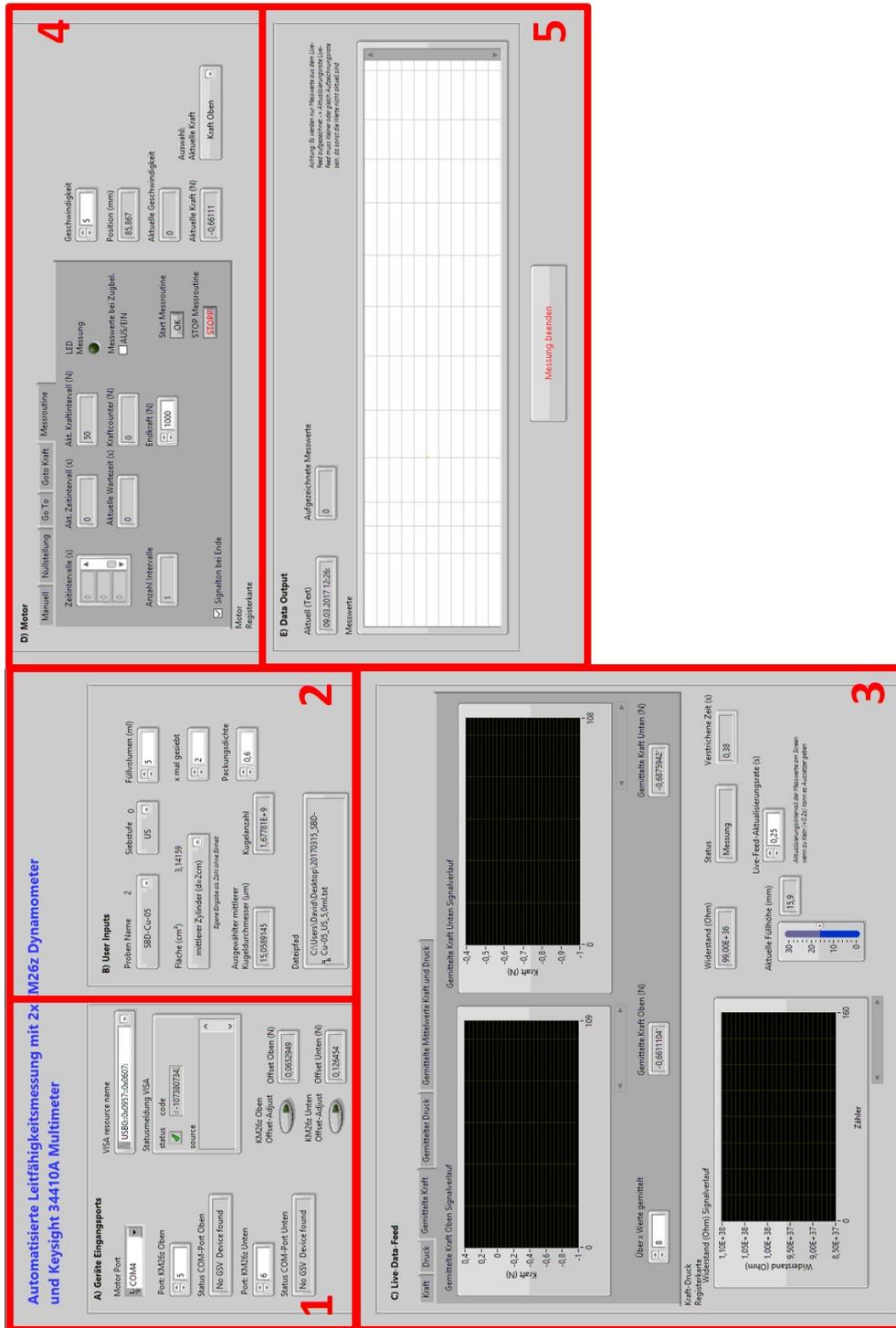


Abbildung 4.8.: Frontpanel des LabView-Programms zur Steuerung der Leitfähigkeitsmesses: (1) Gerätekommunikation, (2) Proben-relevante Eingaben vor Programmstart, (3) Anzeige der Kraft- und Widerstandswerte, (4) Motorsteuerung, (5) Anzeige der Messdatenausgabe

4.3. Mikroskop

In dieser Arbeit wurde ein REICHERT-JUNG POLYVAR MET Lichtmikroskop verwendet, in Abbildung 4.9 dargestellt. Die in Kapitel 3 gezeigten Bilder von unbeschichtetem Pulver wurden mit ebendiesem aufgenommen. Dieses Mikroskop ist zusätzlich zur Standard Aufsicht Funktion mit einer Durchlicht Funktion ausgestattet. Da für eine vernünftige Anzahl an Partikeln einige Bilder aufgenommen werden müssen, ist das Mikroskop mit einem X-Y-Probentisch ausgestattet, welcher über einen Joystick gesteuert werden kann.

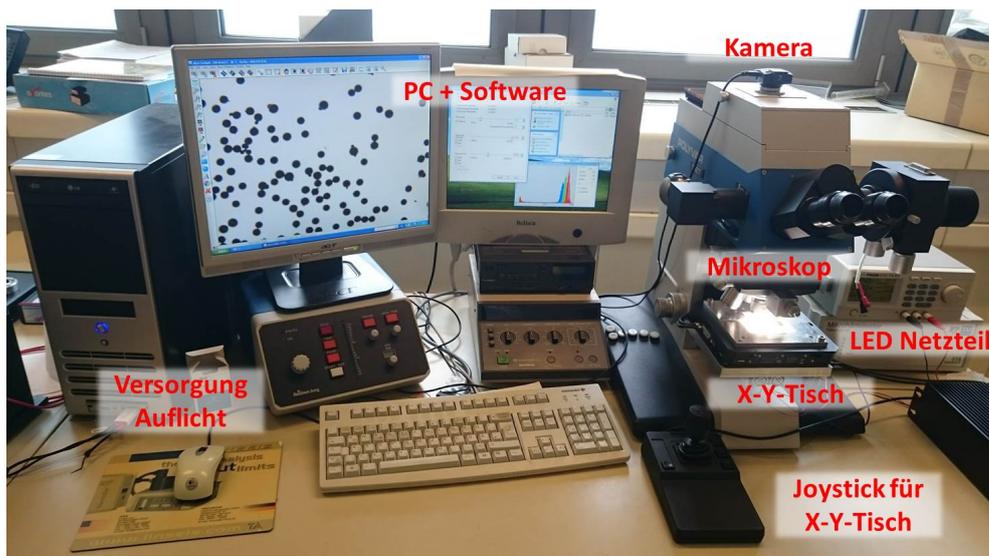


Abbildung 4.9.: *Reichert-Jung Polyvar MET* mit Durchlichtaufbau, X-Y-Tisch und Kamera-Software.

Die oben beschriebenen Aufbauten wurden von Herrn Mahr im Rahmen seiner Arbeit [52] hinzugefügt. Des Weiteren kann mit einer eigens von Herrn Mahr geschriebenen Software, namens DIAMONDDVIEW, die Schichtdicke auf granularen Medien bestimmt werden, sofern diese pulverförmigen Substrate transparent sind. Dazu wird das Lambert-Beer'sches Gesetz verwendet

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (4.1)$$

mit T als Transmission, I und I_0 als Anfangs- und transmittierte Intensität, d als der Schichtdicke und α als dem Absorptionskoeffizient des Beschichtungsmaterials. Vereinfacht gesagt, kann die Dicke einer Schicht (Schichtmaterial muss bekannt sein) auf Pulver durch einen Intensitätsvergleich errechnet werden. Die transmittierte Intensität durch unbeschichtetes Pulver wird mit der transmittierten Intensität durch beschichtetes Pulver verglichen.

4.4. Profilometer

Ein Profilometer ist ein Messgerät, das zur Erstellung zwei- oder dreidimensionaler Oberflächentopografien dient.

Um eine solche Oberflächentopografie zu erstellen, wird eine Diamantnadel beziehungsweise eine harte Spitze mit einer konstanten Geschwindigkeit über die zu vermessende Oberfläche gezogen. Mittels einer passenden Elektronik wird die Auslenkung der Nadel erfasst und für die Weiterverarbeitung am PC aufbereitet. Die so erhaltene Information wird im zweidimensionalen Fall als Linienprofil dargestellt. Die Anforderung an die Schicht für diese Methode ist, dass diese hinreichend hart ist, um der mechanischen Beanspruchung durch die Nadel standzuhalten. Meist wird das Profilometer für die Messung der Schichtdicke verwendet. Um dies zu bewerkstelligen, muss die Probe eine Kante, also einen Übergang von Substrat zu Schicht, aufweisen. Die Schichtdicke kann aus dem Liniendiagramm abgelesen werden. Es können nur annähernd plane Schichten vermessen werden. Hier wurde ein TAYLOR HOBSON-SURTRONIC 3+ als Profilometer verwendet.

Hinsichtlich der Beschichtung von Granulaten kann diese Methode nur zur Bestimmung der Beschichtungsrate R_{plan} auf planen Substraten verwendet werden. Mit dieser Beschichtungsrate R_{plan} kann allerdings die Schichtdicke d auf dem Pulver für eine bestimmte Beschichtungszeit t berechnet werden, wie im Abschnitt Schichtdickenbestimmung auf granularen Medien (Abschnitt 2.1.3) erklärt.

5. Widerstandsmessung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Widerstandsmessung an beschichteten, granularen Medien vorgestellt und diskutiert. Analog zur Schichtdickenbestimmung von planen Schichten mithilfe der elektrischen Widerstandsmessung wird versucht, die Schichtdicke einer abgeschiedenen Schicht auf granularen Medien mit einer Messung des elektrischen Widerstands zu ermitteln. Zu Beginn wird versucht die Faktoren, welche Einfluss auf die Messung nehmen, zu identifizieren und zu quantifizieren. Danach wird die vermessene Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Widerstands vorgestellt.

Die Messung des elektrischen Widerstands auf planen Schichten wird mit der Vier-Punkt-Methode, in Abbildung 5.1a schematisch dargestellt, durchgeführt. Dabei wird durch die äußeren beiden Elektroden ein wohldefinierter Strom geschickt und die Spannung mit den beiden inneren Elektroden gemessen. Die Beschreibung der Lösung des schichtdickenabhängigen Widerstands geht auf Fuchs und Sondheimer [53] zurück. Abbildung 5.1b zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandsverhältnisses ρ/ρ_0 in Abhängigkeit von k . ρ/ρ_0 gibt das Verhältnis des gemessenen spezifischen Widerstands ρ zum spezifischen Widerstand des Bulkmaterials ρ_0 an und $k = d/\lambda_0$ ergibt sich aus der Schichtdicke d dividiert durch die mittlere freie Weglänge λ_0 der Leitungselektronen im Bulk-Material, welche in Kupfer bei Raumtemperatur einen Wert von $\lambda_0 = 39$ nm hat.

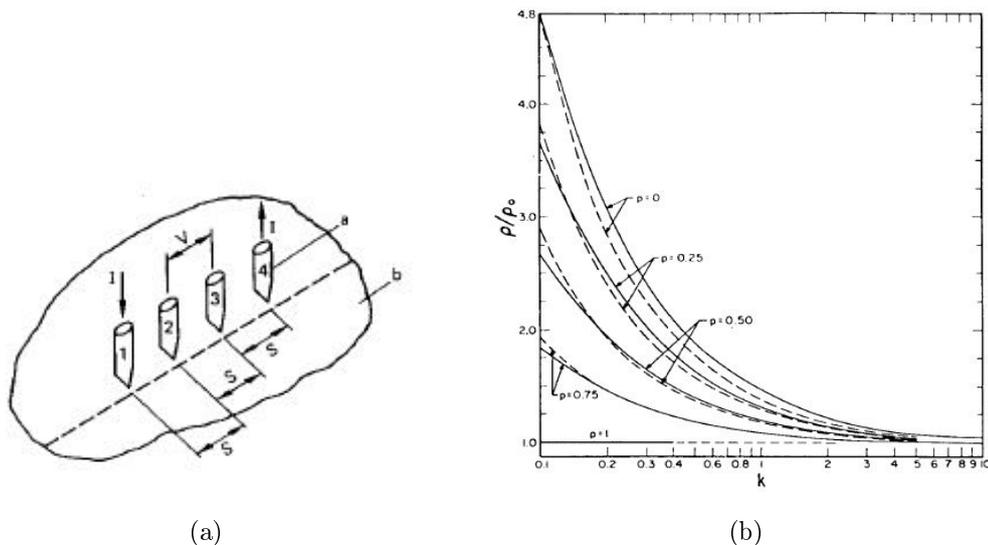


Abbildung 5.1.: (a) Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messung, (b) Lösung der Fuchs-Sondheimer-Gleichung, aus [53]

Der Widerstand pulverförmiger Substanzen kann nicht einfach nur durch das Einbringen von Elektroden gemessen werden, sondern das Pulver muss verdichtet werden, um einen elektrischen Kontakt zwischen den Partikeln herzustellen. Die im Weiteren für die Messungen verwendete Messanordnung wurde bereits in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

Abbildung 5.2 zeigt einen typischen kraftabhängigen Widerstandsverlauf von beschichteten Mikrohohlglaskugeln. Vor dem Beschichten weisen die Kugeln einen hohen, nicht messbaren Widerstand auf, erst mit einer hinreichend dicken, leitfähigen Schicht wird ein kraftabhängiger Widerstand messbar.

Der hochohmige Bereich (1) beschreibt das Ausbilden von Clustern im Pulver, dieser Prozess wird auch als Perkolation bezeichnet, je nach Schichtdicke wird der Widerstand mit steigender Kraft geringer und fällt in den niederohmigen Bereich oder der Widerstand bleibt hochohmig, wenn die Schicht zu dünn ist, wie beispielsweise bei einer Schichtdicke von Kupfer von 4,5 nm.

Im Bereich (2) wird die Perkolationsschwelle erreicht, die leitfähigen Cluster sind ausgebildet und das gesamte Pulverbett ist leitfähig. Zusätzlich zum Ausbilden der Cluster wird die Oxidschicht auf dem leitfähigen Material durch die Krafteinwirkung aufgebrochen. Die Kraft die nötig ist, um die Perkolationsschwelle zu erreichen, ist von der Schichtdicke abhängig, allerdings nicht nur von der Schichtdicke sondern auch von anderen Faktoren, wie Füllvolumen, Messgeometrie oder Korngröße, welche in Abschnitt 5.1 ausführlich diskutiert werden.

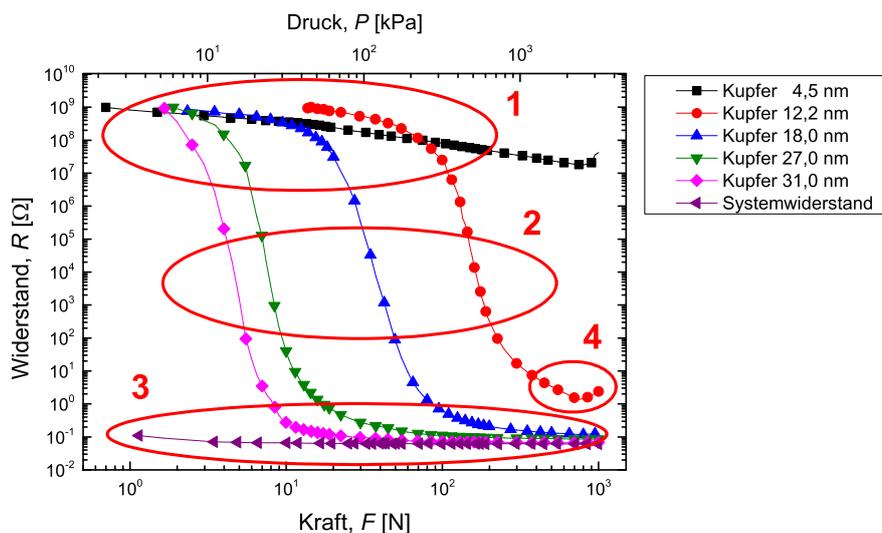


Abbildung 5.2.: Widerstand R in Abhängigkeit der Kraft F von Mikrohohlglaskugeln beschichtet mit Kupfer in unterschiedlichen Schichtdicken. (1) Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten (Perkolation), (2) Erreichen und Überschreiten der Perkolationsschwelle (3), Erreichen eines Sättigungswiderstands.

Nach dem Überschreiten der Perkolationsschwelle wird ein Sättigungswiderstand erreicht, zu sehen in Bereich (3), erhöht man die Kraft weiter beginnen die Mikrohohlglaskugeln zu brechen. Das Brechen der Kugeln kann anhand der Kupfer 12,2 nm Kurve im Bereich (4) erahnt werden und tritt ein, wenn der Widerstand mit Erhöhen der Kraft wieder zu steigen

beginnt. Zum Vergleich zu den Sättigungswiderständen ist der weitgehend kraftunabhängige Systemwiderstand aufgetragen.

Der Kraftwert, bei dem das gesamte Pulverbett leitfähig wird, kann mit der Perkolationstheorie, wie oben beschrieben, erklärt werden und wird als Perkolationsschwelle mit zugehöriger Perkulationskraft bezeichnet. Vergleicht man die Messung der Pulverleitfähigkeit mit der Vier-Punkt-Methode dann werden die Elektroden bei der Vier-Punkt-Methode in das Material gedrückt und die mögliche Oxidschicht auf der eigentlichen Schicht wird durchstoßen und nicht mitberücksichtigt. Die andere Möglichkeit wäre, dass die Oxidschicht so dick ist, sodass nur die Leitfähigkeit der Oxidschicht gemessen wird. Es ist naheliegend, genau jenen Kraftwert an der Perkolationsschwelle auszulesen und darzustellen. Dadurch wird nicht länger ein fester Widerstandswert betrachtet, sondern ein dazu äquivalenter Kraftwert an der Perkolationsschwelle und somit genau jener Leitfähigkeitswert entsprechend der Vier-Punkt-Messung.

Abbildung 5.3 zeigt eine Beispielauswertung einer Messserie von unterschiedlichen Messvolumina einer Probe. Zur Auswertung der Kurven kann die Kraft konstant auf einem beliebigem Wert $F = 50 \text{ N}$ gesetzt werden und der zugehörige Widerstandswert $R = 1046,4 \text{ } \Omega$ wird aus dem Datensatz ausgelesen. Es ist ebenfalls möglich den Widerstandswert $R = 1046,4 \text{ } \Omega$ festzulegen und den zugehörigen Kraftwert $F = 50 \text{ N}$ auszulesen. Im weiten Verlauf dieser Arbeit werden die Pulvermesskurven durch einen Punkt bei konstant gehaltenem Widerstand (oder Kraft) miteinander verglichen, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten. Damit diese Punkte nicht manuell aus dem Datensatz extrahiert werden müssen, wurde ein Excel-Makro, welches diesen Prozess automatisiert, geschrieben und verwendet. In Anhang A.3 wird dieses Excel-Makro zum automatischen Auslesen der Werte vorgestellt und erklärt.

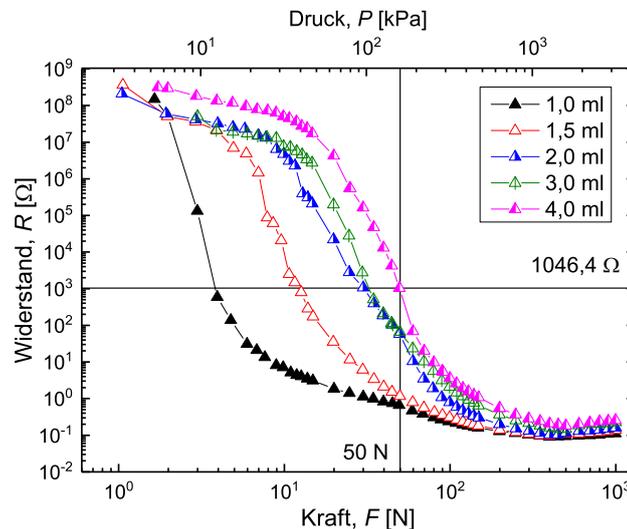


Abbildung 5.3.: Widerstand R in Abhängigkeit der Kraft F für verschiedene Füllvolumina V einer kupferbeschichteter S38 Probe mit einer Kupferschichtdicke von $11,5 \text{ } \mu\text{m}$ in der Siebstufe $50 - 63 \text{ } \mu\text{m}$. Beispielcharakterisierung einer Kurve bei konstantem Widerstand $R = 1046,4 \text{ } \Omega$ ergibt sich eine Kraft $F = 50 \text{ N}$.

5.1. Charakterisierung des Messaufbaus

In diesem Abschnitt wird auf die verschiedenen Einflussfaktoren des Messaufbaus auf die Widerstandsmessung eingegangen. Zu Beginn wird das System selbst untersucht, es wird der Systemwiderstand ermittelt und der Kontaktwiderstand von Elektrode zu Pulver wird vermessen. Die in Abschnitt 4.2 vorgestellten unterschiedlich großen Messgeometrien werden hinsichtlich gleicher Füllhöhe, Füllvolumina und Kugelanzahl untersucht. Ebenfalls werden Einflussfaktoren, wie Hubgeschwindigkeit und Füllmenge, untersucht. Diese Messungen werden an ungesiebten und an gesiebten Proben durchgeführt, denn auch ein Einfluss der Pulvergröße ist zu erkennen und dieser soll genauer untersucht werden.

5.1.1. Ermittlung des Systemwiderstands ohne Pulver

Misst man mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Messanordnung eine Widerstandskurve, dann setzt sich der gemessene Widerstand neben dem Widerstand des Pulvers selbst aus den intrinsischen Widerständen der Kabel und der Elektroden, sowie allen Kontaktwiderständen, wie Messgerät-Kabel, Kabel-Elektrode, Elektrode-Elektrode und Elektrode-Pulver, zusammen. Will man den Widerstand des Pulvers R_{Pulver} bestimmen muss man zuerst den Gesamtwiderstand aller anderen Komponenten kennen. Dieser Widerstand wird als Systemwiderstand R_{Sys} bezeichnet und es gilt $R_{Ges} = R_{Pulver} + R_{Sys}$.

Um den Systemwiderstand zu messen wird eine Messung ohne Pulver durchgeführt. Diese Messung ergibt mit der 2 cm Durchmesser Geometrie einen Widerstand von $65,24 \pm 2,01 \text{ m}\Omega$, dieser Systemwiderstand ist über den gesamten Kraftbereich von 1 - 1000 N konstant. Der Unterschied zu einer Pulvermessung ist, dass die Kontaktflächen zwischen Pulver und Elektroden wegfallen und eine Elektrode-Elektrode Kontaktfläche entsteht, welche bei einer Pulvermessung nicht existiert.

Neben der Geometrie mit einem Durchmesser von 2 cm wurden auch die Geometrien mit einem Durchmesser von 1 cm und 3 cm vermessen, daraus soll festgestellt werden, ob der Kontaktwiderstand der Elektroden abhängig von der Fläche ist. Es stellte sich heraus, dass der Widerstand aller Geometrien gleich, mit einem Wert von $R_{Sys} \approx 65 \text{ m}\Omega$, ist. Daraus kann man schließen, dass der Kontaktwiderstand zweier Kupferflächen verglichen zum gesamten Systemwiderstand vernachlässigbar gering ist. Hier ist zu erwähnen, dass der größte Einfluss auf den Systemwiderstand die Stecker der Messleitungen sind. Werden die Messleitungen entfernt und wieder angeschlossen kann sich der Systemwiderstand um einige $\text{m}\Omega$ ändern. Durch Drehen der Stecker in der Buchse kann sozusagen der bestmögliche Systemwiderstand eingestellt werden.

In einem weiteren Experiment wurde das Pulver durch einen zylinderförmigen Kupferblock mit einer definierten Größe, welche einem Füllvolumen von 5 ml in der 2 cm Geometrie entspricht, ersetzt. Aus dieser Messung sollte der Widerstand dieses Kupferblocks vermessen und später mit einem Sättigungswiderstand einer Pulverprobe verglichen werden. Der Widerstandswert des Kupferblocks belief sich jedoch auf $65 \text{ m}\Omega$ und konnte nicht mit dem

Systemwiderstand verglichen werden, es besteht zwar ein minimaler Unterschied, dieser liegt aber in der Messtoleranz des Messgerätes.

Der Systemwiderstand von $65 \text{ m}\Omega$ bezeichnet aber nur intrinsische Widerstände und der Kontaktwiderstand von Elektrode zu Pulver ist noch nicht berücksichtigt. In Messungen mit Pulver soll der Kontaktwiderstand von Elektrode zu Pulver bestimmt werden, um den gesamten Systemwiderstand abschätzen zu können.

5.1.2. Ermittlung des Systemwiderstands mit Pulver

In Abschnitt 5.1.1 wurde der Systemwiderstand ohne Pulver vermessen. Um den gesamten Systemwiderstand inklusive dem Pulver-Elektrode Kontaktwiderstand zu bestimmen, wird eine Messung mit Pulver mit der vorherigen Messung ohne Pulver verglichen.

Dazu orientierten wir uns an der Arbeit von MAMUNYA et al., diese betrachten den Widerstand von Kupferpulver bei konstantem Druck in Abhängigkeit der Füllhöhe von unterschiedlichen Korngrößen [6]. Durch lineare Extrapolation hin zu einer Füllhöhe von 0 mm konnten sie den Systemwiderstand mit Pulver bestimmen. Verwendet wurde ein zu diesem Aufbau ähnlicher Messstand, der in einem Druckbereich von $0 - 25 \text{ kg/cm}^2$ Messungen durchführen kann, dieser Bereich entspricht $0 - 770 \text{ N}$ in der 2 cm Geometrie in dem hier verwendeten Aufbau.

Abbildung 5.4a zeigt die Ergebnisse der Widerstandsmessung von Kupferpulver in unterschiedlichen Korngrößen bei konstantem, unbekanntem Druck durchgeführt von MAMUNYA. Abbildung 5.4b zeigt die Widerstandswerte von kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugeln bei einer konstanten Kraft von 50 N in der 2 cm Geometrie.

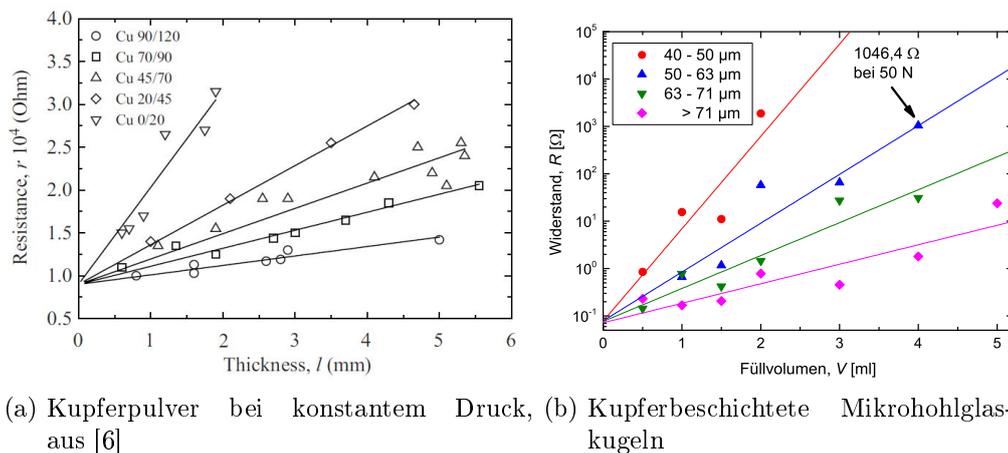


Abbildung 5.4.: Vergleich des Widerstands R von kupferbeschichteten S38 Mikrohohlglaskugeln (Kupferschichtdicke von $11,5 \text{ nm}$) bei einer konstanten Kraft von $F = 50 \text{ N}$ mit Kupferpulver [6] bei konstantem Druck in unterschiedlichen Füllvolumen V und unterschiedlichen Korngrößen.

Der Kraftwert von 50 N geht auf Erfahrungswerte zurück und wurde so gewählt, dass bei jedem Füllvolumen noch ein Widerstand unterhalb der Perkolationschwelle gemessen wird.

Ebenfalls wurde das Füllvolumen auf maximal 5 ml (entspricht einer Füllhöhe von 15,9 mm) beschränkt, da sonst die vorherige Bedingung nicht mehr erfüllbar gewesen wäre. Der Zusammenhang von Widerstand zu Füllvolumen ist bei kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugeln nicht linear wie bei Kupferpulver, sondern exponentiell, vermutlich aufgrund des doppelt-logarithmischen Zusammenhanges von Kraft und Widerstand. Dennoch ergibt sich bei einer Extrapolation hin zu 0 ml Füllvolumen ein Widerstandswert von $76,4 \pm 2,6 \text{ m}\Omega$.

Vergleicht man den Systemwiderstand mit Pulver von $76,4 \pm 2,6 \text{ m}\Omega$ mit dem Systemwiderstand ohne Pulver aus Abschnitt 5.1.1, so ergibt sich eine Differenz von $11,16 \text{ m}\Omega$. Dieser Wert repräsentiert den reinen Kontaktwiderstand von Pulver zu Elektrode und ist von der Korngröße unabhängig. Mit dem Pulver-Elektroden Widerstand ist der letzte Teil des Systemwiderstands bekannt und im Folgenden kann nur mehr der reine Kontaktwiderstand der Pulverpartikel untereinander betrachtet werden.

Anhand eines typischen kraftabhängigen Kurvenverlaufs einer Widerstandsmessung (vgl. Abbildung 5.2) kann erklärt werden, warum es wichtig ist, dass alle Widerstandswerte vor der Perkolationschwelle ausgelesen werden müssen. Befindet man sich vor der Schwelle kommt man in den Bereich, in dem der Widerstand maximal ist. Trägt man diese Werte in ein Diagramm ein, bleibt der Widerstand mit steigendem Füllvolumen konstant und es kann keine Extrapolation mehr durchgeführt werden. Wie bereits zuvor erwähnt, wurden der Kraftwert und die Begrenzung der Füllvolumen durch dieses Kriterium bestimmt und sind auf Erfahrungswerte zurückzuführen.

5.1.3. Untersuchen der Auswirkung von unterschiedlichen Füllvolumina

In diesem Abschnitt wird das Verhalten einer Probe in verschiedenen Korngrößen für unterschiedliche Füllvolumina beziehungsweise Füllhöhen bestimmt. Dadurch soll der Einfluss der Füllhöhe auf die Messung verstanden werden. Sollte bei anderen Proben nicht genügend Menge vorhanden sein, müssen sie dennoch mit einer bestehenden Messung verglichen werden können.

Um die Kurvenverläufe der Messungen mit unterschiedlichen Füllvolumina übersichtlich darstellen zu können, wird wie zu Beginn von Kapitel 5 beschrieben, der Kraftwert an der Perkolationschwelle ausgelesen und dann in Abhängigkeit des Füllvolumens dargestellt. Als Schwellwert wird ein Widerstand von $R_{Schwellwert} = 10^5 \Omega$ gewählt und der zugehörige Kraftwert ausgelesen. Aufgrund der doppelt-logarithmischen Darstellung eines typischen kraftabhängigen Kurvenverlaufs einer Widerstandsmessung (vgl. Abbildung 5.2) ist die Perkolationschwelle einfach erkennbar. Das Kraftintervall in dem der Widerstand fällt ist sehr schmal und durch die Wahl des Schwellwertes von $R_{Schwellwert} = 10^5 \Omega$ liegt die zugehörige Kraft ungefähr in der Mitte dieses Kraftintervalls. Der Schwellwert kann auch bei einem anderen Widerstandswert festgelegt werden, dadurch wird der Kraftwert verringert oder erhöht, je nachdem ob der Schwellwert erhöht oder verringert wird. Mathematisch soll dieser Widerstandswert den Wendepunkt der Kurve darstellen, dieser kann aber aufgrund des nicht berechenbaren Kurvenfits nicht exakt berechnet werden.

Abbildung 5.5 zeigt die Abhängigkeit der Kraftwerte unterschiedlicher Korngrößen vom Füllvolumen. Zu erkennen ist eine lineare Abhängigkeit der Kraft vom Füllvolumen der einzelnen Korngrößen. Um diese lineare Abhängigkeit plausibel zu machen, kann man argumentieren, dass jeder Kontakt jeder einzelnen Kugel eine gewisse Kraft benötigt, um leitfähig zu werden. Füllt man also mehr Kugeln in den Messzylinder wird mehr Kraft gebraucht, da mehr Kontakte vorhanden sind, denn die Anzahl der Kontakte steigt linear mit der Anzahl der Kugeln.

Ebenfalls tritt eine Erhöhung der Steigung mit Verringerung der Korngröße auf. Nimmt man ein bestimmtes Volumen und vergleicht zwei Korngrößen, befinden sich bei kleineren Korngrößen mehr Kugeln in diesem Volumen, als bei größeren Korngrößen. Durch dieses Verhalten steigt auch die Anzahl der Kontakte mit dem Verringern der Korngröße und damit die benötigte Kraft, um ein vollständig leitfähiges Pulverbett zu erhalten.

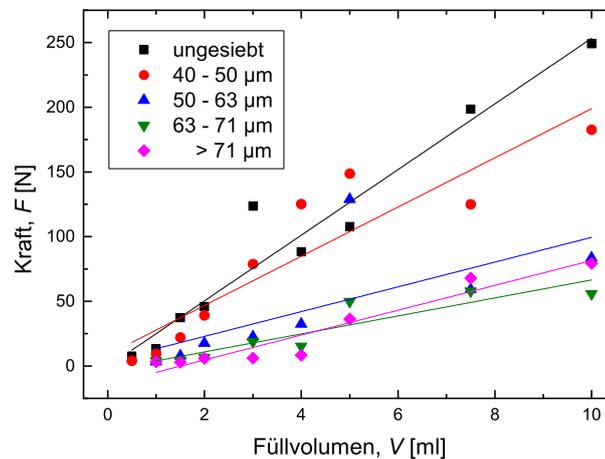


Abbildung 5.5.: Einfluss des Füllvolumens V auf die Perkolationskraft F für unterschiedliche Korngrößen. Das vermessene Pulver besteht aus kupferbeschichteten S38 Mikrohohlglaskugeln mit einer 11,5 nm dicken Kupferschicht und es wurde in der 2 cm Geometrie vermessen.

Bei dieser Betrachtung der Messungen wird bereits klar, dass die Messung ungenauer wird, je größer das Füllvolumen wird. Das maximale Füllvolumen sollte bei 5 ml in der 2 cm Geometrie angesiedelt werden. Ein großer Einflussfaktor ist die Kraftverteilung im Pulver, welche in Abschnitt 2.5 bereits theoretisch behandelt wurde, und im Abschnitt 5.1.7 wird versucht die Kraftverteilung anschaulich darzustellen.

5.1.4. Messen mit unterschiedlichen Messgeometrien

In diesem Abschnitt werden die drei Messgeometrien mit unterschiedlichen Durchmessern (die 1 cm, 2 cm und 3 cm Durchmesser Geometrie) untersucht. Abbildung 4.6 zeigt eine Skizze der Messanordnung mit dem Zylinderdurchmesser d und der Füllhöhe z . Durch die Betrachtung von gleichen Füllvolumina, gleicher Füllhöhe und gleicher Kugelanzahl in den unterschiedlichen Messzylindern soll der Einfluss der Geometrie auf die Pulvermessung abgeschätzt werden.

Für alle Messungen in den verschiedenen Geometrien wurde eine kupferbeschichtete Probe mit einer Kupferschichtdicke von 11,5 nm verwendet. Auch hier werden unterschiedliche Korngrößen betrachtet und der Einfluss der Korngröße in den unterschiedlichen Geometrien diskutiert.

Die Idee zur Vermessung verschiedener Geometrien kommt aus der Theorie der Widerstandsnetzwerke in Kombination mit der Perkolationstheorie und der Druckverteilung in der Pulversäule, entsprechend den Abschnitten 2.9, 2.8 und 2.5.

Generell bilden sich in einem Widerstandsnetzwerk Serien- und Parallelschaltungen aus. Lässt man das Füllvolumen gleich und ändert den Durchmesser des Messzylinders, so bilden sich, unter vereinfachter Betrachtung, in einem breiteren Zylinder mehr Parallel- als Serienschaltungen aus. Einen ebenso großen Einfluss hat die Füllhöhe auf die Messung, denn je höher die Pulversäule umso, mehr Kraft geht durch Reibung von Pulver und Zylinder in der Zylinderwand verloren. Um alle Korngrößen miteinander vergleichen zu können, wird die Kugelanzahl ebenfalls konstant gehalten und in den verschiedenen Geometrien untersucht.

5.1.4.1. Gleiche Füllvolumina

Bei gleichen Füllvolumina bilden sich in einem breiteren Zylinder mehr Parallelschaltungen als in einem schmälere Zylinder. In diesem Unterkapitel wird das Füllvolumen von 5 ml in allen drei Messgeometrien gleich gehalten, unabhängig von der Korngröße, um den Effekt von unterschiedlich vielen Parallel- und Serienschaltungen zu vermessen.

Abbildung 5.6 zeigt den Einfluss der Zylinderdurchmesser auf die Pulverwiderstandsmessung. Zu erkennen ist ein linearer Abfall der Perkulationskraft durch das Vergrößern des Messzylinders. Betrachtet man dieses Ergebnis hinsichtlich der Parallel- und Serienschaltungen, dann war ein solcher Verlauf zu erwarten. Zusätzlich wird durch den höheren Füllstand in den kleineren Zylindern mehr Kraft benötigt, um das gesamte Pulverbett leitfähig zu machen.

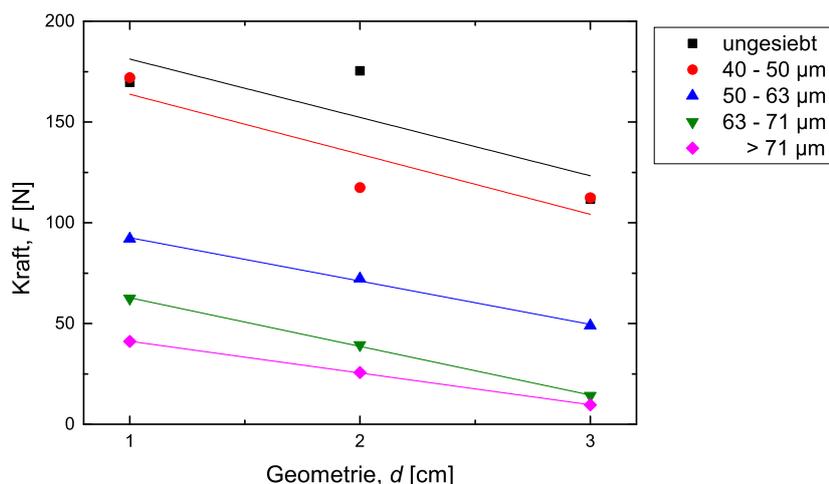


Abbildung 5.6.: Einfluss der Geometrie auf die Perkulationskraft F bei konstant gehaltenem Volumen V von 5 ml. Aufgetragen ist die Kraft F über den Durchmesser d des Messzylinders und es werden alle Siebstufen einer Probe betrachtet.

Geometrische Überlegungen ergeben für ein Füllvolumen von 5 ml in der 1 cm Geometrie eine Füllhöhe von 6,37 cm, in der 3 cm Geometrie entsprechen 5 ml nur einer Füllhöhe von 0,71 cm. Betrachtet man jedoch explizit eine Korngröße, dann bleibt die Anzahl an Kugeln in allen Geometrien gleich, vergleicht man hingegen unterschiedliche Korngrößen ist dies nicht der Fall.

Der Einfluss der Korngrößen kann wieder durch Vergleichen der Kontaktanzahl (wie in Abschnitt 5.1.3) erklärt werden. Bei gleichem Füllvolumen erhält man durch Verringerung der Korngröße mehr Partikel, das bedeutet wiederum mehr Kontakte und somit mehr benötigte Kraft, um ein leitfähiges Pulverbett zu erhalten.

Durch die gleiche Anzahl an Kugeln in einer Siebstufe ist die Steigung der Kurven unabhängig von der Korngröße, von Siebstufe zu Siebstufe ist die Anzahl an Kontakten allerdings nicht gleich, was wiederum die unterschiedlichen Ordinatenabschnitte erklärt. Man kann die nötige Perkolationskraft in den verschiedenen Geometrien rein auf die unterschiedlichen Füllhöhen in den Zylindern zurückführen.

5.1.4.2. Gleiche Füllhöhe

Vergleicht man die unterschiedlich großen Geometrien, bei gleichzeitig gleichem Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode, dann sind in der größten mehr Parallelschaltungen als in den kleineren vorhanden. Erwartet wird, dass bei der größten Geometrie die wenigste Kraft aufgebracht werden muss, aufgrund der erhöhten Anzahl an Parallelschaltungen.

Als Füllhöhe wurde $z = 15,9$ mm gewählt, das entspricht in der 2 cm Geometrie einem Füllvolumen von 5 ml. Abbildung 5.7a zeigt die Änderung der Perkolationskraft in den unterschiedlichen Messzylindern bei gleicher Füllhöhe z des Pulvers. Eine lineare Erhöhung der notwendigen Kraft mit dem Vergrößern der Messgeometrie bei gleicher Füllhöhe des Pulvers wurde festgestellt. Die Steigung der vom Zylinderdurchmesser abhängigen Kraft nimmt mit Verringerung der Korngröße zu.

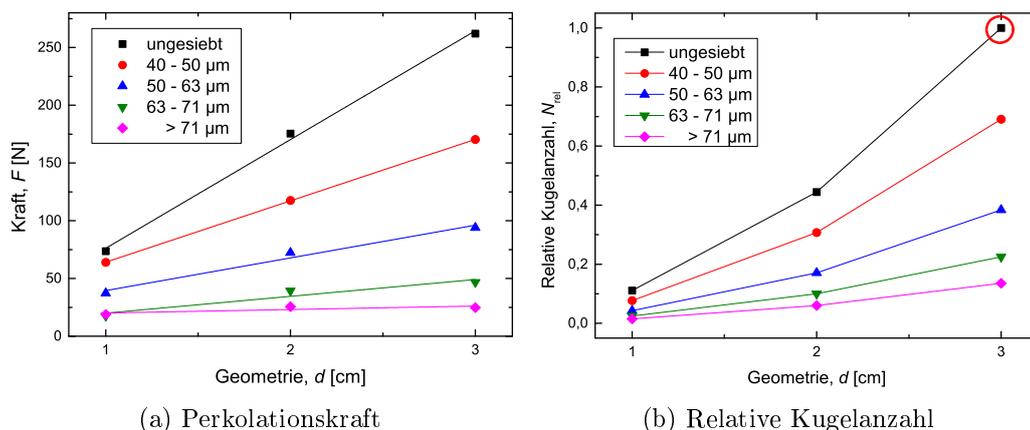


Abbildung 5.7.: (a) Einfluss der Geometrie auf die Perkolationskraft F bei konstanter Füllhöhe $z = 15,9$ cm. (b) Relative Kugelanzahl N bei einer Füllhöhe $z = 15,9$ cm abhängig von der Geometrie.

Erwartet wurde, dass aufgrund der vermehrten Parallelschaltungen die Kraft mit steigendem Geometriedurchmesser d sinkt, ähnlich wie in Abschnitt 5.1.4.1 beim Vermessen gleicher Füllvolumina. Mit diesem Ergebnis kann die Theorie der Parallel- und Serienschaltungen nicht zutreffen und das vermessene Verhalten muss anders erklärt werden.

Eine mögliche Erklärung könnte die Anzahl an Kontakten liefern. Abbildung 5.7b zeigt die relative Anzahl an Kugeln normiert auf die maximale Kugelanzahl im Diagramm (rot markiert). Bei gleicher Füllhöhe tritt die maximale Kugelanzahl in der größten Geometrie (3 cm) mit der kleinsten Korngröße (ungesiebttes Pulver) auf. Es ist sofort die Ähnlichkeit der beiden Abbildungen zu erkennen, also liegt es nahe, dass der Kraftverlauf sich direkt aus der Anzahl der Kontakte im Pulverbett ergibt.

5.1.4.3. Gleiche Kugelanzahl

Um die einzelnen Korngrößen vergleichen zu können, wird eine Widerstandsmessung mit gleicher Kugelanzahl in den verschiedenen Siebstufen durchgeführt. Eine Kugelanzahl von $1,2 \cdot 10^7$ Kugeln wurde gewählt, denn mit dieser Anzahl errechnet sich ein messbares Füllvolumen für fast alle Korngrößen. Das ungesiebte Pulver wird nicht gemessen, denn durch den kleinen mittleren Durchmesser ergibt sich ein nicht mehr messbares Volumen von 0,07 ml für $1,2 \cdot 10^7$ Kugeln, was einer Füllhöhe von 0,23 mm in der 2 cm Geometrie entspricht.

Abbildung 5.8 zeigt die Perkolationskraft bei konstant gehaltener Kugelanzahl unterschiedlicher Korngrößen in Abhängigkeit des Zylinderdurchmessers. Es ist zu erkennen, dass die Perkolationskraft der einzelnen Korngrößen in einer Geometrie gleich ist, daraus schließt man, dass die Kraftschwelle in einer Geometrie unabhängig von der Korngröße und der Füllhöhe ist, sobald sich gleich viele Kugeln im Messzylinder befinden.

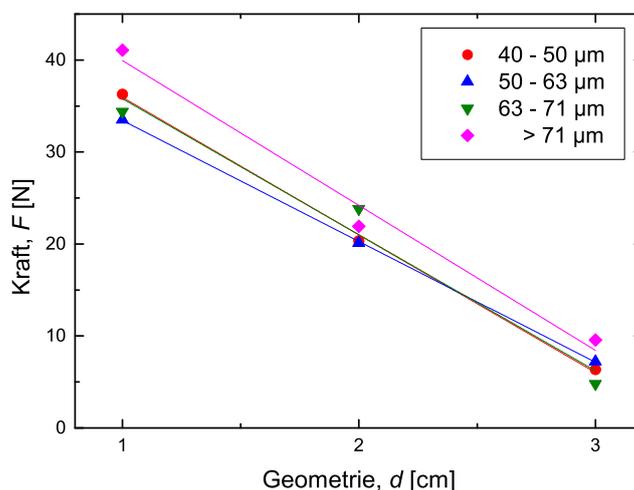


Abbildung 5.8.: Einfluss der Geometrie auf die Perkolationskraft F bei konstant gehaltener Kugelanzahl N von $1,2 \cdot 10^7$. Aufgetragen ist die Kraft F über den Durchmesser d des Messzylinders und es werden alle Siebstufen einer Probe betrachtet.

Betrachtet man die unterschiedlichen Zylinderdurchmesser, wird der lineare Zusammenhang

zwischen der Kraft und dem Durchmesser deutlich. Wie bereits in den beiden vorherigen Abschnitten 5.1.4.1 und 5.1.4.2, wo ein konstantes Füllvolumen und eine konstante Füllhöhe betrachtet wurden, ist die Perkolation abhängig vom Geometriedurchmesser und der daraus resultierenden unterschiedlichen Füllhöhe. Die dort gewonnenen Erkenntnisse spiegeln sich in dieser Messung wider und zusätzlich kann noch festgestellt werden, dass bei gleicher Kugelanzahl die unterschiedlichen Korngrößen die gleiche Perkulationskraft aufweisen, vorausgesetzt man betrachtet Proben mit gleicher Schichtdicke.

Dieser ermittelte Zusammenhang zwischen den Korngrößen motiviert zur Einführung des Konzeptes der *mikroskopischen Kraft pro Kugel* $f = F/N$. Dieses Konzept wurde bereits von TSCHERNE im Rahmen seiner Arbeit [54] eingeführt und durch diese Messungen bestätigt. Wie in Abschnitt 3.4 beim Auswerten der mittleren Kugeldurchmesser d_m erklärt, kann die Kugelanzahl N in einem gegebenen Volumen V_z und einem mittleren Durchmesser d_m mithilfe von Gleichung 3.5 bestimmt werden. Ersetzt man die Kugelanzahl mit Gleichung 3.5 ergibt sich die mikroskopische Kraft pro Kugel zu

$$f = \frac{F}{N} = \frac{F d^3 \pi}{6 f_P V_z}. \quad (5.1)$$

Wobei d dem mittleren Kugeldurchmesser, f_P der Packungsdichte und V_z dem gewählten Füllvolumen entspricht. Eine Auswertung der mittleren Durchmesser und zugehöriger Kugelanzahl für ein Füllvolumen von 5 ml befindet sich in Anhang A.1.

Weitere Betrachtungen hinsichtlich der mikroskopischen Kraft pro Kugel und den Einfluss dieser auf die Widerstandsmessung werden in Abschnitt 5.9 getätigt.

5.1.5. Auswirkung der Hubgeschwindigkeit

In seiner Arbeit schlägt EULER [8] einen Einfluss der Geschwindigkeit, mit welcher der Druck auf das Pulver angewendet wird, vor. Ebenfalls wird von EULER vermerkt, dass der Einfluss der Geschwindigkeit bei einem gewissen Druck ein Maximum aufweist und bei anderen Drücken nicht so ausgeprägt ist. Basierend auf diesen Erkenntnissen beschäftigen wir uns in diesem Abschnitt mit dem Einfluss der Elektrodenhubgeschwindigkeit auf die Widerstandsmessung.

Zur Durchführung der Messung wurde für jede Geschwindigkeit eine neue 5 ml Probe vorbereitet und vermessen, um den Ausgangszustand für alle Messungen möglichst konstant zu halten. Eine gesiebte, kupferbeschichtete Probe mit einer Schichtdicke von 11,5 nm wurde verwendet. Die Auswahl einer Siebstufe wird dadurch begründet, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Pulvers vorliegen sollte, verwendet wurde die Siebstufe 63 - 71 μm .

Abbildung 5.9 zeigt den Einfluss der Hubgeschwindigkeit auf die Perkolationsschwelle und es ist kein eindeutiger Einfluss der Hubgeschwindigkeit auf die Messung zu erkennen. Die scheinbare Änderung in der Abbildung der Perkulationskraft ist dem Messfehler der Messanordnung zuzuschreiben, welcher in Abschnitt 5.1.8 gesondert diskutiert wird. Mittelt man diese Ergebnisse dann ergibt sich ein Kraftwert von $26,12 \pm 2,92$ N, das entspricht einem Feh-

ler von $\pm 11,19\%$. Der durchschnittliche Fehler einer Pulvermessung wird von EULER mit 10% angegeben, als oberes Limit nimmt er 30% an und die beste Genauigkeit der Messung wird mit $3 - 5\%$ angegeben. Er beschreibt auch, dass die Größe dieses Fehlers bis zu einem gewissen Grad von der Art der Probe und der Messmethode abhängt. Diese Erkenntnisse untermauern, dass kein Einfluss der Geschwindigkeit auf die Perkolationskraft vermessen wurde.

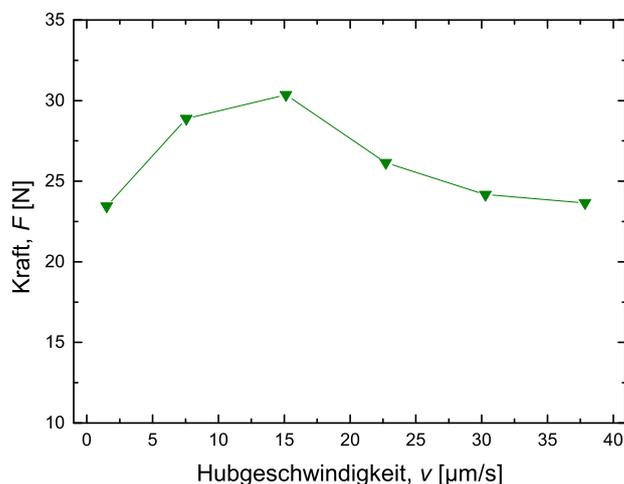


Abbildung 5.9.: Auswirkung der Elektrodenhubgeschwindigkeit auf die Pulvermessung. Das verwendete Pulver ist $63 - 71\ \mu\text{m}$ großes kupferbeschichtetes S38 Pulver mit einer Kupferschichtdicke von $11,5\ \text{nm}$, vermessen in der $2\ \text{cm}$ Geometrie.

Das Umordnen und Ausbilden der Kontakte wird durch die Hubgeschwindigkeit bestimmt. Die Überlegung war, dass durch die Geschwindigkeit möglicherweise der Punkt, an dem das Pulverbett leitfähig wird, beeinflusst wird. Ein weiterer Gedanke hinter dem Experiment war, dass bei kleinen Geschwindigkeiten der Widerstand driftet (Details zum Driften des Widerstands werden in Abschnitt 5.4 präsentiert) und wahrscheinlich eine abgeänderte Widerstandskurve zustande kommt, was aber offensichtlich beides nicht der Fall ist.

5.1.6. Verdichtung des Pulvers

In Abschnitt 2.6 wird die Pulververdichtung theoretisch behandelt, hier sollen die gemessenen Daten anhand der in Abschnitt 2.6.2 erklärten Kawakita-Gleichung ausgewertet werden.

Die Kawakita-Gleichung bietet die Möglichkeit, die Volumsreduktion mit der einwirkenden Kraft zu verknüpfen. Mit den in der Gleichung auftretenden Parametern kann die Ausgangsporosität ($E = 1 - f_P$) bestimmt werden. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass der lineare Fit, welcher zur Bestimmung der Porosität benötigt wird, oft Abweichungen zur echten Ausgangsporosität aufgrund der nicht Linearität der Kurve ergibt.

Verwendet wird kupferbeschichtetes S38 Pulver, wobei die Schichtdicke und die Beschichtung generell für diese Betrachtung außer acht gelassen werden können. Betrachtet wird nur das gesiebte Pulver und das ungesiebte wird nicht vermessen.

Um die Daten auswerten zu können werden zwei Gleichungen benötigt, Gleichung 2.31, welche die Volumsreduktion beschreibt, sowie Gleichung 2.30, die eigentliche Kawakita-Gleichung. Mit Hilfe der beiden Formeln wird versucht die Ausgangspackungsdichte f_P zu berechnen.

Abbildung 5.10a zeigt die relative Volumsreduktion verschiedener Korngrößen. Der steile Anstieg bei kleinen Kräften (1) entspricht dem Umordnen des Pulvers bis die maximale Dichte ohne Verformung erreicht wurde. Das flache Mittelstück (2) entspricht einer elastischen Verformung der Pulverpartikel, bis hin zum nächsten steilen Anstieg (3). Dieser Bereich (3) würde bei festen Partikeln der plastischen Verformung entsprechen, bei Mikrohohlglaskugeln hingegen tritt keine plastische Verformung auf, sondern die Kugeln beginnen zu brechen. Nach diesem steilen Anstieg folgt ein flaches Stück (4), am besten bei der Siebstufe > 71 zu erkennen, dieser Bereich entspricht erneut der Umordnung und der elastischen Verformung der Kugelbruchstücke.

Abbildung 5.10b zeigt die Ergebnisse der Kawakita-Gleichung der verschiedenen Korngrößen. Dabei wird die Kraft F durch die relative Volumsreduktion C dividiert und als Funktion der Kraft F aufgetragen [21]. Betrachtet man die mathematische Form der Kawakita-Gleichung (Gleichung 5.2) dann wird klar, dass daraus eine Gerade resultieren sollte. Aus der grafischen Darstellung der Gleichung können die Parameter der Geradengleichung abgelesen werden.

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{P}{a} \quad (5.2)$$

Die Korngröße 63 - 71 μm ist über den gesamten Kraftbereich aufgetragen, die anderen Kurven sind bereits gekürzt auf den Kraftbereich vor dem Brechen der Kugeln (ist bei der Größe 40 - 50 μm bereits der gesamte Kraftbereich), dies entspricht dem jeweiligen Kraftbereich von (2). In Tabelle 5.2 sind die Bruchkräfte (Übergang von Bereich (2) nach (3)) der Korngrößen eingetragen, welche aus der relativen Volumsänderung entnommen wurden.

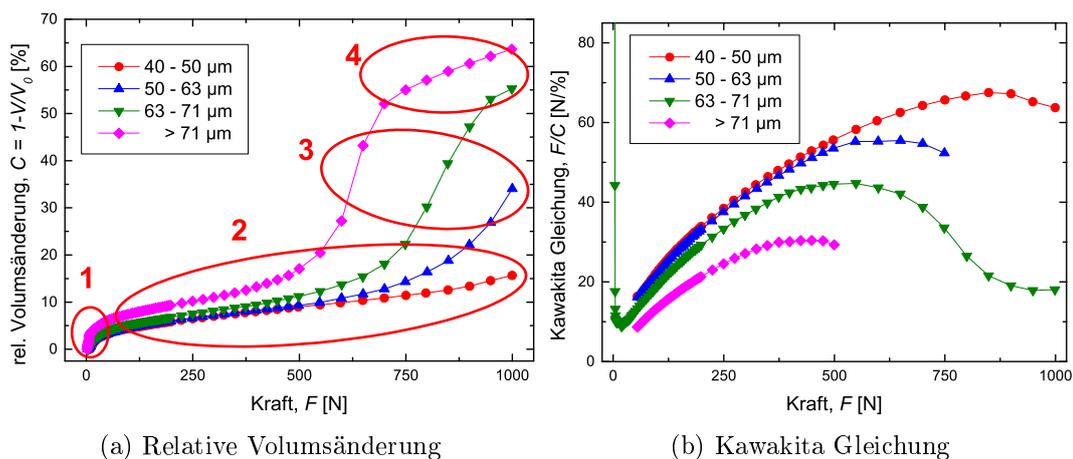


Abbildung 5.10.: (a) Darstellung der relativen Volumsänderung C . (b) Darstellung der Kawakita-Gleichung F/C über die Kraft F . Vermessen wurde eine kupferbeschichtete S38 Probe in der 3 cm Geometrie.

Der lineare Fit wurde im Kraftbereich (2) angesetzt, in diesem Bereich sind die Kugeln noch nicht gebrochen, denn die Volumsänderung durch den Bruch wird in der Kawakita-Gleichung nicht mitberücksichtigt. In Tabelle 5.1 wird der aus dem Fit extrahierte Parameter der Steigung a^{-1} , welcher mit der Packungsdichte f_P über $f_P = (1-a)$ in Verbindung gebracht werden kann, aufgelistet.

Kugelgrößen μm	a^{-1}	f_P
40 - 50	5,95227	0,832
50 - 63	6,42654	0,844
63 - 71	6,08356	0,836
> 71	5,25987	0,810

Tabelle 5.1.: Steigung a^{-1} der Kawakita-Gleichung für verschiedenen Korngrößen und die daraus errechnete Packungsdichte f_P zu Beginn der Messung.

Die Werte der Packungsdichte f_P sind für alle Korngrößen annähernd gleich, daraus kann man schließen, dass die Vorbereitungsprozedur, welche in Abschnitt 3.5 erwähnt wird, funktioniert und ein gleicher Ausgangszustand für alle Korngrößen erreicht wird.

Vergleicht man diese Werte der Packungsdichte $f_P = 0,830 \pm 0,013$ mit Werten der Packungsdichte für monodisperse Mischungen $f_P \approx 0,6$ (aus Abschnitt 2.7), so ist die hier errechnete deutlich höher. Zum einen ergibt sich ein Fehler aus dem linearen Fit der nichtlinearen Kurve, zum anderen wird in der Betrachtung der Bereich des Umordnens vernachlässigt und nur das bereits umgeordnete Pulver (entspricht Bereich (2)) betrachtet, welches intuitiv eine höhere Packungsdichte als das unverdichtete Pulver aufweisen muss.

Es wurde behauptet, dass der zweite steile Anstieg (3) in Abbildung 5.10a dem Brechen der Kugeln entspricht. Um dies nicht nur zu behaupten sondern es auch zu überprüfen, wurden mit einem Lichtmikroskop Bilder der Kugeln an und in der Nähe dieses Kraftwertes aufgenommen. Abbildung 5.11 zeigt die Kugeln der Siebstufe > 71 μm nach dem Pressvorgang, die maximal aufgebrauchte Kraft wurde stufenweise erhöht und für jedes Bild eine neue Probe verwendet.

Da diese Bilder von den in der 2 cm Geometrie gepressten Kugeln stammen, sind sie nicht vergleichbar mit Abbildung 5.10a. Die Verwendung der kleineren Geometrie bewirkt eine Verschiebung der Flanke, welche bei 500 - 700 N liegt, hin zu kleineren Kraftwerten, auf 300 - 500 N. In genau diesem Bereich der Flanke wurden die Bilder aufgenommen. Die Aufnahme bei 200 N liegt noch im flachen Bereich (2) und es sind noch keine zerstörten Kugeln zu sehen. Im Bereich 300 N und 400 N befindet man sich genau in der Flanke und es werden immer mehr Kugeln zerstört. Bei 500 N, was dem Bereich (4) entspricht, sind bereits fast alle Kugeln zerstört.

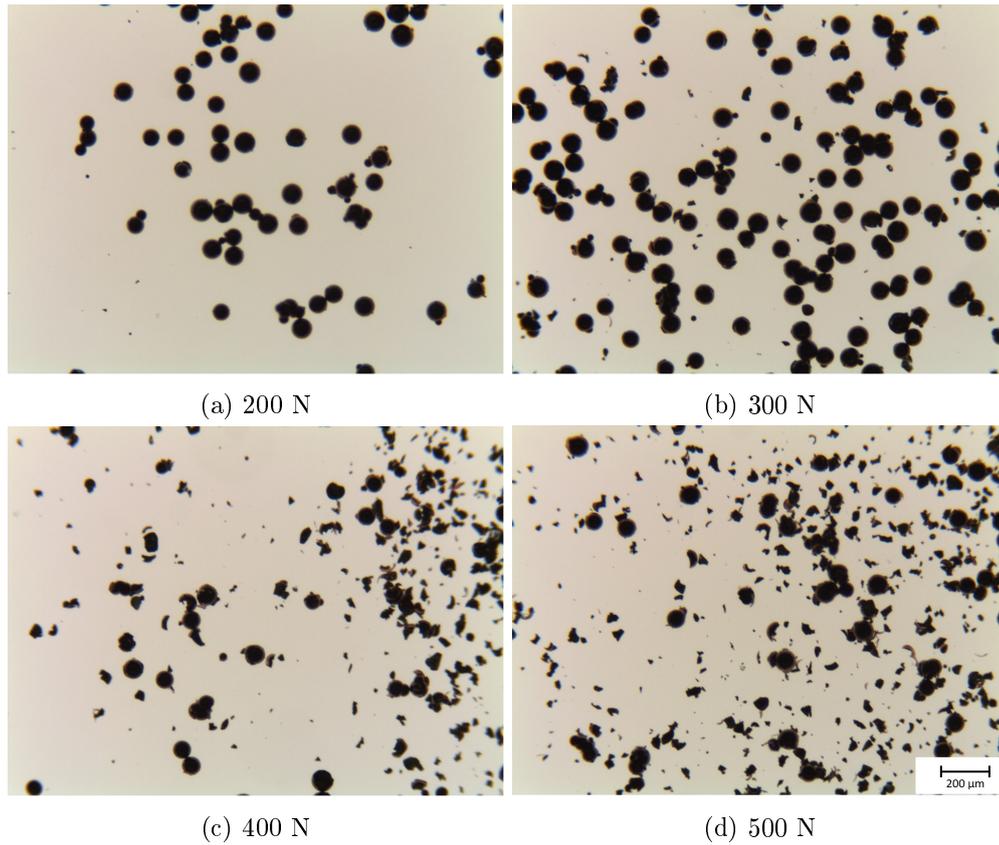


Abbildung 5.11.: Brechen der Mikrohohlglaskugeln mit zunehmender Krafteinwirkung. Die verwendete Probe ist kupferbeschichtetes S38 Pulver in der Siebstufe $> 71 \mu\text{m}$, gepresst in der 2 cm Geometrie.

In Tabelle 5.2 wird eine Abschätzung der Bruchkraft F_{Bruch} in der 2 cm Geometrie für die verschiedenen Korngrößen gegeben. Diese Schätzung ist sehr konservativ, damit man auch sichergehen kann, dass bei dieser Kraft nur wenige Kugeln zerbrochen werden. Laut WATKINS unterliegt die Bruchkraft von Mikrohohlglaskugeln der Weibull-Statistik [55] und somit kann nur mit einer gewissen statistischen Sicherheit gesagt werden, ob die Kugeln wirklich bei einer gewissen Kraft brechen oder nicht.

Kugelgrößen μm	F_{Bruch} N	f_{Bruch} μN
ungesiebt	800	0,94
40 - 50	500	8,08
50 - 63	400	11,64
63 - 71	350	17,39
> 71	300	24,78

Tabelle 5.2.: Auswertung der relativen Volumsänderung zur Bestimmung der Bruchkraft F_{Bruch} in der 2 cm Geometrie und Berechnung der mikroskopischen Bruchkraft f_{Bruch} .

In den Arbeiten [55,56] werden einzelne Mikrohohlglaskugeln uniaxial gepresst. Die verwendeten Kugeln sind den hier verwendeten ähnlich und man kann versuchen, deren Messungen mit unseren zu vergleichen. Abbildung 5.12a zeigt die mikroskopische Bruchkraft aus Tabelle 5.2, im Vergleich dazu zeigt Abbildung 5.12b die Bruchkraft einzelner Kugeln, aus [56].

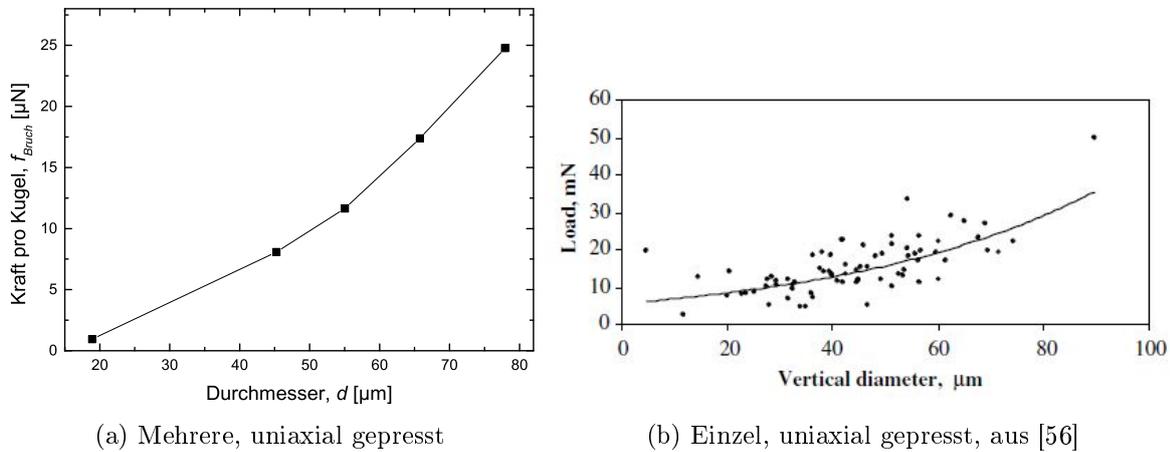


Abbildung 5.12.: Vergleich der Bruchkraft einer Pulverpressung von S38 Mikrohohlglaskugeln (a) mit der Bruchkraft von einzelnen Mikrohohlglaskugeln uniaxial gepresst (b), aus [56].

Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Abbildungen ist die Größenordnung an den y-Achsen, links μN und rechts mN . Daraus kann man schließen, dass das eingeführte Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel für die Leitfähigkeitsmessung verwendet werden kann, aber für die Betrachtung der Bruchkraft nicht in Frage kommt. Dennoch zeigt sich der gleiche Trend, umso größer der Durchmesser wird, umso mehr Kraft wird notwendig um die einzelnen Kugeln zum Brechen zu bringen. Des Weiteren muss man erwähnen, dass bei einer uniaxialen Pressung eines gewissen Füllvolumens an Mikrohohlglaskugeln nicht mehr von uniaxialem Pressen einzelner Körner gesprochen werden kann. Durch die Limitierung im Messzylinder können sich die Kugeln nicht zur Seite hin ausdehnen und werden eher gleichmäßig von allen Seiten (isostatisch), als uniaxial gepresst. Die Reibungsverluste durch das Begrenzen im Messzylinder werden in Abschnitt 5.1.7 genauer beleuchtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ausgangsdichte mit der Kawakita-Gleichung berechnet werden kann, ebenfalls kann durch die relative Volumsreduktion der Kraftwert, bei dem die Kugeln zu brechen beginnen, bestimmt werden. Das Konzept der mikroskopischen Kraft ist nicht für die Betrachtung der Bruchkraft einzelner Kugeln verwendbar.

5.1.7. Kraftverlust zwischen oberer und unterer Elektrode

Die Füllhöhe wurde bereits als ein Einflussfaktor für die Leitfähigkeitsmessung von pulverförmigen Proben identifiziert. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Füllhöhe auf die Kraft an den beiden Elektroden und den damit verbundenen Reibungsverlusten am Zylinder untersucht, um die Druckverteilung in der Pulversäule (vgl. Abschnitt 2.5) zu quantifizieren.

Abbildung 5.13a zeigt schematisch die Messanordnung wie sie in allen anderen Messungen verwendet wurde. In dieser Konfiguration ist der Messzylinder (1) über eine Stellschraube (2) mit der unteren Elektrode (3) und dadurch mit der unteren Kraftmessdose (4) verbunden und die gemessene Kraft ist an der oberen und der unteren Kraftmessdose gleich. Um die an der Zylinderwand auftretende Reibung zu untersuchen, muss der Zylinder von der unteren Kraftmessdose entkoppelt werden, dies wird in Abbildung 5.13b dargestellt. Die Verbindung des Zylinders (1) und der unteren Elektrode (3) mit der Stellschraube (2) wird gelöst und der Zylinder (1) wird auf einem Podest (5) montiert, dadurch werden die Reibungsverluste über das Podest abgeleitet und es kann ein Kraftunterschied zwischen oberer und unterer Elektrode gemessen werden.

In Abbildung 5.14 wird der Kraftunterschied zwischen oberer und unterer Elektrode bei verschiedenen Füllvolumina (-höhen) dargestellt. Verwendet wurde eine kupferbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugel Probe in der Siebstufe 50 - 63 μm , die Dicke und Art der Beschichtung ist für diese Betrachtung nicht relevant. Als Referenz wurde eine Kurve mit dem Füllvolumen 0 ml aufgenommen und es ist deutlich zu erkennen, dass eine Gerade $F_{Unten} = F_{Oben}$ entsteht. Bei allen weiteren Kurven wurde das Füllvolumen schrittweise erhöht, um die Auswirkung der Füllhöhe zu untersuchen. Betrachtet man die Kraft an der unteren Elektrode F_{Unten} , bei der Maximalkraft $F_{Oben} = 1000 \text{ N}$ an der oberen Elektrode, dann wird diese deutlich geringer je weiter man das Füllvolumen erhöht. Dieser Umstand bekräftigt die Theorie, dass die Füllhöhe eine entscheidende Rolle für das leitfähig Werden eines Pulverbettes spielt. Nimmt man für eine beliebige Probe eine beliebige Perkolationskraft an der unteren Elektrode an, dann muss die Kraft an der oberen Elektrode steigen, wenn die Füllhöhe steigt.

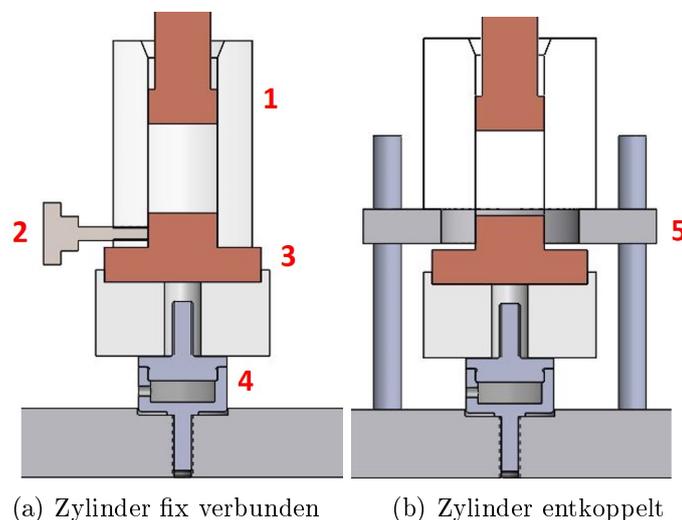


Abbildung 5.13.: Schematische Darstellung der Messanordnung. (a) zeigt die Messanordnung in der die untere Elektrode (3) und damit die untere Kraftmessdose (4) mit dem Zylinder (1) über eine Stellschraube (2) verbunden ist. In (b) wird diese Verbindung gelöst, der Zylinder (1) auf ein Podest (4) aufgesetzt und dadurch von der unteren Elektrode entkoppelt.

Bei einer Kraft $F_{Oben} = 500$ N ist in den Kurven mit Pulver ein Knick zu erkennen und dieser ist unabhängig von der Füllhöhe. Dieser Knick tritt beim Brechen der Kugeln auf und der Kraftwert deckt sich mit dem Wert für die Siebstufe 50 - 63 μm in Tabelle 5.2.

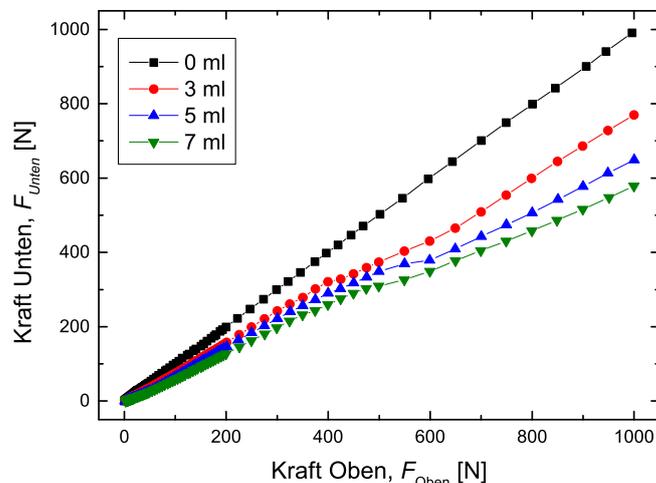


Abbildung 5.14.: Kraftunterschied zwischen der oberen und unteren Elektrode, wenn der Messzylinder auf einem Podest von der unteren Elektrode entkoppelt steht. Zur Messung wurde jeweils eine neue Füllung einer kupferbeschichteten S38 Mikrohohlglaskugel Probe in der Siebstufe 50 - 63 μm verwendet, die dazu verwendete Geometrie hat einen Durchmesser von 2 cm.

Aus diesen Ergebnissen können Rückschlüsse gezogen werden, warum die Widerstandsmessung von der Füllhöhe abhängig ist. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.3, wo die Füllhöhenabhängigkeit der Widerstandsmessung untersucht wurde, mit diesen Ergebnissen, wird sofort klar warum die Perkolationskraft mit steigender Füllhöhe zunimmt. Um ein völlig leitfähiges Pulverbett zu erhalten muss jeder Kontakt ausgebildet sein. Durch die Reibungsverluste zwischen Zylinder und Elektrode geht Kraft verloren und man muss mehr Kraft aufwenden, um eine tiefer liegende Kugel voll durch zu kontaktieren. Das heißt, je höher die Pulversäule, umso mehr Kraft geht verloren und die Perkolationskraft wird dementsprechend höher.

5.1.8. Reproduzierbarkeit der Messungen

In diesem Abschnitt wird die Reproduzierbarkeit der Pulvermessung mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messstand untersucht, um den Messfehler dieser Messanordnung zu erhalten und mit Literaturwerten zu vergleichen.

In [50] wurden bereits erste Untersuchungen zu diesem Thema unternommen, es wurde zu jedem gegebenen Kraftwert der zugehörige Widerstandswert ausgelesen und ein Mittelwert aus 5 Messungen gebildet. Durch die hier gewählte Betrachtungsweise muss die Reproduzierbarkeit der Messungen neu betrachtet und untersucht werden. Die Auswertung muss so abgeändert werden, dass zu jedem Widerstandswert der zugehörige Kraftwert ermittelt wird, um die

Abweichung der Perkolationskraft zu erhalten.

Abbildung 5.15a zeigt den Kraftwert mit absolutem Fehler und Abbildung 5.15b zeigt den relativen Fehler der Perkolationskraft von 10 Widerstandsmessungen einer kupferbeschichteten S38 Pulver mit einer Schichtdicke von 18,0 nm. Zu jedem dargestellten Widerstandswert wurde der zugehörige Kraftwert ausgelesen und ein Mittelwert aus 10 Messungen gebildet. Es wird nur der Bereich der Perkolationschwelle ausgelesen, ober- und unterhalb des dargestellten Bereichs befindet man sich in einem Sättigungsbereich und es kann kein sinnvoller Fehler berechnet werden, denn einem Widerstandswert kann ein ganzer Kraftbereich zugeschrieben werden.

Der Fehler der Messung kann so über den gesamten Bereich auf 8 % bestimmt werden. In der Literatur [8] wird der Fehler von Pulvermessungen mit 10 - 30 % angegeben, der hier vermessene Fehler liegt genau in diesem Bereich und eine reproduzierbare Messung ist gewährleistet.

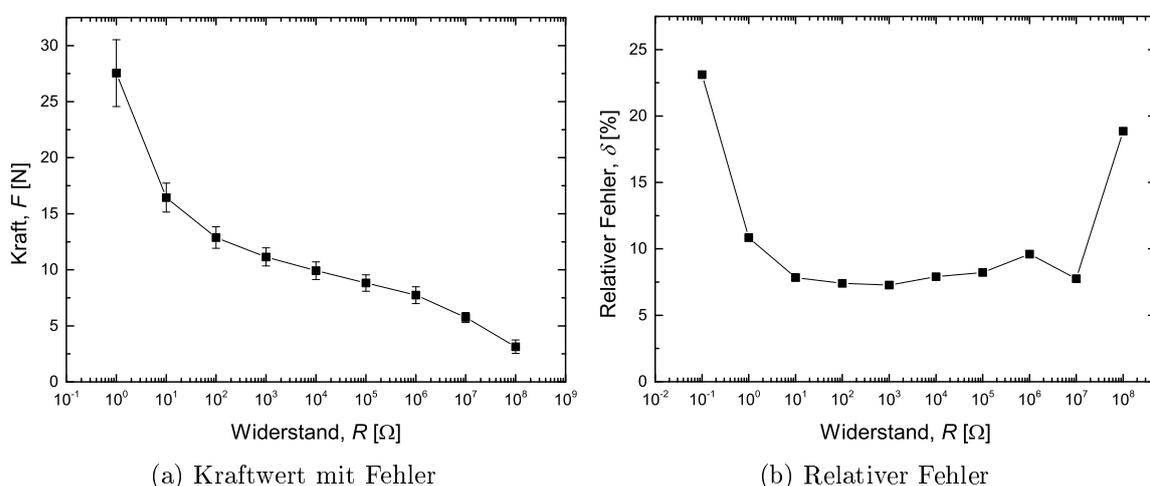


Abbildung 5.15.: Absoluter und relativer Fehler von 10 Messungen eines kupferbeschichteten S38 Pulvers mit einer Schichtdicke von 18,0 nm. Zu jedem Widerstandswert wurde der zugehörige Kraftwert ausgelesen und der absolute (a) und relative (b) Fehler berechnet. Die Probe wurde in der 2 cm Geometrie mit einem Füllvolumen von 3 ml vermessen.

5.1.9. Empfindlichkeit gegenüber Erschütterungen

In der Arbeit von TSCHERNE [54] wurde die Empfindlichkeit der Messung gegenüber Erschütterungen im Bereich geringer Kräfte erwähnt. In der Arbeit wurde noch der manuell zu bedienende Messstand verwendet und bei jeder Erschütterung in diesem Kraftbereich wurde die Widerstandsmessung empfindlich gestört. Bereits durch einen kleinen Stoß gegen den Tisch sank der Widerstand irreversibel um bis zu drei Größenordnungen.

Hier wurden diese Tests an dem automatisierten Messstand durchgeführt und es konnte kein solch drastischer Effekt festgestellt werden. Stößt man den Tisch oder den Messaufbau selbst verändert sich der Widerstand, aber nur geringfügig und nicht um Größenordnungen.

Es kann angenommen werden, dass sich das Pulver umordnet, da die Umordnung im Bereich kleiner Kräfte dominiert und weil sich der Widerstand bei beiden Messständen ändert, wenn diese einen Stoß erfahren.

Vergleicht man die zwei Messaufbauten, dann ist einer der Unterschiede, dass beim manuell zu bedienenden Messstand die obere Elektrode nicht fix verbunden ist, sondern diese frei nach unten gleiten kann. Beim automatisierten Messstand hingegen ist die obere Elektrode fix mit dem restlichen Aufbau verbunden und diese kann nicht frei nach unten gleiten. Dadurch besteht beim manuellen Messstand die Möglichkeit, dass bei einem Stoß auf den Tisch die obere Elektrode weiter nach unten gleitet, beim automatischen hingegen nicht. Abgesehen von der Verdichtung des Pulvers bei einem Stoß, welche bei beiden Messständen auftritt, könnte die frei bewegliche obere Elektrode für den drastischen Widerstandssprung verantwortlich sein.

5.2. Feuchtigkeit im Pulver

In Abschnitt 3.3 wurde das Ausheizen des Pulvers behandelt. In diesem Abschnitt sollen die Feuchtigkeit der Proben und das Ausheizen dieser mit der Leitfähigkeitsmessung in Zusammenhang gebracht werden.

Als nicht leitfähige Referenz wurde Mg-PSZ, in Abschnitt 3.2.4 behandelt und in Abbildung 5.16 dargestellt, verwendet. Dieses Pulver wurde vor der Messung in einem Plastikbehälter gelagert und wies einen hochohmigen Widerstand ($0,4 - 0,9 \text{ G}\Omega$) auf. Nach einmaligem Ausheizen und Lagerung in einem dichten Behälter konnte nur mehr ein nicht mehr messbarer, hoher Widerstand erfasst werden.

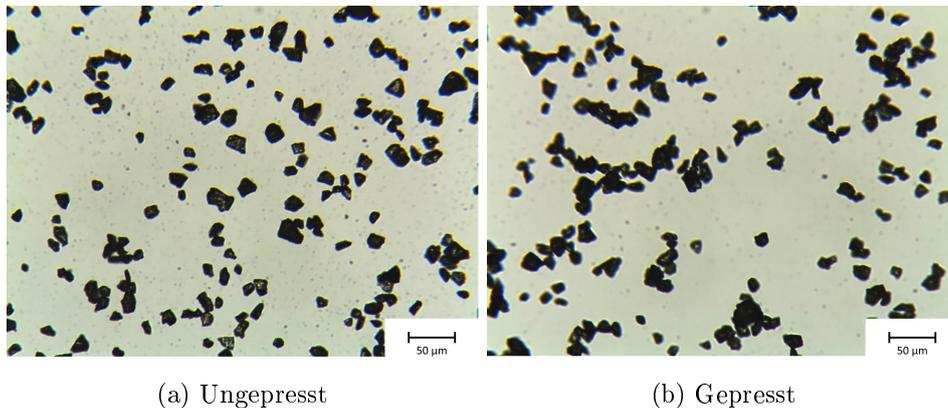


Abbildung 5.16.: Nicht leitfähiges Mg-PSZ vor und nach dem Pressvorgang, beaufschlagt mit einer maximalen Kraft von $F = 700 \text{ N}$ in der 2 cm Geometrie.

Um ausschließen zu können, dass die Leitfähigkeit der beschichteten Mikrohohlglaskugeln nicht vom Substrat selbst stammt, wurde der Widerstand von unbeschichtetem S38 Pulver gemessen. Dieses Pulver wurde aus der geöffneten Originalverpackung entnommen und mit diesem Leitfähigkeitsmessstand vermessen. Nach einer Messung wurde ein hochohmiger Wi-

derstand (0,05 - 0,9 G Ω) festgestellt, erst nach dem Ausheizen des Pulvers wurde ein nicht mehr messbarer, hoher Widerstand aufgezeichnet.

Durch diese Messungen kann bestätigt werden, dass der gemessene Widerstand von der Schicht auf dem Pulver stammt. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des hochohmigen Widerstands immer noch von der Feuchtigkeit im Pulver stammt, denn die beschichteten Proben werden nicht ausgeheizt. Der Grund dafür ist, dass sich die Oxidation unter einer erhöhten Temperatur anders verhält als unter Raumtemperatur und die Heizschränke nicht genügend Platz für alle Proben bieten. Der Einfluss der Oxidation wird in Abschnitt 5.3 genauer diskutiert.

Beim iM16K-ZF Pulver (vgl. Abschnitt 3.2.2), welches einen deutlich kleineren Durchmesser aufweist, wurde ebenfalls ein hochohmiger Widerstand (10 - 250 M Ω) vermessen. Allerdings wurde selbst nach mehrtägigem Ausheizen kein Unterschied in der Widerstandsmessung gefunden. Vermutet wird, dass diese Feuchtigkeitsspeicherung durch die Kombination aus kleinem Durchmesser und Verklumpung des Pulvers entsteht.

5.3. Oxidationsverlauf einer kupferbeschichteten Probe

In den Arbeiten [50,54,57,58], welche zu dieser Arbeit führten, wurde ein Einfluss des Alters der Probe auf die Leitfähigkeit bemerkt. In diesem Abschnitt wird dieser Einfluss anhand einer kupferbeschichteten Probe untersucht.

Der erste Gedanke war, dass die Veränderung der Leitfähigkeit durch die Oxidation der Probe hervor gerufen wird. In Abschnitt 2.10 wurde die Oxidation von Kupfer, Aluminium und Silber diskutiert und basierend auf diesem Wissen wurde eine 18,0 nm dicke Kupferschicht auf S38 Mikrohohlglaskugeln abgeschieden. Die maximale Oxidschichtdicke wird für Kupfer bei 6 nm nach 110 Tagen [32] vermessen, in Kombination mit der 18,0 nm Schichtdicke auf dem Pulver sollte der Effekt der Oxidation eindeutig sichtbar sein.

In Abbildung 5.17 wird der zeitliche Verlauf der Perkulationskraft über eine Zeitspanne von 250 Tagen dargestellt. Verwendet wurde ungesiebt Pulver und die erste Messung fand 10 min nach dem Ausschleusen aus der Vakuumkammer statt. Laut PLATZMAN ist die Oxidation nach 1 h zu 50 % abgeschlossen und nach 5 Tagen bereits zu 75 %, dieses Verhalten spiegelt sich in Abbildung 5.17 nicht wider.

Zu beobachten ist ein stetiges Steigen der notwendigen Perkulationskraft des Pulverbettes und der in Abschnitt 5.1.8 diskutierte Messfehler der Messung. Die Steigung der Gerade kann mit $36,3 \pm 3,2$ mN/Tag angegeben werden und der Ordinatenabschnitt mit $9,77 \pm 0,41$ N, dieser ist natürlich abhängig von der Schichtdicke und den in Abschnitt 5.1 besprochenen Einflussfaktoren.

Da sich der gemessene Verlauf deutlich von dem Verlauf der Kupferoxidation auf planar Oberflächen unterscheidet, ist in Frage zu stellen, ob dieses Verhalten wirklich von der Oxidation stammt. Eine Möglichkeit wäre, dass die Oxidation verlangsamt stattfindet, die andere, dass die Oxidation instantan nach dem Kontakt mit der Umgebungsluft passiert. Bei einer

langsamen Oxidation erklärt sich der Verlauf von selbst, bei der zweiten Möglichkeit kann es sein, dass der Verlauf rein durch die Alterung der Probe zustande kommt.

Eine genauere Aussage bedarf weiterer Untersuchungen der Schicht selbst. Die chemische Zusammensetzung müsste über den gesamten vermessenen Zeitraum überprüft werden, erst dann kann festgestellt werden, ob eine der beiden oben genannten Theorien zutrifft.

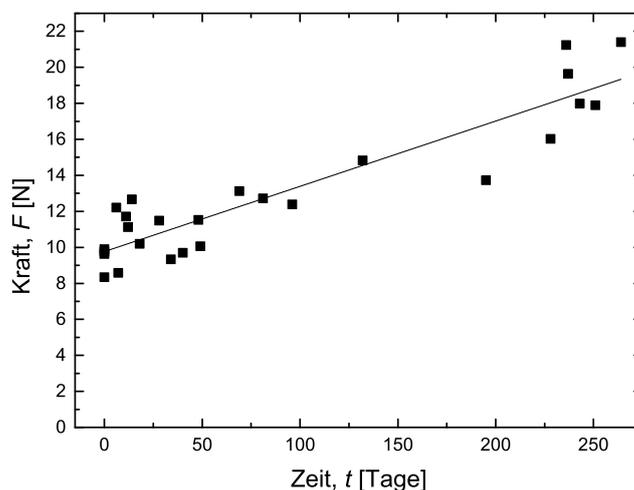


Abbildung 5.17.: Auswirkung der Oxidation und Alterung einer kupferbeschichteten S38 Probe mit einer Kupferschichtdicke von 18,0 nm in der 2 cm Geometrie mit einem Füllvolumen von 3 ml.

5.4. Zeitabhängiger Drift des Widerstands

Mit dem manuell bedienbaren Messstand wurde für eine zeitlich konstante Kraft kein zeitlich konstanter Widerstand gemessen [54]. Durch die Automatisierung des Messstandes sollte erneut überprüft werden, ob bei einer zeitlich konstanten Kraft der Widerstand zeitlich konstant ist oder nicht. Danach soll feststehen, ob dieses Driften unabhängig vom Messstand ist.

Um diese Experimente durchzuführen wurde eine kupferbeschichtete Probe mit einer Kupferschichtdicke von 18,0 nm und ein Füllvolumen von 5 ml verwendet. Die eingestellten Kraftwerte sind so angepasst, dass einer der Werte vor der Perkolationschwelle liegt und einer danach. Daraus ergibt sich eine hochohmige und eine niederohmige Kurve, beide Kurven sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Bei dem manuell bedienbarem Messstand wurde eine zeitlich konstante Kraft durch das Aufbringen eines Gewichts auf die obere Elektrode realisiert. Beim automatisierten Messstand kann dies softwaretechnisch gelöst werden, es ist möglich die Kraft konstant auf einem Wert zu halten, analog zum Gewicht, oder man kann einmalig die Kraft erreichen und danach die Höhe der Elektrode konstant halten. Diese zwei Möglichkeiten wurden untersucht und in den Abbildungen 5.18a und 5.18b dargestellt.

In Abbildung 5.18a ist der hochohmige Bereich dargestellt, die eingestellte Kraft beläuft sich auf 5 N. Beide Kurven driften über die Zeit zu einem höheren Widerstand, der Unterschied

zwischen beiden ist, dass der Widerstand bei einmaligem Pressen höher ist als bei konstant gehaltener Kraft. In diesem Bereich dominiert das Umordnen der Kugeln, somit erhöht sich der mittlere Abstand zwischen den Partikeln und der Widerstand wird größer.

Abbildung 5.18b zeigt den niederohmigen Bereich mit einer Kraft von 30 N. Es ist wieder zu erkennen, dass der Widerstand geringer ist wenn die Kraft konstant gehalten wird. In diesem Bereich driftet der Widerstand zu geringeren Werten hin. Eine Erklärung dafür wäre, dass die Kraft, welche an der oberen Elektrode aufgebracht wird, nicht sofort bis ans untere Ende des Pulverbettes übertragen wird. Diese Verzögerung wird vermutlich durch die elastische Verformung der Kugeln und das daraus resultierende Umordnen hervorgerufen. Durch die langsame Übertragung der Kraft wird auch das Aufbrechen der Oxidschicht verzögert und so kann ein solch starker Widerstandsabfall in dieser Zeit zustande kommen.

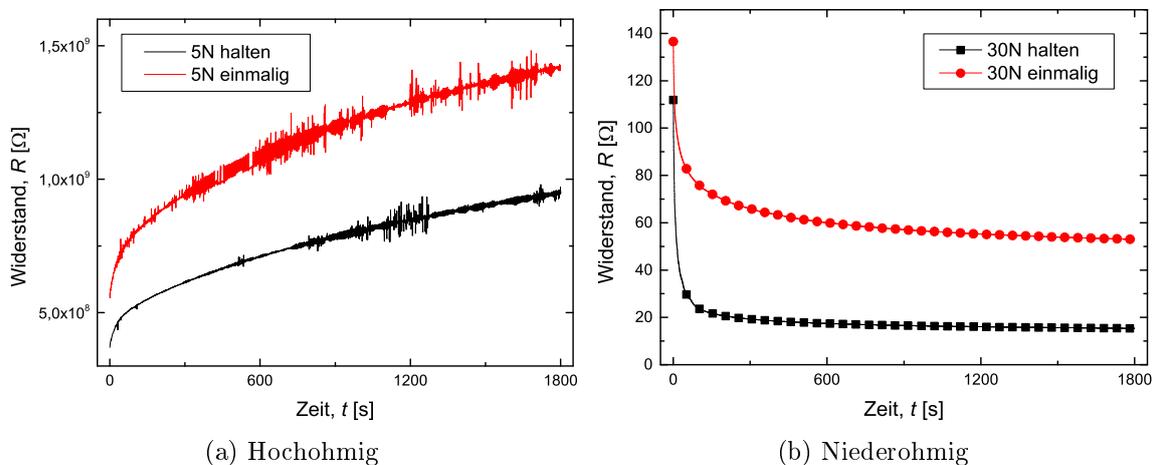


Abbildung 5.18.: Gegenüberstellung des Widerstandsdrifts im hochohmigen (a) und im niederohmigen (b) Bereich einer kupferbeschichteten S38 Probe.

Aus diesen Erkenntnissen kann man schließen, dass sich während dem Pressvorgang mit konstanter Elektrodengeschwindigkeit ein dynamisches Gleichgewicht von Umordnen und elastischer Verformung einstellt. Mit diesem Wissen kann der in Abschnitt 5.1.8 gefundene Messfehler von 10 - 30 % leicht plausibel gemacht werden, denn jede kleine Störung kann dieses Gleichgewicht erheblich stören und zusätzlich wird der gesamte Vorbereitungs- und Messprozess nicht zwei mal identisch ablaufen.

5.5. Einfluss des Schalenkippwinkels

In Abschnitt 4.1 wird die verwendete Beschichtungsgeometrie vorgestellt, es wurde diskutiert welchen Einfluss der Schalenkippwinkel α auf die Beschichtungsrate und die Durchmischung des Pulvers hat. In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Kippwinkels, und das damit verbundene Schichtwachstum, auf den Schichtwiderstand untersucht.

Um den Einfluss des Kippwinkels zu untersuchen wurden 3 annähernd gleich dicke Schichten bei unterschiedlichen Winkeln α (28 °, 35 ° und 45 °) auf S38 Mikrohohlglaskugeln abgeschie-

den. Die Änderung des Kippwinkels resultiert in einer Änderung des Abstandes von Target zu exponierter Pulveroberfläche r (17,4 cm, 20,1 cm und 22,8 cm) und der Abstand beeinflusst die Beschichtungsrate, denn diese ist $1/r^2$ abhängig.

In Abbildung 5.19 wird der Einfluss des Beschichtungswinkels auf die Widerstandsmessung für unterschiedliche Siebstufen dargestellt. Das Verhalten der Korngrößen ist bei allen Winkeln gleich, je größer der mittlere Durchmesser, umso weniger Kraft wird benötigt. Bei der ungesiebten und der 40 - 50 μm Probe und einem Kippwinkel von 45 ° konnte die Perkolationschwelle nicht mehr erreicht werden, die Proben bleiben im hochohmigen Bereich. Durch die gestrichelten Linien werden die theoretischen Werte der Perkolationschwelle dargestellt, diese folgen dem zuvor gefundenen Trend, können aber aufgrund der begrenzten Kraft und dem Bruch der Kugeln nicht erreicht werden.

Durch Referenzexperimente wurde versucht das Verhalten bei unterschiedlichen Abständen auf planen Substraten [59] vorherzusagen. Bei der Widerstandsmessung der planen Substrate wurde festgestellt, dass der Widerstand bei einer Abstandsänderung gleich bleibt, somit erwartet man für eine Widerstandsmessung auf Pulver ebenso keinen Unterschied bei der Änderung des Kippwinkels. Allerdings ist ein eindeutiger Effekt bei der Änderung des Beschichtungswinkels zu erkennen.

Nehmen wir als Beispiel die Siebstufe mit der Größe 63 - 71 μm , dann ist ein Anstieg der Kraft beim kleinsten Winkel von 28 ° zu erkennen, allerdings ist auch ein Anstieg hin zum größeren Winkel von 45 ° zu erkennen. Den Anstieg beim kleineren Winkel 28 ° kann man auf eine ungleichmäßige Schicht zurückführen.

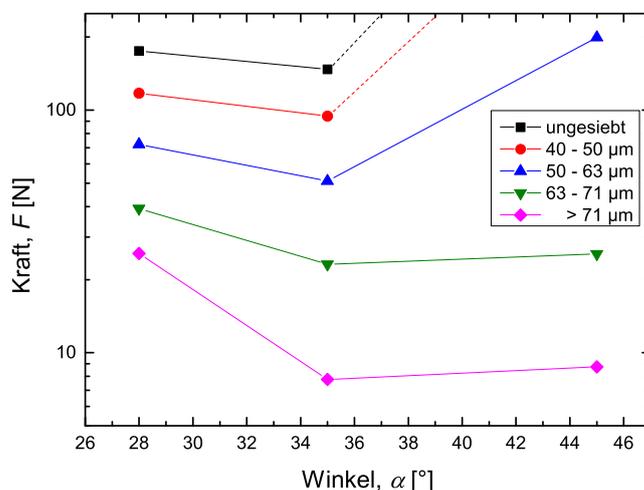


Abbildung 5.19.: Abhängigkeit der Perkolationskraft vom Schalenkipwinkel α für kupferbeschichtete Proben mit gleicher Schichtdicke von $11,4 \pm 0,7$ nm.

Abbildung 5.20 zeigt den Unterschied in der Gleichmäßigkeit der Schicht bei unterschiedlichen Kippwinkeln. In Abbildung 5.20a wird die ungleichmäßige Beschichtung bei einem Winkel von 28 ° dargestellt, diese resultiert aus der schwachen Durchmischung des Pulvers. In Abbildung 5.20b wird zum Vergleich eine gleichmäßig beschichtete Probe, welche bei einem

Winkel von 35° beschichtet wurde, dargestellt.

Folgt man dem Trend von 45° hin zu kleineren Winkeln und zieht in Betracht, dass die Perkulationskraft der $\alpha = 28^\circ$ Beschichtungen durch die unregelmäßige Schicht nach oben verschoben wurde, kann man einen Abfall der Kraft mit geringerem Winkel (geringerer Abstand zwischen Target und Pulver) argumentieren. Warum dieser zustande kommt ist noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

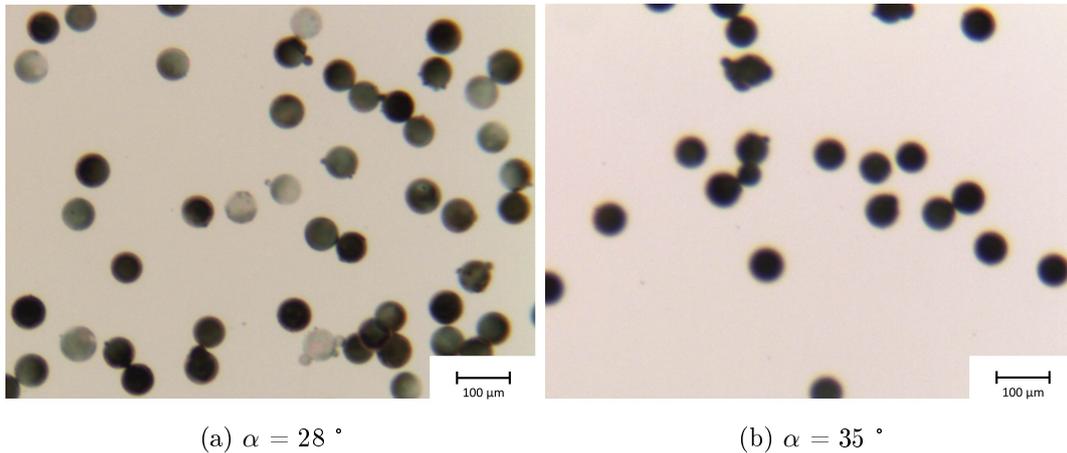


Abbildung 5.20.: Gleichmäßigkeit der Beschichtung von Kugeln der Siebstufe 63 - 71 μm bei einem Kippwinkel von $\alpha = 28^\circ$ (a) und einem Kippwinkel von $\alpha = 35^\circ$ (b).

Daraus kann allerdings gelernt werden, dass bei gleichem Winkel auch die Gleichmäßigkeit der Schicht eine entscheidende Rolle für die Leitfähigkeitsmessung spielt. Kennt man also bei einem bestimmten Winkel, Substrat, Beschichtungsmaterial und Schichtdicke die Leitfähigkeit, kann mit einer Leitfähigkeitsmessung abgeschätzt werden, wie gleichmäßig das Pulver beschichtet wurde.

5.6. Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands

In den vorhergehenden Abschnitten wurde diskutiert, von welchen Faktoren die Widerstandsmessung beeinflusst wird. Um nur den Einfluss der Schichtdicke auf die Widerstandsmessung zu messen, müssen all diese Faktoren so konstant wie möglich gehalten werden damit diese die Messung nicht beeinflussen. Für diese Messungen wurde die 2 cm Durchmesser Geometrie und ein Füllvolumen von 5 ml (bei wenig Pulver 3 ml) verwendet, eine gleichmäßige Beschichtung aller Proben wurde vorausgesetzt.

Abbildung 5.21 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der Perkulationskraft F für kupferbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugeln, zu erkennen ist ein Abfall der Perkulationskraft mit steigender Schichtdicke, wie erwartet wurde. Es zeigt sich bei den jeweiligen Schichtdicken ein gewohntes Bild beim Betrachten der unterschiedlichen Korngrößen, erhöht man den Durchmesser, dann sinkt die Perkulationskraft. Dies ist bei jeder vermessenen Schichtdicke gleich, bei der dicksten Schicht von 31,0 nm ist die Unterscheidung der Korngröße bereits schwierig,

denn die notwendige Kraft befindet sich nahe an 0 N. Somit kann ein oberer Grenzwert für die maximale Kupferschichtdicke festgelegt werden, denn eine noch dickere Schicht kann nicht mehr von der 31,0 nm Schicht unterschieden werden.

Die 12,2 nm dicke Schicht bildet die untere Grenze für die Schichtdickenmessung. Misst man eine noch dünnere Schicht, brechen die Kugeln bevor die Perkolationskraft erreicht wird und der Widerstand bleibt hochohmig. Beim ungesiebten Pulver ist ein steiler Anstieg bei der 12,2 nm Probe erkennbar, dieser wird vermutlich von den vielen Splintern im Pulver, welche nicht komprimierbar sind und die Kontaktanzahl erheblich erhöhen, hervorgerufen.

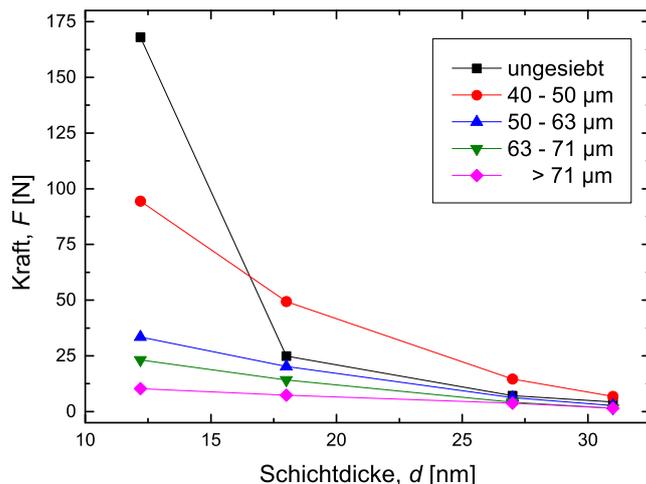


Abbildung 5.21.: Schichtdickenabhängigkeit der Perkolationskraft F für kupferbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugeln in verschiedenen Korngrößen. Vermessen wurden 5 ml in der 2 cm Geometrie.

Es wurde gezeigt, dass die Schichtdicke von beschichteten Mikrohohlglaskugeln mit der Widerstandsmessung unter Krafteinwirkung vermessen werden kann. Zunächst wurden nur Kupferschichten untersucht. Verwendet man diese Daten als Referenz, so kann die Schichtdicke von kupferbeschichteten S38 Mikrohohlglaskugeln im Bereich 12,2 - 31,0 nm bestimmt werden. Weitere Beschichtungsmaterialien werden in Abschnitt 5.7 untersucht und der Einfluss verschiedener Substrate wird in Abschnitt 5.8 untersucht.

5.7. Silber- und Aluminiumschichten auf Mikrohohlglaskugeln

In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Beschichtungsmaterialien auf die Widerstandsmessung untersucht, diese sind Kupfer, Aluminium und Silber.

Der Grund für die getroffene Auswahl ist, dass diese Materialien leitfähig sind und diese sich stark in ihrem Oxidationsverhalten unterscheidenden. Vergleicht man die Oxidation von Kupfer- mit der von Aluminiumschichten auf planen Substraten, dann oxidiert Kupfer verhältnismäßig langsam und Aluminium sehr rasch, Silber oxidiert im Vergleich zu Kupfer oder Aluminium überhaupt nicht. Betrachtet man die spezifischen Widerstände der Materialien,

dann leitet Silber besser als Kupfer und Kupfer besser als Aluminium. Der spezifische Widerstand von Aluminiumoxid ist ebenfalls bei weitem höher als der von Kupferoxid, auch der deutlich höhere Elastizitätsmodul von Aluminiumoxid könnte einen erheblichen Einfluss auf die Widerstandsmessung haben. Die Oxidation und die Elastizitätsmodule dieser Materialien wurde bereits in Abschnitt 2.10 ausführlich diskutiert.

Abbildung 5.22 zeigt die Abhängigkeit der Perkolationskraft von den unterschiedlichen Materialien bei verschiedenen Schichtdicken. Das mit Aluminium beschichtete Pulver ist wie erwartet am schlechtesten leitfähig, danach sollte Kupfer folgen und am besten sollte Silber leiten, dies ist allerdings erst ab einer Schichtdicke von ≈ 27 nm der Fall.

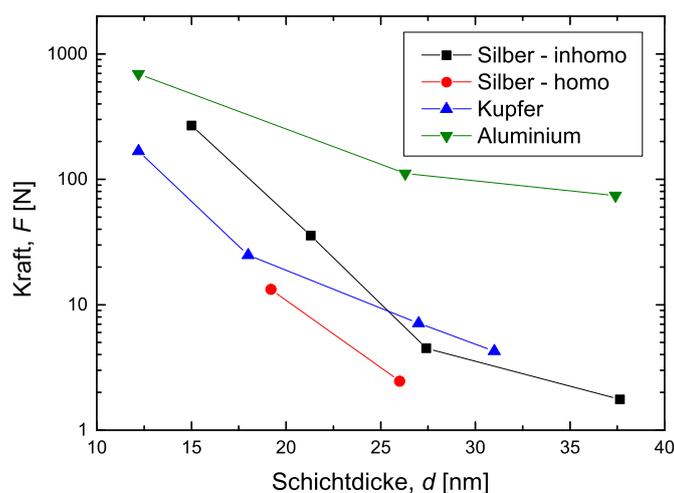
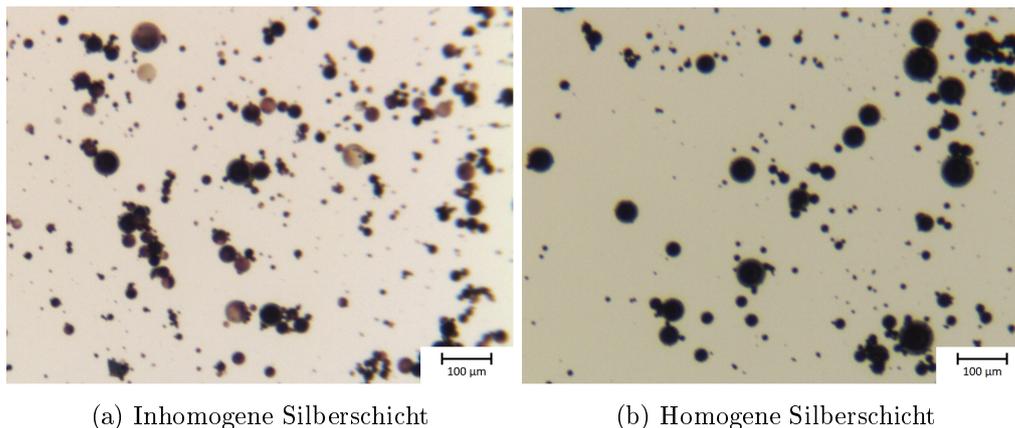


Abbildung 5.22.: Einfluss verschiedener Beschichtungsmaterialien auf die Perkolationskraft. Es wurde jeweils S38 Pulver beschichtet und 5 ml wurden in der 2 cm Geometrie vermessen.

Eine Erklärung, warum die Silberproben bei einer Schichtdicke von $\approx 15 - 27$ nm schlechter leiten als die kupferbeschichteten Proben, liefert ein Blick auf die Mikroskopaufnahmen. Dabei wird sofort eine inhomogene Schicht auf den silberbeschichteten Proben deutlich. In Abbildung 5.23a ist eine inhomogene Silberschicht dargestellt, im Gegensatz dazu ist in Abbildung 5.23b die zugehörige homogene Silberschicht dargestellt.

Durch die ungleichmäßige Schicht wird die notwendige Perkolationskraft nach oben verschoben, wie in Abschnitt 5.5, wo unterschiedliche Beschichtungswinkel und daraus resultierende inhomogene und homogene Schichten betrachtet wurden. Interessant ist allerdings, dass alle inhomogenen Silberproben bei gleichem Winkel, also gleicher Durchmischung beschichtet wurden, dadurch sollten alle Proben ungleichmäßig beschichtet sein. Offensichtlich beeinflusst eine inhomogene Beschichtung die Leitfähigkeitsmessung ab einer gewissen Schichtdicke nicht mehr oder zu mindestens nur so wenig, dass es nicht mehr gemessen werden kann. Der Effekt wird erst bei dünnen Schichten erkennbar, denn bei diesen bildet sich keine vollständige Schicht auf einer Kugel aus. Bei dickeren Schichten hingegen spielt ein Schichtdickengradient auf den Kugeln keine so große Rolle wenn diese durchgehend ist.



(a) Inhomogene Silberschicht

(b) Homogene Silberschicht

Abbildung 5.23.: Vergleich einer inhomogenen mit einer homogenen Silberschicht. Die Homogenität wurde durch Erhöhen der Durchmischung und der Reduktion der Beschichtungsleistung erreicht.

Durch die Betrachtungen in diesem Abschnitt muss die Rolle der Oxidschicht eventuell noch einmal überdacht werden. Silber und Kupfer weisen eine ähnliche Perkolkationskraft auf, da Silber aber kein Oxid bildet ist nicht auszuschließen, dass das Kupferoxid sehr leicht aufgebrochen wird. Aluminium hingegen benötigt eine um Größenordnungen höhere Kraft als Silber oder Kupfer um leitfähig zu werden. Das wird durch die schwerer aufzubrechende Oxidschicht verursacht und kann zusätzlich durch den hohen Elastizitätsmodul von Aluminiumoxid beeinflusst werden.

Kombiniert man diese Ergebnisse mit der Oxidationsmessung aus Abschnitt 5.3 kann es durchaus auch sein, dass bei dieser Messung noch kein Kupferoxid oder nur eine sehr dünne Oxidschicht vorhanden war, denn alle Messungen wurden innerhalb weniger Tage nach dem Beschichten durchgeführt.

Sieht man sich die Schichtdicken, welche in Abbildung 5.22 vermessen wurden, an, dann beläuft sich die geringste noch messbare Dicke auf ≈ 13 nm unabhängig vom Material. Misst man die Leitfähigkeit von Pulver mit Schichtdicken welche geringer als 13 nm sind, stellt man nur mehr einen hochohmigen Widerstand fest. Man kann annehmen, dass sich bei zu dünnen Schichten keine leitfähigen Pfade mehr ausbilden und der gemessene Widerstand nur über den quantenmechanischen Tunneleffekt zustande kommt. Die minimal mit der Leitfähigkeitsmessung messbare Schichtdicke auf S38 Pulver kann so auf den Bereich um 13 nm für Kupfer, Aluminium und Silber festgelegt werden.

Es wurden Silber- und Aluminiumschichten auf S38 Mikrohohlglaskugeln abgeschieden und mit Kupferschichten verglichen. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen und durch Verwendung dieser Daten als Referenz kann die Schichtdicke von Kupfer-, Silber- und Aluminiumschichten auf S38 Pulver bestimmt werden.

5.8. Einfluss unterschiedlicher Substrate

Alle bisher vermessenen Proben waren beschichtetes S38 Pulver, hier wird der Einfluss unterschiedlicher Pulversorten anhand von Aluminiumschichten untersucht. Es soll festgestellt werden, ob der Korndurchmesser der unterschiedlichen Sorten und die Härte des Pulvers einen Einfluss auf die Pulvermessung nehmen.

Die hier verwendeten Pulversorten wurden in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Die wesentlichen Unterschiede sind die unterschiedlichen mittleren Durchmesser, ob sich ein anti-caking agent auf den Kugeln befindet (auf Pulver iM16K-ZF keiner) und ob es Hohl- oder Vollglaskugeln (Typ-S) sind.

Abbildung 5.24 zeigt unterschiedliche Kugelsorten beschichtet mit Aluminium in verschiedenen Schichtdicken. Die S38 Proben entsprechen den Daten aus Abbildung 5.22 und dienen als Referenz.

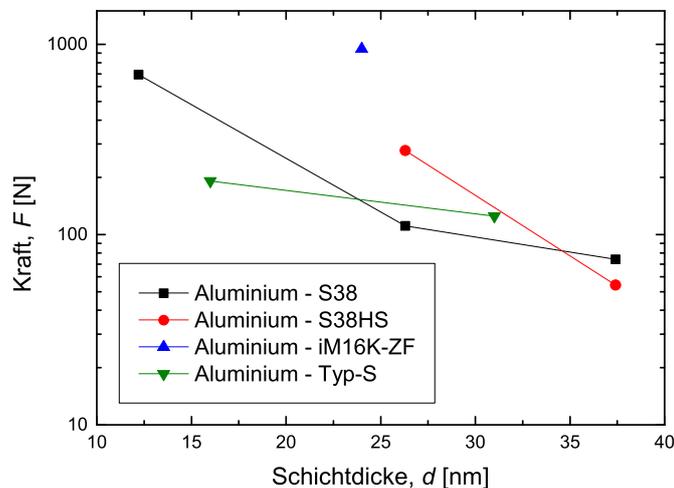


Abbildung 5.24.: Einfluss verschiedener, mit Aluminium beschichteter Pulversorten auf die Perkulationskraft. Die Proben wurden in der 2 cm Geometrie vermessen.

Da sich das S38HS Pulver kaum vom S38 Pulver unterscheidet wird kein Unterschied erwartet, somit sollten die S38 und S38HS Aluminiumproben ein ähnliches Ergebnis liefern. Eine mögliche Erklärung für die erkennbare Abweichung wäre der große mögliche Messfehler einer Pulvermessung. Das iM16K-ZF weist einen deutlich geringeren Durchmesser auf und es wird nur die dickste Aluminiumschicht mit 24,0 nm leitfähig. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass dünnere Schichten ebenfalls leitfähig werden, denn die maximale Kraft, welche mit diesem Messstand aufgebracht werden kann, ist 1 kN und die 24,0 nm dicke Aluminiumschicht liegt bereits nahe an diesem maximalen Kraftwert. Im Gegensatz zu den Hohlkugeln stellt das Typ-S Pulver eine messtechnische Herausforderung dar, denn aufgrund von Fertigungstoleranzen ist zwischen Zylinder und oberer Elektrode ein minimaler Spalt. Verreiben sich Mikrohohlglaskugeln in diesem Spalt, brechen sie und stellen keinen großen Reibungswiderstand mehr dar. Die Vollkugeln hingegen brechen nicht und es ist möglich, dass sich die gesamte Messanordnung so verreibt, wodurch keine sinnvolle Messung mehr möglich ist.

Die Messung des Typ-S Pulver wurde bestmöglich durchgeführt, kann aber aufgrund der Verreibung von Zylinder und Elektrode mit den anderen Pulversorten nur schwer verglichen werden.

Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass der Durchmesser des Pulvers eine wesentliche Rolle spielt, wird dieser geringer, wird die nötige Perkolationskraft höher. Dieses Verhalten wurde aber bereits in den vorherigen Abschnitten durch die Messung der Siebstufen beobachtet. Der Einfluss den der anti-caking agent auf die Widerstandsmessung nimmt ist nicht festzustellen. Die Verklumpung, welche ohne anti-caking agent hervorgerufen wird, spielt nur beim Beschichten eine Rolle. Auch konnte kein signifikanter Unterschied beim Messen von Vollkugeln beobachtet werden mit der Ausnahme des Verreibens des Pulvers zwischen Zylinderwand und Elektrode.

5.9. Rekapitulation unter dem Aspekt der mikroskopischen Kraft pro Kugel

Durch die Messung einer gleichen Anzahl an Kugeln in Abschnitt 5.1.4.3 konnte das Konzept der *mikroskopischen Kraft pro Kugel* $f = F/N$ eingeführt werden. Die Kraft f kann mit Gleichung 5.1 berechnet werden, der dazu notwendige mittlere Durchmesser der verschiedenen Proben ist in Anhang A.1 zu finden. Mit diesem Konzept sollte es möglich sein, Messungen mit verschiedenen Füllvolumen und Korngrößen miteinander zu vergleichen. Zur Überprüfung, ob das eingeführte Konzept auch die gestellten Anforderungen erfüllt, werden vorherige Messergebnisse unter diesem Aspekt neu betrachtet und diskutiert.

5.9.1. Unterschiedliche Messgeometrien

Zu Beginn wird untersucht wie sich das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel in den unterschiedlich großen Messgeometrien (vgl. Abschnitt 5.1.4) verhält. In Abbildung 5.25 werden die Ergebnisse von gleichem Füllvolumen, gleicher Füllhöhe und Kugelanzahl in die mikroskopische Kraft umgerechnet und verglichen. Jeder Punkt mit Fehlerbalken entspricht der Mittelung der mikroskopischen Kraft aller Korngrößen. Erkennbar ist, dass durch die Umrechnung auf eine Kraft pro Kugel die Messung unabhängig von der Füllmenge wird, dennoch ergibt sich eine Abhängigkeit von der verwendeten Messgeometrie.

Dieses Verhalten war durchaus zu erwarten, denn das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel berücksichtigt nicht die Kraftverteilung in der Pulversäule, welche in Abschnitt 5.1.4 erläutert wurde, als der ausschlaggebende Faktor zwischen den verschiedenen Geometrien identifiziert wurde.

Mit der mikroskopischen Kraft pro Kugel können zwar unterschiedliche Korngrößen und Füllvolumen betrachtet und verglichen werden, zum Vergleich von einer Messung in zwei unterschiedlich großen Geometrien ist das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel allerdings ungeeignet. Bei gleicher Kugelanzahl und dem Vergleich zweier unterschiedlich großer

Messgeometrien ist die Kraftverteilung im Pulver ausschlaggebend, um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können.

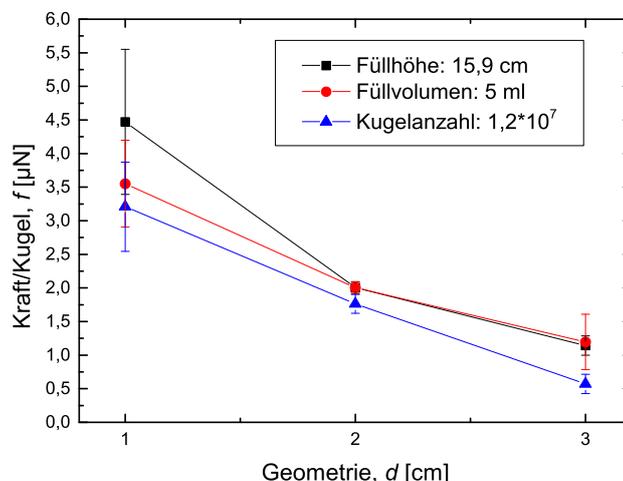


Abbildung 5.25.: Neuinterpretation der Messergebnisse in unterschiedlichen Messgeometrien (vgl. Abschnitt 5.1.4) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel. Vergleich der Ergebnisse von gleichem Füllvolumen, gleicher Füllhöhe und Kugelanzahl in den verschiedenen Geometrien. Jeder Messpunkt entspricht einer Mittelung der mikroskopischen Kraft pro Kugel aller verwendeten Siebstufen.

5.9.2. Auswirkung auf unterschiedliche Füllvolumina

In Abschnitt 5.1.3 wurde untersucht wie sich die Perkolationskraft verändert, wenn man unterschiedliche Füllvolumina für verschiedene Korngrößen betrachtet. Hier sollen diese Ergebnisse mit der mikroskopischen Kraft pro Kugel neu interpretiert werden.

In Abbildung 5.26 wird die Kraft pro Kugel der Füllvolumenmessung aus Abschnitt 5.1.3 dargestellt. Abbildung 5.26a zeigt die gemittelte Kraft pro Kugel des gesiebten Pulvers, das ungesiebte Pulver wird separat betrachtet. Das ungesiebte Pulver weist einen deutlich geringeren Durchmesser von 18,85 µm als die kleinste Siebstufe (44,91 µm) auf und dadurch liegt die Kraft pro Kugel weit unter jener des gesiebten Pulvers. Vergleicht man den optisch selbst ermittelten Durchmesser von 18,85 µm mit dem Durchmesser für S38 Mikrohohlglaskugeln von 40 µm laut Datenblatt, erklärt sich bereits die große Diskrepanz. Mit dem Wissen, dass der ermittelte Durchmesser kleiner ist als erwartet, wurde versucht, diesen durch den Durchmesser laut Datenblatt zu ersetzen und es ergibt sich ein konsistentes Gesamtbild. In Abbildung 5.26b wird die Kraft pro Kugel des ungesiebten Pulvers mit dem Durchmesser laut Datenblatt mit der gemittelten Kraft pro Kugel des gesiebten Pulvers kombiniert und dargestellt.

Warum der Unterschied zwischen ermitteltem Durchmesser des ungesiebten Pulvers und Durchmesser aus dem Datenblatt so groß ist liegt an der Bestimmungsmethode. 3MTM bestimmt den mittleren Durchmesser über das Volumen, und zwar wenn 50 % vol. der Kugeln

eine bestimmte Größe haben wird diese als der mittlere Durchmesser, in diesem Fall $40\ \mu\text{m}$, verwendet. Im Vergleich dazu wird der mittlere Durchmesser über Mikroskopbilder von uns bestimmt, wie in Abschnitt 3.4, welches das Sieben und Bestimmen der Durchmesser von Proben diskutiert, erklärt. Dabei liefern die Kugelsplitter einen weit größeren Anteil und es ergibt sich ein geringerer mittlerer Durchmesser als bei einer Durchmesserbestimmung über das Volumen.

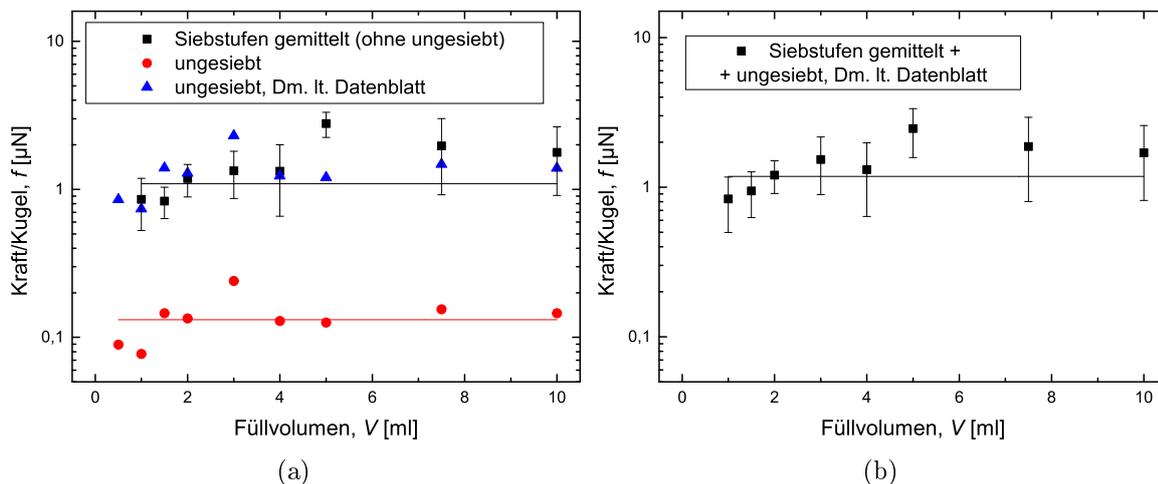


Abbildung 5.26.: Neuinterpretation der Messergebnisse verschiedener Füllvolumina (vgl. Abschnitt 5.1.3) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel. (a) Es werden die gemittelten Werte der gesiebten Probe mit den Werten der ungesiebten Probe mit Splitter und den theoretischen Werten der ungesiebten Probe ohne Splitter (Durchmesser laut Datenblatt) verglichen. (b) Die gemittelten Werte der gesiebten Probe wurden mit den theoretischen Werten des ungesiebten Pulvers ohne Splitter erneut gemittelt.

Der ermittelte mittlere Durchmesser kann also gegen den angegebenen Durchmesser ersetzt werden und das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugeln liefert ein konsistentes Ergebnis, denn man kann annehmen, dass sich das Erreichen der Perkolationschwelle aus der Umordnung und der elastischen Verformung der Kugeln zusammensetzt. Splitter spielen nur bei der Umordnung eine Rolle, verformen sich aber nicht elastisch. Da im Bereich der Perkolationschwelle die Verformung dominiert, können die Splitter vernachlässigt werden. Ob dieses Vernachlässigen der Splitter bei allen Schichtdicken zulässig ist, wird in Abschnitt 5.9.3 besprochen.

In beiden Abbildungen 5.26a und 5.26b wurde versucht mit einer Geraden ohne Steigung die Unabhängigkeit der Kraft pro Kugel von der Füllhöhe anzudeuten. Dieser Verlauf kann eventuell auch anders interpretiert werden. Man kann den Fit auch so ausführen, dass eine Steigung und somit eine Füllhöhenabhängigkeit auftritt. Fraglich ist, was der Wirklichkeit entspricht. Ob mit dem Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugeln die Messung wirklich unabhängig von dem Füllvolumen gemacht werden kann oder nicht, bedarf weiterer Untersuchungen. Es ist aber immer noch möglich bei gleichem Füllvolumen unterschiedliche Korngrößen zu

betrachten, dies deutet darauf hin, dass die Kraftverteilung in der Pulversäule, welche in Abschnitt 5.1.7 ausführlich diskutiert wurde, für unterschiedliche Füllvolumina die entscheidende Rolle spielt.

5.9.3. Auswirkung auf die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands

Hier wird die in Abschnitt 5.6 gefundene Abhängigkeit der Perkulationskraft von der Schichtdicke unter dem Aspekt der mikroskopischen Kraft pro Kugel betrachtet.

In den zwei vorherigen Abschnitten 5.9.1 und 5.9.2 wurde bereits eine Unsicherheit des Konzepts festgestellt, weshalb hier das Füllvolumen konstant auf 5 ml gehalten wird. Abbildung 5.27 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der Perkulationskraft pro Kugel für die verschiedenen Korngrößen. Man erkennt, dass die Kraft pro Kugel für das gesiebte Pulver zu einem Wert konvergiert, das ungesiebte Pulver jedoch nicht. In Abschnitt 5.9.2 wurde ausführlich behandelt wie das ungesiebte Pulver durch die Annahme eines theoretischen Durchmessers (aus dem Datenblatt) an das gesiebte Pulver angepasst werden kann.

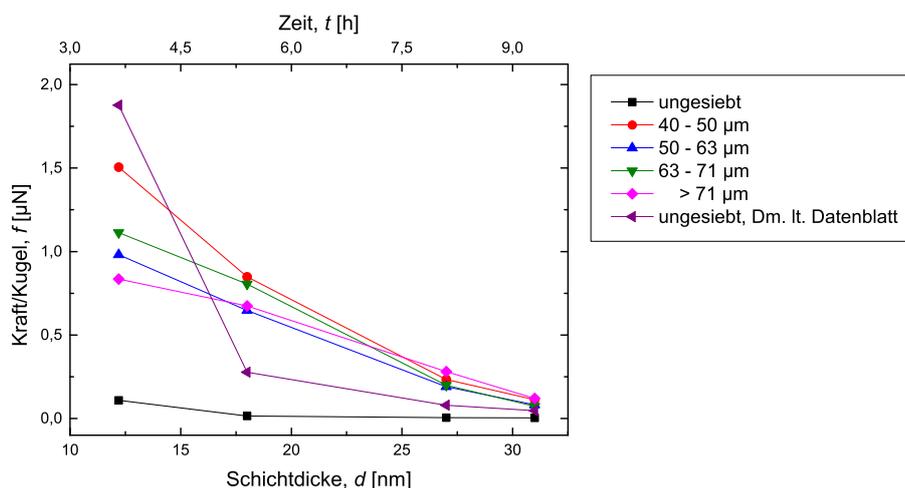


Abbildung 5.27.: Neuinterpretation der Messergebnisse der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands (vgl. Abschnitt 5.6) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel. Vergleich der Schichtdickenabhängigkeit der Perkulationskraft pro Kugel der unterschiedlichen Siebstufen für verschiedene Kupferschichtdicken.

Es ist festzuhalten, dass das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel für die gesiebten Proben anwendbar ist und diese vergleichbar sind. Ein Vergleich der mikroskopischen Kraft pro Kugel des gesiebten mit dem ungesiebten Pulver, weder mit dem optisch selbst ermittelten noch mit dem theoretischen Durchmesser laut Datenblatt, ist jedoch nicht möglich. Warum die Anpassung also in Abschnitt 5.9.2 funktioniert hat ist fraglich, vermutlich war es aber möglich, weil eine Probe mit der gleichen Schichtdicke für alle Messungen verwendet wurde.

Betrachtet man die Vergrößerung der Abweichung der gesiebten Werte mit Verringerung der Schichtdicke (besser anhand der Fehlerbalken von Aluminium und Silber in Abbildung 5.28 zu erkennen) dann deutet dies darauf hin, dass die Schichtdicke auf den unterschiedlichen Korn-

größen variiert. Es gibt eine bestimmte Minimalzeit, welche die Beschichtungsschale rotieren muss, damit jedes Pulverkorn dem Sputterstrahl auf jeder Seite ausgesetzt ist.

Nimmt man einen Winkel von $\alpha = 35^\circ$ an, ergibt sich in der großen Schale eine exponierte Oberfläche von $A_{expo} = 325,01 \text{ cm}^2$ (Oberfläche aus Theoriemodell, experimentell korrigiert und an das Rieselverhalten des S38 Pulver angepasst) bei einem Füllstand von 1 l. Die totale Oberfläche A_{tot} von 1 l S38 Pulvers entspricht 1891750 cm^2 . Bei einem Schlagintervall von 1 s ergibt sich eine Dauer von 97 min in der die gesamte Pulveroberfläche einmal dem Beschichtungsstrahl ausgesetzt ist.

Bei länger beschichtetem Pulver ist dieser Effekt der Vergrößerung der Abweichung nicht mehr zu erkennen. Erst bei der Verringerung der Sputterzeit wird dieser Effekt deutlich, da aufgrund der geringeren Beschichtungszeit die Durchmischung geringer ist. Der geringen Durchmischung kann man durch längere Beschichtungszeiten entgegenwirken, um aber die gleiche Schichtdicke zu erreichen, muss man die Beschichtungsrate dementsprechend verringern.

Die Auffächerung der gesiebten 12,2 nm Probe (3,5 h Beschichtungszeit) scheint eine gewisse Systematik zu enthalten und die benötigte Kraft pro Kugel steigt mit sinkender Korngröße. Dies würde im Modell der Leitfähigkeit bedeuten, dass die Schicht auf den kleineren Korngrößen dünner als auf den größeren ist. Ist dies zutreffend und nicht nur ein Effekt der Leitfähigkeitsmessung und der Betrachtung in der mikroskopischen Kraft pro Kugel, dann würde das auf eine Entmischung des Pulvers beim Beschichten hindeuten. Die großen Partikel schwimmen sozusagen auf, die kleineren sinken ab und es entsteht ein Schichtdickengradient entlang der unterschiedlichen Korngrößen in einem Pulver. Um dies zu untermauern, müssten weitere Experimente mit längeren Durchmischungen und anderen Schichtdicke-Analysemethoden unternommen werden.

5.9.4. Vergleich unterschiedlicher Materialien

In diesem Abschnitt wird die Schichtdickenabhängigkeit der Perkolationskraft verschiedener Materialien aus Abschnitt 5.7 unter dem Aspekt der mikroskopischen Kraft pro Kugel betrachtet.

In Abbildung 5.28 wird die Perkolationskraft pro Kugel von Silber, Kupfer und Aluminium beschichteten S38 Mikrohohlglaskugeln dargestellt. Es zeigt sich das erwartete Verhalten der Leitfähigkeit, denn Silber leitet besser als Kupfer und Kupfer leitet besser als Aluminium.

Bei allen Materialien ist eine Vergrößerung der Abweichung bei dünneren Schichten, wie bereits auf kupferbeschichtetem Pulver in Abschnitt 5.9.3 besprochen, zu erkennen. Im Gegensatz zu den kupferbeschichteten Proben, welche in der großen Schale beschichtet wurden, wurden die aluminium- und silberbeschichteten Proben in der mittelgroßen Schale beschichtet. Dadurch reduziert sich die Beschichtungszeit erheblich und somit die Durchmischungszeit, das könnte die größere Abweichung bei der jeweils dünnsten Silber- und Aluminiumschicht erklären. Bei den Silberproben ist zu erkennen, dass Proben mit über 25 nm Schichtdicke beinahe keine Kraft mehr benötigen um leitfähig zu werden, eine Sättigung wird erreicht und

es kann eine Obergrenze der Schichtdicke für silberbeschichtete Proben etabliert werden. Bei den aluminiumbeschichteten Kugeln wird eine relativ dicke Schicht benötigt, um überhaupt einen Widerstandsabfall feststellen zu können. Eine Obergrenze kann nicht festgelegt werden, da es durch die Beschichtungsgeometrie nicht möglich ist dickere Aluminiumschichten abzuscheiden, wie in Abschnitt 4.1.1. *Ratenbestimmung und maximale Beschichtungsdauer* erklärt wird.

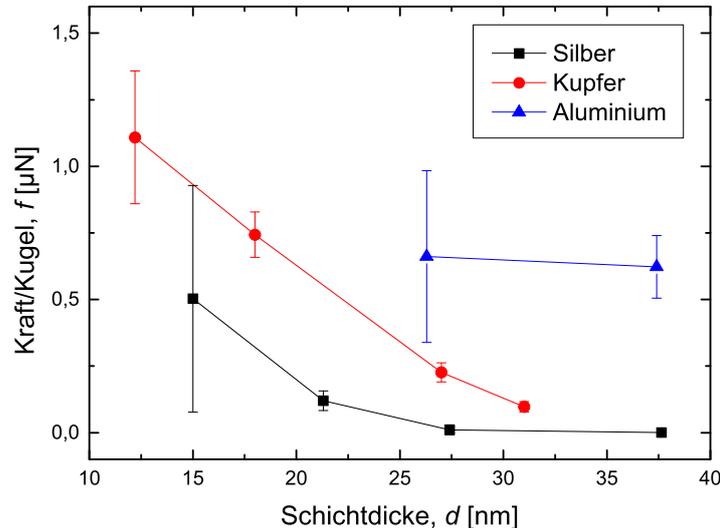


Abbildung 5.28.: Neuinterpretation der Messergebnisse aus Abschnitt 5.7 unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel. Vergleich von Silber-, Kupfer- und Aluminiumschichten auf S38 Mikrohohlglaskugeln in unterschiedlichen Schichtdicken.

5.10. Widerstandsmessung beim Entlasten des Pulverbettes

Bis jetzt wurde die Leitfähigkeit nur während des Pressvorganges betrachtet, nicht aber beim Entlasten des Pulvers. Diese Betrachtung ist erst seit der Automatisierung des Messtandes zur Leitfähigkeitsmessung möglich, da die obere Elektrode fix mit dem Motor verbunden wurde. Erst durch diese Fixierung wurde ein kontrollierter Hubvorgang mit gleichzeitiger Kraftmessung möglich.

In Abbildung 5.29 wird der Pressvorgang zwei mal an einem Probenvolumen durchgeführt und bei beiden Durchläufen wird die Leitfähigkeit sowohl beim Pressen als auch beim Entlasten gemessen. In Abbildung 5.29a werden die beiden Pressvorgänge direkt hintereinander durchgeführt, im Gegensatz dazu wird das Pulver in Abbildung 5.29b zwischen den Pressvorgängen durch einminütiges Rütteln auf der Vibrationssiebmaschine aufgelockert. Dadurch sollen alle bereits ausgebildeten Kontakte mechanisch wieder gelöst werden und der Ausgangszustand wiederhergestellt werden.

Der erste Pressvorgang ist in beiden Abbildungen gleich und es zeigt sich der typische Widerstandsverlauf für beschichtete Mikrohohlglaskugeln. Der Widerstandsverlauf beim Entlasten hingegen zeigt ein ganz anderes Bild. Der Widerstand steigt nur langsam mit abnehmender

Kraft bis der Kontakt bei den geringen Kräften schlagartig abreißt. Beim zweiten Pressvorgang zeigt sich nicht der vermutete Unterschied zwischen der aufgelockerten Probe, welche dem Verlauf beim ersten Durchgang entsprechen sollte, und der nicht aufgelockerten Probe. Stattdessen wird bei beiden Messungen der Verlauf der ersten Pressung nicht mehr erreicht und die Perkolationschwelle wird deutlich früher erreicht. Der zweite Entlastungsvorgang ist identisch mit dem ersten. Es sind bei beiden Entlastungsvorgängen mehrere Sprünge im Widerstandsverlauf zu erkennen (vgl. Inset Abbildung 5.29a), diese stammen von ruckartigen Bewegungen der oberen Elektrode, welche durch Kugelbruchstücke zwischen Zylinderwand und Elektrode entstehen. Der Abstand zwischen Zylinderwand und Elektrode kann aber aufgrund von fertigungstechnischen Toleranzen nicht geringer gemacht werden, um diese Ablagerung zu verhindern.

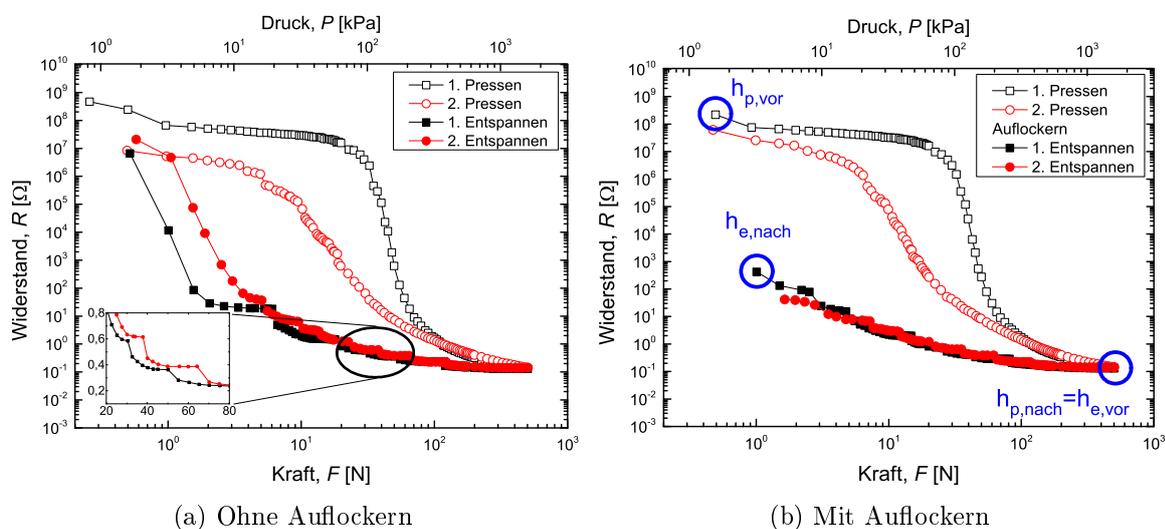


Abbildung 5.29.: Pulvermessung einer kupferbeschichteten S38 Probe mit einer Schichtdicke von 18,0 nm und einem Füllvolumen von 5 ml. Messdaten wurden beim Pressen und Entlasten aufgenommen. Danach wurde erneut eine Messung aufgenommen, einmal ohne Auflockerung des Pulver (a) und einmal mit zwischenzeitlichem einminütigem Auflockern (b).

Der gezeigte Verlauf beim Entlasten spricht dafür, dass die elektrischen Kontakte, welche sich während dem Pressen ausbilden, bestehen bleiben bis keine Kraft mehr auf auf das Pulverbett einwirkt. Bei einem zweiten Pressdurchgang, egal ob das Pulver aufgelockert wurde oder nicht, kann die Initialwiderstandskurve nicht mehr erreicht werden. Vermutet wird, dass die Oxidschicht durch den ersten Pressdurchgang bereits aufgebrochen wurde und dadurch im zweiten Pressdurchgang weniger Kraft benötigt wird. Zur Überprüfung dieser Theorie müsste eine Probe nach dem Pressen mehrere Tage im Messzylinder gelagert werden und anschließend erneut gemessen werden. Der zweite Entlastungsvorgang ist gleich mit dem ersten und das spricht dafür, dass die Schicht auf den Kugeln haften bleibt, sowohl bei Einfach- als auch bei Mehrfachbeanspruchung.

Welchen Einfluss die Schichtdicke auf den Widerstandsverlauf beim Entlasten des Pulver-

bettes hat wird im Weiteren untersucht. Erwartet wird, dass die Widerstandskurve beim Entlasten steiler wird mit sinkender Schichtdicke, beziehungsweise, dass sich die Kurve an die Widerstandskurve beim Pressen annähert.

Abbildung 5.30 zeigt den Verlauf des Widerstands beim Pressen und Entlasten für verschiedene Kupferschichtdicken auf S38 Proben. Bei der 12,2 nm Kupferprobe zeigt sich beim Entlasten ein Verlauf der dem beim Pressen nahekommt. Die dickeren Kupferproben weisen einen niederohmigen Verlauf beim Entlasten auf und je dicker die Schicht ist, desto länger bleibt die Probe voll kontaktiert, bis der Kontakt entweder sofort abreißt oder der Widerstand wieder langsam zu höheren Werten driftet, bis er danach abreißt.

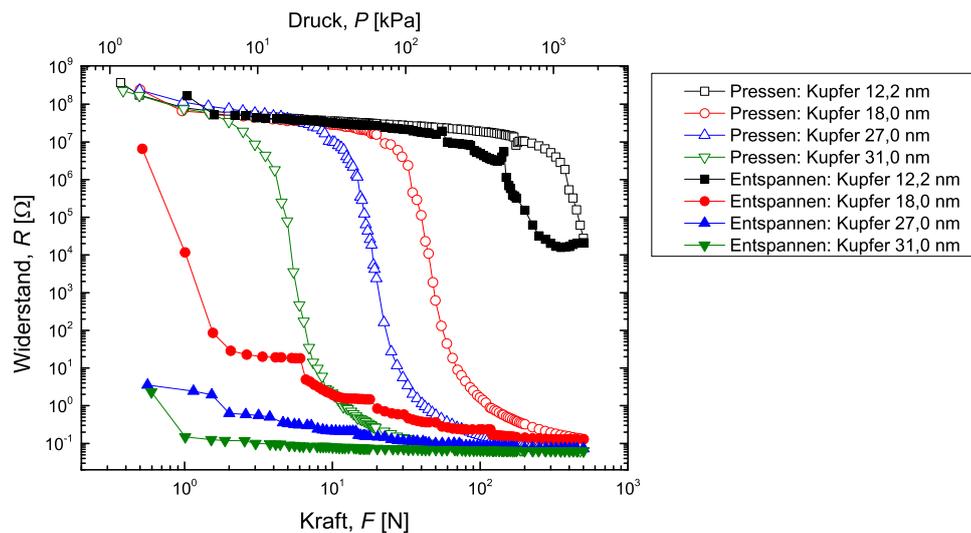


Abbildung 5.30.: Widerstandsmessung beim Entlastungsvorgang für verschieden dicke Kupferschichten auf S38 Pulver.

Mit den in Abbildung 5.29a dargestellten Pressvorgängen wurde ein weiterer vorgenommen. Der dritte Press- und Entlastungszyklus ist bis auf den Messfehler ($\approx 10\%$ wie in Abschnitt 5.1.8 ermittelt) identisch mit dem zweiten Vorgang. Um zu klären warum der dritte dem zweiten Durchgang gleicht, wurden in Tabelle 5.3 die Höhen bei Minimal- und Maximalkraft eingetragen. In Abbildung 5.29b sind die Punkte eingetragen an denen die Höhen entnommen wurden.

Durchgang:	Pressen:		Entlasten:	
	$h_{p,vor}$	$h_{p,nach}$	$h_{e,vor}$	$h_{e,nach}$
	mm	mm	mm	mm
1.	16,14	14,22	14,22	15,09
2.	15,34	14,14	14,14	15,18
3.	15,22	14,10	14,10	15,00

Tabelle 5.3.: Vergleich der Höhen des Pulverbettes bei minimaler und maximaler Kraft bei mehrfachen Pressungs- und Entlastungszyklen.

Bei einem Blick auf die Füllhöhe vor dem Pressen $h_{p,vor}$ wird klar, warum sich der zweite und dritte Durchgang ähneln und sich vom ersten unterscheiden. Die Höhe des Pulverbettes vor dem ersten Durchgang $h_{p,vor}$ ist um 1 mm größer als vor dem zweiten Durchgang, somit wird durch das Pressen der wohldefinierte Ausgangszustand erheblich verändert. In Abschnitt 5.1.6 wurde die Verdichtung des Pulvers betrachtet und die Ausgangsdichte errechnet. Durch einmaliges Pressen ändert sich diese Ausgangsdichte aber und das erklärt die Abweichung des zweiten vom ersten Widerstandsverlauf beim Pressen. Die frühere Perkolation des zweiten Pressdurchgangs wird also dadurch erreicht, da im Pulver weniger ungeordnet wird, weil die Ausgangspackungsdichte bereits höher ist. Der Rest der Daten spiegelt nur wieder, dass sich alle anderen Verläufe gleichen, es kann eventuell ein leicht abnehmender Trend in $h_{p,nach}$ hin zu geringeren Höhen erkannt werden, dieser kann durch das Brechen einiger Kugeln aber plausibel gemacht werden.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Ausgangszustand für eine reproduzierbare Widerstandsmessung an granularen Medien eine unerlässliche Rolle spielt. Durch diese Messungen ist sichergestellt, dass die Schicht auch bei Mehrfachbeanspruchung auf den Kugeln haften bleibt.

Wie sich das Pulverbett unter Aufbringen der Kraft verhält, wurde bereits ausführlich diskutiert. Um den Entlastungsvorgang zu betrachten muss man zuerst den Ausgangszustand beschreiben, dieser ist ein vollkommen leitfähiges Pulverbett. Bei Verringerung der Kraft dehnen sich die Kugeln wieder elastisch aus und die Kontaktfläche zwischen den Kugeln wird geringer, was die Erhöhung des Widerstands erklärt. Dabei ist kein Sprung in den hochohmigen Bereich zu erkennen wenn eine bestimmte Schichtdicke erreicht wurde, denn dieser resultiert aus dem Aufbrechen der Oxidschicht. Damit kann der Entlastungsvorgang quasi als umgekehrter Pressvorgang ohne Oxidschicht bezeichnet werden. Bei dünneren Schichten tritt eine Erhöhung des Widerstands auf, diese resultiert vermutlich daraus, dass erst die zusammengesetzten Schichten gemeinsam den leitfähigen Pfad ausbilden. Werden diese wieder getrennt steigt der Widerstand da die Leitung nur mehr über den quantenmechanischen Tunneleffekt passiert.

5.11. Simulation

Der kraftabhängige Widerstand, welcher in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutiert wurde, soll anhand einer Simulation der Perkolationstheorie plausibel gemacht werden. Mit Hilfe der Perkolationstheorie kann das Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten beschrieben werden.

Um die Perkolation quantifizieren zu können, wurde der *Hoshen-Kopelman* Algorithmus [60] zur Mehrfachbeschriftung einzelner Cluster verwendet. Dieser erkennt zusammenhängende, besetzte Gebiete in einem zweidimensionalen Feld und beschriftet diese mit einer laufenden Nummer. Durch Überprüfen der nächsten Nachbarn einer besetzten Zelle können zusammenhängende Gebiete gefunden werden. Der *Hoshen-Kopelman* Algorithmus kann so program-

miert werden, dass nur vier nächste Nachbarn (Von-Neumann-Nachbarschaft) geprüft werden oder das alle acht nächsten Nachbarn (Moore-Nachbarschaft) geprüft werden, wobei in dieser Simulation die Moore-Nachbarschaft verwendet wurde.

Die eigentliche Simulation der Kugelpressung wurde so realisiert, dass Kugeln mit einem bestimmten Radius in einem zweidimensionalen Feld zufällig verteilt wurden und sich nicht berühren, wie in Abbildung 5.31a dargestellt. Durch den *Hoshen-Kopelman* Algorithmus werden die einzelnen Kugeln als einzelne zusammenhängende Gebiete erkannt und mit einer Graustufe dargestellt. Um den Pressprozess möglichst einfach zu simulieren wurde er durch Vergrößern der Kugeln imitiert. Die relative Vergrößerung der Kugeln wird in den Abbildungen 5.31b, 5.31c und 5.31d dargestellt.

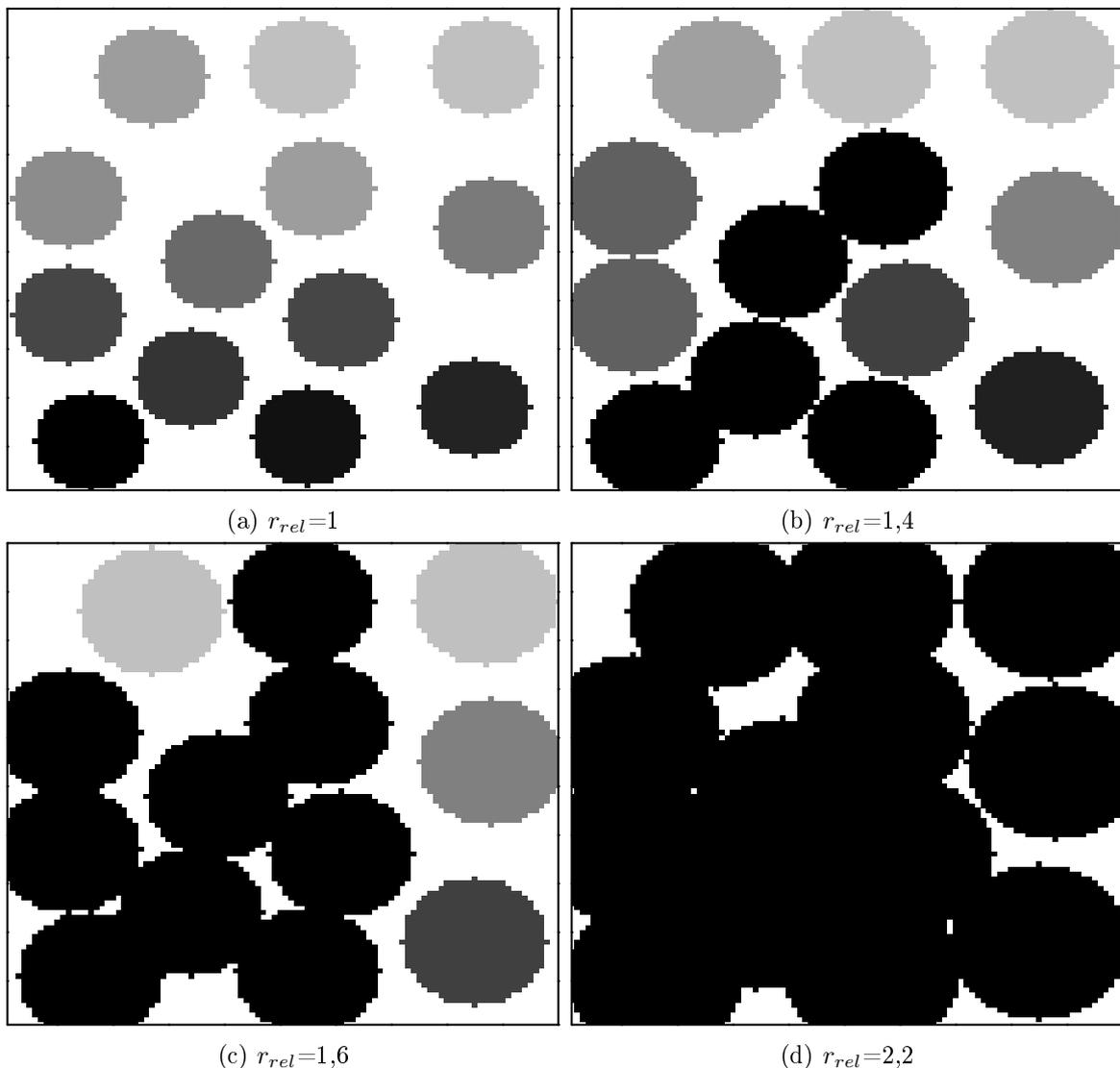


Abbildung 5.31.: Unterschiedliche relative Vergrößerungen r_{rel} des Kugelradius aus der Simulation und Darstellung der Perkolations.

In Abbildung 5.31b bildet sich bereits ein zusammenhängendes Gebiet von fünf Kugeln aus,

durch weitere Vergrößerung wird die Zahl der zusammenhängenden Kugeln in Abbildung 5.31c auf neun erhöht, bis in Abbildung 5.31d schließlich alle Kugeln miteinander verbunden sind.

Durch einfache geometrische Überlegungen kann die Kontaktfläche zwischen den Kugeln aus dieser zweidimensionalen Simulation errechnet werden. In Abbildung 5.32 werden zwei Kugeln dargestellt und es soll der Kontaktradius a berechnet werden. Die beiden Kugeln weisen die Radien R_1 und R_2 auf, der Abstand der Kugelmittelpunkte ist b . Über den Kontaktradius a kann mithilfe der Flächenformel eines Kreises die Kontaktfläche der zwei Kugeln berechnet werden.

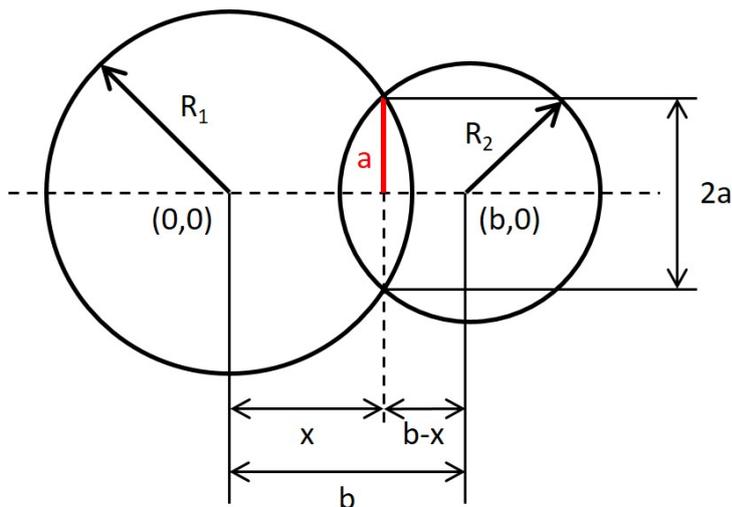


Abbildung 5.32.: Darstellung zweier sich überlappender Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 zur Berechnung der Kontaktfläche aus dem Kontaktradius a .

Stellt man die Kreisgleichung dieser beiden allgemeinen Kreise auf und setzt die eine Gleichung in die andere Gleichung ein, erhält man bei erneutem Einsetzen des Ergebnisses die Lösung für den Kontaktradius a , wie in Gleichung 5.3 angeschrieben.

$$a = \frac{1}{2b} \sqrt{4b^2 R_1^2 - (b^2 + R_1^2 - R_2^2)^2} \stackrel{R_1=R_2}{=} \frac{1}{2} \sqrt{4R_1^2 - b^2} \quad (5.3)$$

Im Kapitel 2.3 wurde der Kontakt und der Kontaktwiderstand behandelt und in Gleichung 2.14 konnte ein Zusammenhang zwischen Widerstand und Kontaktfläche hergestellt werden. Kombiniert man diese Erkenntnis mit der Theorie der Widerstandsnetzwerke (vgl. Kapitel 2.9), wo jeder Widerstand eines einzelnen Kontaktes als die Hälfte des Gesamtwiderstandes dargestellt werden kann, ergibt das eine sehr gute Approximation für den Widerstand.

In Kapitel 2.4 wurde die Hertzische Pressung, welche den Kontakt zweier elastischer Kugeln behandelt, betrachtet. In weiterer Folge wurde in Kapitel 5.9 das Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel eingeführt und untersucht. Bei der Simulation hingegen, wurde die mikroskopische Kraft allerdings nicht als Parameter verwendet, da sich diese ebenfalls aus der Kontaktfläche errechnen würde. Ein weiterer Grund, die Kraft pro Kugel nicht zu verwenden ist, dass die Kugeln auch nicht uniaxial gepresst werden, sondern von allen Seiten, wie

in Abbildung 5.31 zu erkennen ist. Stattdessen wurde als Äquivalent zur Kraft die relative Größenänderung verwendet.

Abbildung 5.33 zeigt den Verlauf von $Kontaktanzahl/Kontaktfläche \sim R$, was durch die Definition des Holm Radius α in Kapitel 2.3 einem Widerstand entspricht, über die relative Durchmesserergrößerung, welche als Kraftäquivalent dient. Die gezeigten Kugelradien entsprechen den mittleren Durchmessern der in der Widerstandsmessung verwendeten Siebstufen. Erstellt wurde eine 10000×5000 Pixelmatrix, wobei ein Pixel $1 \mu\text{m}^2$ entspricht. Die Größe der Matrix sollte so angepasst werden, dass sie der Größe der verwendeten Messgeometrie entspricht. Durch programmtechnische Limitierungen wurde diese maximal mögliche Matrixgröße verwendet. Es kann in den Simulationsdaten erkannt werden, dass der Widerstand um drei Größenordnungen fällt, betrachtet man allerdings einen Widerstandsverlauf einer Messung so fällt dieser um bis zu 11 Größenordnungen. In Kapitel 5.10 wird der Widerstandsverlauf beim Entspannen des Pulverbettes betrachtet. Dort wurde festgestellt, dass beim Entspannvorgang die Umordnung nicht mehr stattfindet und das Aufbrechen der Oxidschicht ebenfalls nicht mehr passiert, da diese bereits aufgebrochen ist. Daraus lässt sich schließen, dass die aus der Simulation gewonnenen Daten eher mit den Daten aus dem Widerstandsverlauf beim Entspannen des Pulverbettes korrelieren. Ebenfalls kann beobachtet werden, dass mehr Kraft benötigt wird je kleiner der Kugelradius wird.

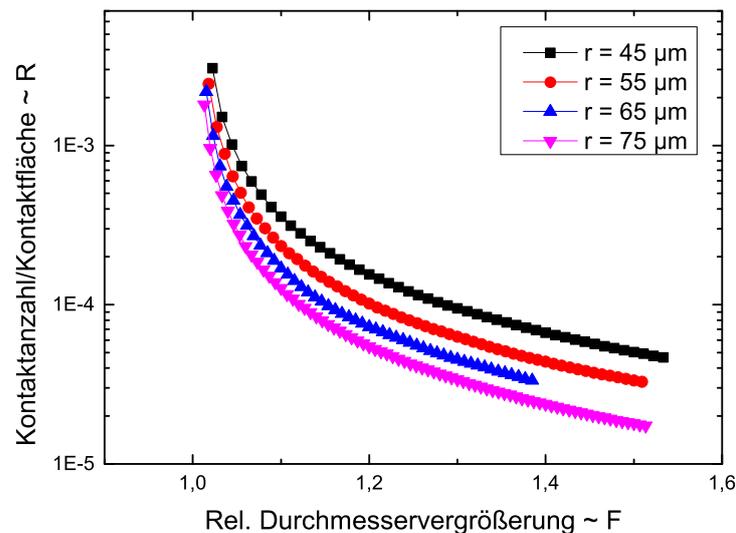


Abbildung 5.33.: Änderung von $Kontaktanzahl/Kontaktfläche \sim R$ über die *relative Durchmesserergrößerung* $\sim F$, was einer Widerstand über Kraft Kurve entspricht.

Aus dem vorher Erläutertem lässt sich schließen, dass sich der Widerstandsverlauf über die Kraft mit dieser Simulation der Perkolations Theorie plausibel gemacht werden kann, dennoch sollte ein für die Kraft geeigneterer Parameter ermittelt werden.

6. Diskussion und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, durch eine Widerstandsmessung unter Krafteinwirkung die Schichtdicke auf beschichtetem Granulat zu bestimmen. Das in dieser Arbeit verwendete Granulat lag in Form von Mikrohohl- und Mikrovollglaskugeln vor.

Es kann nun die Schichtdicke durch die Widerstandsmessung bestimmt werden, wobei es noch nicht möglich ist, die Schichtdicke aus dem Widerstandsverlauf zu berechnen. Die Schichtdicke kann nur durch einen Vergleich mit bereits gemessenen Proben bestimmt werden. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten auf dem Granulat wurde durch Gewichtsmessung bestimmt und über eine Ratenbestimmung konnte eine Vorhersage der Dicke getroffen werden. Die hier vermessenen Schichtmaterialien sind Kupfer, Silber und Aluminium. Im Laufe dieser Arbeit wurde der Einfluss des Granulates ebenfalls untersucht, eine vollständige Auswertung aller abgeschiedenen Schichtdicken wurde nur für die Pulversorte S38 durchgeführt.

Generell unterliegt eine Widerstandsmessung von Pulver vielen Einflussfaktoren. Untersucht wurde der Systemwiderstand der Messanordnung mit und ohne Pulver, der Durchmesser der Messgeometrie, die Füllhöhe, die Korngröße, die Elektrodenhubgeschwindigkeit, die Feuchtigkeit und die voranschreitende Oxidation beziehungsweise Alterung der Proben. Um eine vergleichbare Messung für die Bestimmung der Schichtdicke zu erhalten, müssen all diese Einflussfaktoren konstant gehalten oder deren Einfluss bekannt sein und berücksichtigt werden. Trotz all dieser Einflussfaktoren kann eine reproduzierbare Messung des Widerstandes durchgeführt werden, allerdings sollte die Schichtdickenbestimmung durch eine Widerstandsmessung unter Krafteinwirkung nur als zusätzliche Bestimmungsmethode verwendet werden.

Ebenfalls wurde das *Konzept der mikroskopischen Kraft pro Kugel* eingeführt und durch mehrere Messungen überprüft. Durch dieses Konzept kann die Widerstandsmessung weitestgehend von dem Kugeldurchmesser entkoppelt werden und es ist möglich unterschiedlich großes Pulver der selben Sorte zu vergleichen.

Im Rahmen einer Simulation wurde versucht, die Grundlagen der Perkolations-theorie so zu verwenden, dass der Widerstandsverlauf plausibel gemacht werden kann.

Warum eine Widerstands über Kraft Kurve von beschichteten Mikrohohlglaskugeln einen so großen Sprung von hochohmigen zu niederohmigen Werten aufweist, ist weiterhin nicht theoretisch beschreibbar. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die verwendete Zwei-Punkt-Messmethode damit in Zusammenhang steht. Die Komplexizität des Kontaktproblems zweier sphärischer Partikel kann anhand von Abbildung 6.1 plausibel gemacht werden. Diese von BRAUN [61] erstellte Skizze zeigt das Ersatzschaltbild von zwei Kupferpartikeln mit einem Kupferkern a , a' und einer Oxidschicht b , b' . Beschichtete Partikel erhöhen die Komplexität

dieses Bildes noch einmal, da der Kern nicht leitfähig ist und auf diesem befindet sich die leitfähige Schicht überzogen von einer Oxidschicht. Dadurch entsteht zusätzlich eine Einengung des Stromflusses auf die Schicht. Von BRAUN wird angegeben, dass die Komponenten a/b und b/a , c und d kraftabhängig sind. Ebenfalls wird eine Temperaturabhängigkeit und eine Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke \vec{E} einzelner Komponenten angegeben.

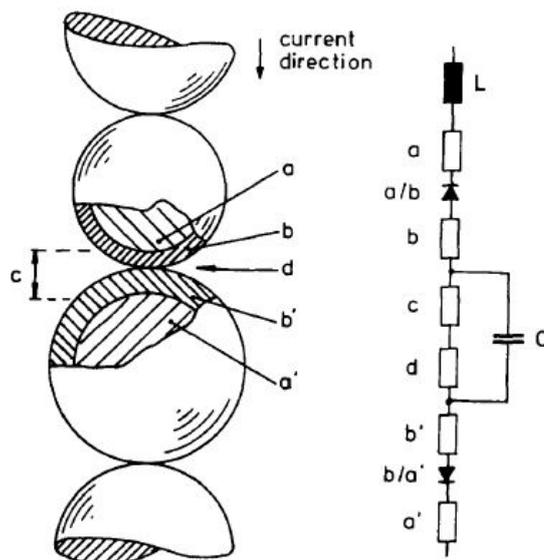


Abbildung 6.1.: Kontakt sphärischer Partikel in einer linearen Anordnung [61]. Innerer Kern a , a' , Oberflächenschicht b , b' , Schottky-Dioden a/b und b/a , Strompfad/Holmradius c , Kontaktwiderstand d , Kapazität C , über die Länge verteilte Induktivität L

Davon ausgehend sollte der Messstand so modifiziert werden, dass eine Vier-Punkt-Messung möglich ist. Mit dieser soll überprüft werden ob ein zur Zwei-Punkt-Messung identischer Widerstandsverlauf gemessen werden kann. Mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit sollte der Umbau so erfolgen, dass leicht zwischen Zwei- und Vier-Punkt-Methode gewechselt werden kann. Dazu würde es sich anbieten das Konzept, einer von EULER [8] vorgeschlagene Messanordnung, wie in Abbildung 6.2 dargestellt, zu übernehmen. Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass sich das Füllvolumen während des Messvorgangs ändert und verschiedene Messvolumina vermessen werden können. Dies ist sowohl in der konzentrischen Anordnung (Abbildung 6.2a) als auch in der ringförmigen bzw. radialen Anordnung (Abbildung 6.2b) möglich. Die Funktionsweise der Zwei-Punkt-Messung würde durch diesen Umbau nicht beeinträchtigt werden. Dadurch wird es ebenfalls möglich, den Einfluss der elektrischen Feldstärke \vec{E} genauer zu untersuchen.

Monte-Carlo-Simulation weiter erhöht werden. Mit dieser Simulation wäre es ebenfalls möglich, den Pressvorgang zu imitieren, indem der Abstand zwischen den Kugeln in jedem Schritt weiter verkleinert wird. Danach kann das benötigte Volumen der Kugeln mit den Daten des Weggebers aus der Messung verglichen werden und die Kraft kann damit in Verbindung gebracht werden.

Da das Magnetron-Sputter-Verfahren zum Beschichten des Pulvers verwendet wird, besteht die Möglichkeit mehrlagige Schichten aus verschiedenen Materialien abzuscheiden und diese anschließend zu vermessen. Mit dem Sputter-Verfahren ist es auch möglich, oxidische Schichten abzuscheiden. Man könnte bereits bekannte leitfähige Schichten mit einer Oxidschicht überziehen und den Oxidationsprozess dadurch kontrolliert untersuchen und möglicherweise kann ein Zusammenhang mit den an Atmosphäre oxidierten Proben hergestellt werden.

Die unbeschichteten Mikrohohlglaskugeln werden oft als Leichtbaufüllstoff verwendet. Durch eine leitfähige Schicht auf dem Pulver könnte so ein leitfähiger Füllstoff hergestellt werden. Um dies genauer zu untersuchen würde sich ein Einbetten des beschichteten Pulvers in ein Epoxidharz [6] anbieten. Variiert man dann das Verhältnis von Epoxidharz zu beschichtetem Pulver kann möglicherweise die elektrische Leitfähigkeit auf eine bestimmte Kraft eingestellt werden, so kann dieses Konglomerat als kraftabhängiger Schalter für zum Beispiel eine Dehnfuge fungieren. Ebenfalls wäre es denkbar die leitfähigen Mikrohohlglaskugeln mit einer Farbe zu mischen, um so eine leitfähige Farbe herzustellen.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHMID, G.H.S.; BAUER, J.; EDER, A. und EISENMENGER-SITTNER, C.: A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst-coated hollow glass microspheres. In: *International Journal of Energy Research* 41 (2016), Nr. 2, S. 297–314
- [2] SCHMID, G.H.S. und EISENMENGER-SITTNER, C.: A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 236 (2013), S. 353–360
- [3] EDER, A.: *Beschichtung fragiler Granulate im großen Maßstab - SuperBowl*, TU Wien, Dissertation, 2017
- [4] EDER, A.; SCHMID, G.H.S.; MAHR, H. und EISENMENGER-SITTNER, C.: Aspects of thin film deposition on granulates by physical vapor deposition. In: *The European Physical Journal D* 70 (2016), Nr. 11, S. 247
- [5] YARIMBIYIK, A.E.; SCHAFFT, H.A.; ALLEN, R.A.; VAUDIN, M.D. und ZAGHLOUL, M.E.: Experimental and simulation studies of resistivity in nanoscale copper films. In: *Microelectronics Reliability* 49 (2009), Nr. 2, S. 127–134
- [6] MAMUNYA, Ye.P.; ZOIS, H.; APEKIS, L. und LEBEDEV, E.V.: Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites. In: *Powder Technology* 140 (2004), S. 49–55
- [7] MARINKOVIĆ, S.; SUŽNJEVIĆ, Č. und DJORDJEVIĆ, M.: Pressure dependence of the electrical resistivity of graphite powder and its mixtures. In: *Physica Status Solidi (a)* 4 (1971), Nr. 3, S. 743–754
- [8] EULER, K.-J.: The conductivity of compressed powders. A review. In: *Journal of Power Sources* 3 (1978), Nr. 2, S. 117–136
- [9] ESPINOLA, A.; MIGUEL, P.M.; SALLES, M.R. und PINTO, A.R.: Electrical properties of carbons—resistance of powder materials. In: *Carbon* 24 (1986), Nr. 3, S. 337–341
- [10] BARROSO-BOGEAT, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J. und GÓMEZ-SERRANO, V.: Electrical conductivity of metal (hydr)oxide-activated carbon composites under compression. A comparison study. In: *Materials Chemistry and Physics* 152 (2015), S. 113–122

- [11] HAEFER, R. A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil 1 - Beschichtungen von Oberflächen*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1987, S. 95ff
- [12] ZOGG, M.: *Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik*. 3 Auflage. Stuttgart : Teubner, 1993, S.27ff
- [13] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 5 Auflage. Springer-Verlag, 2009
- [14] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 4 Auflage. Springer-Verlag, 2010
- [15] BRÜMMER, H.: *Elektronische Gerätetechnik: Systematische Entwicklung und Konstruktion*. Bd. a. Würzburg : Vogel-Verlag, 1980, S. 91ff
- [16] HOLM, R.: *Electric contacts: theory and application*. Fourth Edition. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1967
- [17] SLADE, P.G.: *Electrical contacts: principles and applications*. Second Edition. Boca Raton, Fl. : CRC Press, 2014
- [18] POPOV, V.: *Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*. Zweite Auflage. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2010, S. 59ff
- [19] GERMAN, R.: *Powder Metallurgy Science*. Second Edition. Princeton : Powder Industries Federation, 1994
- [20] KLEVAN, I.: *Compression Analysis of Pharmaceutical Powders: Assessment of Mechanical Properties and Tablet Manufacturability Prediction*, University of Tromsø, Ph.D. thesis, 2011
- [21] DENNY, P.J.: Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations. In: *Powder Technology* 127 (2002), Nr. 2, S. 162–172
- [22] WANG, P. et al.: Jamming II: Edwards' statistical mechanics of random packings of hard spheres. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 390 (2010), S. 427–455
- [23] SCOTT, G. D. und KILGOUR, D. M.: The density of random close packing of spheres. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 2 (1969), Nr. 6, S. 863–866
- [24] AN, X; LI, C. und QIAN, Q.: Experimental study on the 3D vibrated packing densification of binary sphere mixtures. In: *Particuology* (2015), S. 110–114
- [25] SHI, Y. und ZHANG, Y.: Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions. In: *Applied Physics A* 92 (2008), Nr. 3, S. 621–626

-
- [26] KRISTIANSEN, K.e.L.; WOUTERSE, A. und PHILIPSE, A.: Simulation of random packing of binary sphere mixtures by mechanical contraction. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 358 (2005), Nr. 2, S. 249–262
- [27] BUNDE, A. und KANTELHARDT, J.: Diffusion and Conduction in Percolation Systems. In: HEITJANS, P. (Hrsg.) und KÄRGER, J. (Hrsg.): *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*. Second Edition. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2005, Kapitel Diffusion and Conduction in Percolation Systems, S. 895–914
- [28] BUNDE, A. und DIETERICH, W.: Percolation in Composites. In: *Journal of Electroceramics* 5 (2000), Nr. 2, S. 81–92
- [29] WU, F.Y.: Theory of resistor networks: the two-point resistance. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 37 (2004), S. 6653–6673
- [30] CSERTI, J.: Application of the lattice green’s function for calculating the resistance of an infinite network of resistors. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 390 (2000), S. 427–455
- [31] FEHLNER, F.P. und MOTT, N.F.: Low-Temperature Oxidation. In: *Oxidation of Metals* 2 (1970), Nr. 1, S. 59–99
- [32] PLATZMAN, I.; BRENER, R.; HAICK, H. und TANNENBAUM, R.: Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 4, S. 1101–1108
- [33] KEIL, P.; LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D. und FRAHM, R.: Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS. In: *X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE-XAFS13: 13th International Conference* Bd. 882 AIP Publishing, 2007, S. 490–492
- [34] FISCHER, D.A.; COHEN, G.G. und SHEVCHIK, N.J.: EXAFS investigation of oxidation processes in metallic Cu. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 10 (1980), Nr. 5, S. L139–L142
- [35] SAMSONOV, G. V.: *The Oxide Handbook*. First Edition. Springer US, 1973
- [36] DUMAS, P.; DUBARRY-BARBE, J.P.; RIVIERE, D.; LEVY, Y. und CORSET, J.: Growth of thin alumina film on aluminium at room temperature: A kinetic and spectroscopic study by surface plasmon excitation. In: *Le Journal de Physique Colloques* 44 (1983), Nr. C10, S. 205–208
- [37] BARAN, J. D.; GRÖNBECK, H. und HELLMAN, A.: Mechanism for limiting thickness of thin oxide films on aluminum. In: *Physical review letters* 112 (2014), Nr. 14, S. 146103

- [38] ALLMEASURES.COM: *Formulae, tables, converters specific to materials*. Online in Internet: <http://www.allmeasures.com/Formulae/>, Zugriff am 25.08.2017
- [39] HALLBERG, J und HANSON, RC: The elastic constants of cuprous oxide. In: *physica status solidi* 42 (1970), Nr. 1, S. 305–310
- [40] 3MTM: *Glass Bubbles S38*. Online in Internet: <http://multimedia.3m.com/mws/media/694361O/3m-glass-bubbles-s38.pdf>, Zugriff am 03.11.2016
- [41] GMBH, Sigmund L.: *SiLibeads Glaskugeln Typ S, Microglaskugeln*. Online im Internet: http://www.sigmund-lindner.com/fileadmin/user_upload/downloads/pds_de/PDS_de_SiLibeads_Typ_S__Microglas.pdf, Zugriff am 12.01.2017
- [42] SCHMID, G.H.S.: *A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres*, TU Wien, Dissertation, 2015
- [43] U.S. NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH: *ImageJ*. Online in Internet: <https://imagej.nih.gov/ij/>, Zugriff am 09.11.2016
- [44] 3MTM: *Glass Bubbles S38HS*. Online in Internet: <http://multimedia.3m.com/mws/media/694363O/3m-glass-bubbles-s38hs.pdf>, Zugriff am 13.02.2017
- [45] 3MTM: *Glass Bubbles Produktinformation und Spezifikation*. Online in Internet: <http://multimedia.3m.com/mws/media/903364O/admd-glass-bubbles-compounds.pdf>, Zugriff am 03.11.2016
- [46] ROTH, C.; KÜNSCH, Z.; SONNENFELD, A. und VON ROHR, P.R.: Plasma surface modification of powders for pharmaceutical applications. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), S. 597–600
- [47] 3MTM: *Glass Bubbles iM16K*. Online in Internet: <http://multimedia.3m.com/mws/media/860319O/datasheet-glassbubbles-im16k-final-lr-pdf.pdf>, Zugriff am 03.11.2016
- [48] MARTIN, J. W.: *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. First Edition. Oxford, Amsterdam : Elsevier, 2007, S. 29
- [49] RETSCH GMBH: *Vibrationssiebmaschine AS 200 basic*. Online in Internet: <http://www.retsch.de/de/produkte/sieben/siebmaschinen/as-200-basic/>, Zugriff am 14.11.2016
- [50] BÖHM, D.: *Automatisierung des Messstandes zur Widerstandsmessung an beschichteten Mikrohohlglaskugeln*, TU Wien, Projektarbeit, 2016
- [51] QUIRCHMAIR, M.: *Herstellung von Titandioxid-Schichten in anataser Phase auf Mikroglaskugeln mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern*, TU Wien, Diplomarbeit, 2012

-
- [52] HORTEL, M.; MAHR, H.; HELL, J.; EISENMENGER-SITTNER, C. und NEUBAUER, E.: Determination of the thickness of metal coatings on granular diamond materials by spatially resolved optical methods. In: *Vacuum* 84 (2009), Nr. 1, S. 57–60
- [53] COUTTS, T.J.: *Electrical conduction in thin metal films*. Elsevier Scientific Pub. Co., 1974
- [54] TSCHERNE, C.: *Leitfähigkeitsmessungen an kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugeln*, TU Wien, Bachelorarbeit, 2015
- [55] WATKINS, I.G. und PRADO, M.: Mechanical Properties of Glass Microspheres. In: *Procedia Materials Science* 8 (2015), S. 1057–1065
- [56] KOOPMAN, M.; GOUADEC, G.; CARLISLE, K.; CHAWLA, K.K. und GLADYSZ, G.: Compression testing of hollow microspheres (microballoons) to obtain mechanical properties. In: *Scripta Materialia* 50 (2004), S. 593–596
- [57] STABENTHEINER, M.: *Aufbau einer Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung an beschichteten Mikrohohlglaskugeln*, TU Wien, Bachelorarbeit, 2015
- [58] RÖSSEL, M.: *Leitfähigkeitsmessung kupferbeschichteter Mikrohohlglaskugeln in Abhängigkeit der Messgeometrie*, TU Wien, Bachelorarbeit, 2015
- [59] JAIDL, M.: *Optimierung eines Vierpunktmessstandes zur elektrischen Widerstandsmessung*, TU Wien, Projektarbeit, 2017
- [60] HOSHEN, J. und KOPELMAN, R.: Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. In: *Physical Review B* 14 (1976), Nr. 8, S. 3438–3445
- [61] BRAUN, H. und HERGER, P.: On the separation of the contributions of powder particle cores and intergranular contacts to the electric resistivity of the compressed powder materials. In: *Materials Chemistry* 7 (1982), Nr. 6, S. 787–802
- [62] AL-FUTAISI, A. und PATZEK, T. W.: Extension of Hoshen–Kopelman algorithm to non-lattice environments. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 321 (2003), Nr. 3, S. 665–678
- [63] AGILENT TECHNOLOGIES: *34410A Digital Multimeter*. Online in Internet: http://www.sophphx.caltech.edu/Lab_Equipment/34410%20User%20Guide.pdf, Zugriff am 18.09.2017
- [64] HAYDONKERK MOTION SOLUTIONSTM: *SERIE 87000 GRÖSSE 34 LINEARAKTUATOREN*. Online in Internet: <http://www.haydonkerk.de/50/Produkte/Linearaktuatoren/Hybrid-Linearaktuatoren/87000-Serie-Linearaktor.htm>, Zugriff am 23.08.2016

- [65] TRINAMIC MOTION CONTROL GMBH & Co. KG: *TMCM-1161*. Online in Internet: <https://www.trinamic.com/products/modules/details/tmcm-1161/>, Zugriff am 18.09.2017
- [66] ME-MESSSYSTEME GMBH: *KM26z*. Online in Internet: <https://www.me-systeme.de/shop/de/sensoren/kraftsensoren/kmz/km26z/km26z-20n9>, Zugriff am 23.08.2016
- [67] ME-MESSSYSTEME GMBH: *GSV-3USBx2*. Online in Internet: <https://www.me-systeme.de/shop/de/elektronik/gsv-3/gsv-3usbx2/gsv-3usbx2>, Zugriff am 23.08.2016

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Darstellung von Sputter-Prozessen in Planargeometrie [11]	3
2.2.	Darstellung einer Pulverbeschichtungsgeometrie	5
2.3.	Bewegungsablauf des Beschichtungsbehälters [2].	5
2.4.	Einfache Darstellung des Bändermodells [14].	8
2.5.	Darstellung eines Kontakts [15].	9
2.6.	Kontakt zweier elastischer Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 , der Eindringtiefe d , dem Kontaktradius b und der Kraft F	11
2.7.	Schematische Darstellung der Abmessungen, der Kräfte und der Kräfteverteilung in der Pulversäule.	12
2.8.	Unterteilung des Drucks im Heckel Profil [20].	14
2.9.	Darstellung einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung (HCP) und einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (FCC) [14].	16
2.10.	Grafik eines quadratischen Gitters [27] mit Besetzungswahrscheinlichkeiten $p < p_c$, $p = p_c$ und $p > p_c$. Die ausgefüllten Punkte zeigen Cluster einer endlichen Größe an, Ringe zeigen unendlich ausgedehnte Cluster.	17
2.11.	Zeitlich abhängiges Schichtwachstum auf einer 400 nm dicken Kupferschicht unter Umgebungsluft. Aus [32].	19
3.1.	Verlauf der relativen Häufigkeit der Korngrößen einer Normalverteilung und Logarithmischen Normalverteilung [12].	22
3.2.	Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der S38 und S38HS Mikrohohlglaskugeln.	24
3.3.	Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen eines von (a) un- und (b) beschichteten Mikrohohlglaskugeln mit und (c) ohne anti-caking agent.	24
3.4.	Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der iM16K-ZF Mikrohohlglaskugeln.	25
3.5.	Lichtmikroskop-Aufnahme und Verteilung der Kugeldurchmesser der Typ-S Mikrohohlglaskugeln.	26
3.6.	Lichtmikroskop-Aufnahme von MgO-teilstabilisiertes Zirkonoxid, kurz Mg-PSZ.	26
3.7.	Gewichtsverlust beim Ausheizen von 25 ml S38 Mikrohohlglaskugeln und Gewichtszunahme beim erneuten Lagern unter Raumtemperatur.	27
3.8.	Verteilung der ungesiebten Probe (a) und der Siebstufe 50 - 63 μm (b) der Probe SBD-Cu-04.	29

4.1.	Darstellung der Beschichtungsanlage von außen mit zugehörigem 3D-modelliertem Innenleben. Der Winkel φ gibt den Kippwinkel der Sputterquellen an, α gibt den Winkel der Schale an.	32
4.2.	Verwendete Schengeometrien im Vergleich. Beide Schalen wurden im Zuge der Arbeit von EDER [4] erstellt.	33
4.3.	Verklumptes Pulver bei verschiedenen Beschichtungswinkeln α und unterschiedlicher Beschichtungszeit t	34
4.4.	Ratenänderung eines Aluminiumtargets nach unterschiedlichen Benutzungszeiten.	35
4.5.	Frontpanel des <i>LabView</i> -Programms zur Steuerung der Sputteranlage.	37
4.6.	Messprinzip der Leitfähigkeitsmessung.	38
4.7.	3D-Modell des Messstandes ohne Rahmen.	39
4.8.	Frontpanel des <i>LabView</i> -Programms zur Steuerung der Leitfähigkeitsmessstandes.	41
4.9.	<i>Reichert-Jung Polyvar MET</i> mit Durchlichtaufbau, X-Y-Tisch und Kamera- software.	42
5.1.	(a) Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messung, (b) Lösung der Fuchs- Sondheimer-Gleichung, aus [53]	45
5.2.	Widerstand R in Abhängigkeit der Kraft F von Mikrohohlglaskugeln beschich- tet mit Kupfer in unterschiedlichen Schichtdicken. (1) Ausbilden von zusam- menhängenden Gebieten (Perkolation), (2) Erreichen und Überschreiten der Perkolationsschwelle (3), Erreichen eines Sättigungswiderstands.	46
5.3.	Widerstand R in Abhängigkeit der Kraft F für verschiedene Füllvolumina V ei- ner kupferbeschichteter S38 Probe mit einer Kupferschichtdicke von 11,5 μm in der Siebstufe 50 - 63 μm . Beispielcharakterisierung einer Kurve bei konstantem Widerstand $R = 1046,4 \Omega$ ergibt sich eine Kraft $F = 50 \text{ N}$	47
5.4.	Vergleich des Widerstands R von kupferbeschichteten S38 Mikrohohlglaskugeln (Kupferschichtdicke von 11,5 nm) bei einer konstanten Kraft von $F = 50 \text{ N}$ mit Kupferpulver [6] bei konstantem Druck in unterschiedlichen Füllvolumen V und unterschiedlichen Korngrößen.	49
5.5.	Einfluss des Füllvolumens V auf die Perkulationskraft F für unterschiedliche Korngrößen. Das vermessene Pulver besteht aus kupferbeschichteten S38 Mi- krohohlglaskugeln mit einer 11,5 nm dicken Kupferschicht und es wurde in der 2 cm Geometrie vermessen.	51
5.6.	Einfluss der Geometrie auf die Perkulationskraft F bei konstant gehaltenem Volumen V von 5 ml. Aufgetragen ist die Kraft F über den Durchmesser d des Messzylinders und es werden alle Siebstufen einer Probe betrachtet.	52

5.7. (a) Einfluss der Geometrie auf die Perkulationskraft F bei konstant gehaltener Füllhöhe $z = 15,9$ cm. (b) Relative Kugelanzahl N bei einer Füllhöhe $z = 15,9$ cm abhängig von der Geometrie.	53
5.8. Einfluss der Geometrie auf die Perkulationskraft F bei konstant gehaltener Kugelanzahl N von $1,2 \cdot 10^7$. Aufgetragen ist die Kraft F über den Durchmesser d des Messzylinders und es werden alle Siebstufen einer Probe betrachtet. . . .	54
5.9. Auswirkung der Elektrodenhubgeschwindigkeit auf die Pulvermessung. Das verwendete Pulver ist 63 - 71 μm großes kupferbeschichtetes S38 Pulver mit einer Kupferschichtdicke von 11,5 nm, vermessen in der 2 cm Geometrie.	56
5.10. (a) Darstellung der relativen Volumsänderung C . (b) Darstellung der Kawakita-Gleichung F/C über die Kraft F . Vermessen wurde eine kupferbeschichtete S38 Probe in der 3 cm Geometrie.	57
5.11. Brechen der Mikrohohlglaskugeln mit zunehmender Krafteinwirkung. Die verwendete Probe ist kupferbeschichtetes S38 Pulver in der Siebstufe > 71 μm , gepresst in der 2 cm Geometrie.	59
5.12. Vergleich der Bruchkraft einer Pulverpressung von S38 Mikrohohlglaskugeln (a) mit der Bruchkraft von einzelnen Mikrohohlglaskugeln uniaxial gepresst (b), aus [56].	60
5.13. Schematische Darstellung der Messanordnung.	61
5.14. Kraftunterschied zwischen der oberen und unteren Elektrode, wenn der Messzylinder auf einem Podest von der unteren Elektrode entkoppelt steht.	62
5.15. Absoluter und relativer Fehler von 10 Messungen eines kupferbeschichteten S38 Pulvers mit einer Schichtdicke von 18,0 nm.	63
5.16. Nicht leitfähiges Mg-PSZ vor und nach dem Pressvorgang, beaufschlagt mit einer maximalen Kraft von $F = 700$ N in der 2 cm Geometrie.	64
5.17. Auswirkung der Oxidation und Alterung einer kupferbeschichteten S38 Probe mit einer Kupferschichtdicke von 18,0 nm in der 2 cm Geometrie mit einem Füllvolumen von 3 ml.	66
5.18. Gegenüberstellung des Widerstandsdrifts im hochohmigen (a) und im niederohmigen (b) Bereich einer kupferbeschichteten S38 Probe.	67
5.19. Abhängigkeit der Perkulationskraft vom Schalenkippwinkel α für kupferbeschichtete Proben mit gleicher Schichtdicke von $11,4 \pm 0,7$ nm.	68
5.20. Gleichmäßigkeit der Beschichtung von Kugeln der Siebstufe 63 - 71 μm bei einem Kippwinkel von $\alpha = 28^\circ$ (a) und einem Kippwinkel von $\alpha = 35^\circ$ (b). .	69
5.21. Schichtdickenabhängigkeit der Perkulationskraft F für kupferbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugeln in verschiedenen Korngrößen. Vermessen wurden 5 ml in der 2 cm Geometrie.	70
5.22. Einfluss verschiedener Beschichtungsmaterialien auf die Perkulationskraft. Es wurde jeweils S38 Pulver beschichtet und 5 ml wurden in der 2 cm Geometrie vermessen.	71

5.23. Vergleich einer inhomogenen mit einer homogenen Silberschicht. Die Homogenität wurde durch Erhöhen der Durchmischung und der Reduktion der Beschichtungsleistung erreicht.	72
5.24. Einfluss verschiedener, mit Aluminium beschichteter Pulversorten auf die Perkolationskraft. Die Proben wurden in der 2 cm Geometrie vermessen.	73
5.25. Neuinterpretation der Messergebnisse in unterschiedlichen Messgeometrien (vgl. Abschnitt 5.1.4) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel.	75
5.26. Neuinterpretation der Messergebnisse verschiedener Füllvolumina (vgl. Abschnitt 5.1.3) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel.	76
5.27. Neuinterpretation der Messergebnisse der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands (vgl. Abschnitt 5.6) unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel.	77
5.28. Neuinterpretation der Messergebnisse aus Abschnitt 5.7 unter der mikroskopischen Kraft pro Kugel.	79
5.29. Pulvermessung einer kupferbeschichteten S38 Probe mit einer Schichtdicke von 18,0 nm und einem Füllvolumen von 5 ml. Messdaten wurden beim Pressen und Entlasten aufgenommen.	80
5.30. Widerstandsmessung beim Entlastungsvorgang für verschieden dicke Kupferschichten auf S38 Pulver.	81
5.31. Unterschiedliche relative Vergrößerungen r_{rel} des Kugelradius aus der Simulation und Darstellung der Perkolation.	83
5.32. Darstellung zweier sich überlappender Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 zur Berechnung der Kontaktfläche aus dem Kontaktradius a	84
5.33. Änderung von $Kontaktanzahl/Kontaktfläche \sim R$ über die <i>relative Durchmesserungsvergrößerung</i> $\sim F$, was einer Widerstand über Kraft Kurve entspricht.	85
6.1. Kontakt sphärischer Partikel in einer linearen Anordnung [61].	88
6.2. Vier-Punkt-Anordnung zu Widerstandsmessung von EULER [8].	89
A.1. Eingabebereich des Excelmakros zum Auslesen der Kraftwerte.	108
A.2. Ausgabebereich des Excelmakros zum Auslesen der Kraftwerte.	108

Tabellenverzeichnis

2.1.	Dichten ρ und E-Module E der verwendeten Materialien und deren Oxiden, aus [38] und [39].	20
3.1.	Mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der Probe SBD-Cu-04. Die Kugelanzahl $N_{5\text{ ml},d}$ wurde für ein Füllvolumen V_z von 5ml bei einer Packungsdichte f_P von 0,6 errechnet.	29
3.2.	Mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der Probe SBD-Cu-04. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte f_P von 0,6 errechnet.	30
5.1.	Steigung a^{-1} der Kawakita-Gleichung für verschiedenen Korngrößen und die daraus errechnete Packungsdichte f_P zu Beginn der Messung.	58
5.2.	Auswertung der relativen Volumsänderung zur Bestimmung der Bruchkraft F_{Bruch} in der 2 cm Geometrie und Berechnung der mikroskopischen Bruchkraft f_{Bruch}	59
5.3.	Vergleich der Höhen des Pulverbettes bei minimaler und maximaler Kraft bei mehrfachen Pressungs- und Entlastungszyklen.	81
A.1.	Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der silberbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.	103
A.2.	Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der kupferbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.	104
A.3.	Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der aluminiumbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.	105
A.4.	Beschichtungsparameter aller beschichteten Proben.	106

A. Anhang

A.1. Kugelgrößenauswertung und Beschichtungsparameter

In den Tabellen A.1, A.2 und A.3 befindet sich die Auswertung der Kugelgrößen der gesiebten Proben mit einer berechneten Kugelanzahl für ein Füllvolumen von 5 ml. Es wurden sowohl die gesiebten als auch die ungesiebten Proben vermessen. Zur Auswertung der Proben wurde die Bildverarbeitungssoftware *ImageJ*, siehe Anhang A.2, verwendet.

Proben- bezeichnung	Siebstufe μm	Erkannte Objekte	d μm	Δd μm	Kugel- anzahl $N_{5\text{ml}}$
MS-Ag-01	> 71	353	75,10	5,47	$1,353 \cdot 10^7$
	71 - 63	602	63,86	3,27	$2,200 \cdot 10^7$
	63 - 50	913	52,62	3,65	$3,931 \cdot 10^7$
	50 - 40	1248	43,27	2,53	$7,073 \cdot 10^7$
	ungesiebt	1561	13,87	8,22	$2,146 \cdot 10^9$
MS-Ag-02	> 71	335	77,48	5,74	$1,232 \cdot 10^7$
	71 - 63	487	64,89	3,08	$2,097 \cdot 10^7$
	63 - 50	943	56,09	3,51	$3,247 \cdot 10^7$
	50 - 40	1026	44,30	3,48	$6,591 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2391	13,54	8,25	$2,308 \cdot 10^9$
MS-Ag-03	> 71	286	76,85	6,73	$1,262 \cdot 10^7$
	71 - 63	330	63,69	3,91	$2,218 \cdot 10^7$
	63 - 50	572	54,32	3,33	$3,574 \cdot 10^7$
	50 - 40	573	43,96	4,21	$6,746 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2216	14,65	8,36	$1,821 \cdot 10^9$
MS-Ag-04	> 71	293	77,23	5,49	$1,244 \cdot 10^7$
	71 - 63	676	64,14	3,26	$2,172 \cdot 10^7$
	63 - 50	724	53,05	3,69	$3,837 \cdot 10^7$
	50 - 40	1227	44,07	2,55	$6,692 \cdot 10^7$
	ungesiebt	706	17,03	10,18	$1,160 \cdot 10^9$
MS-Ag-05	> 71	333	78,23	5,98	$1,197 \cdot 10^7$
	71 - 63	474	65,88	3,28	$2,004 \cdot 10^7$
	63 - 50	641	56,08	2,85	$3,249 \cdot 10^7$
	50 - 40	1220	46,24	3,34	$5,795 \cdot 10^7$
	ungesiebt	821	19,62	12,17	$7,587 \cdot 10^8$

Tabelle A.1.: Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der silberbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.

Proben- bezeichnung	Siebstufe	Erkannte Objekte	d	Δd	Kugel- anzahl N_{5ml}
	μm		μm	μm	
SBD-Cu-03	> 71	166	77,83	5,33	$1,215 \cdot 10^7$
	71 - 63	173	64,39	3,31	$2,147 \cdot 10^7$
	63 - 50	230	54,10	2,89	$3,619 \cdot 10^7$
	50 - 40	225	44,92	3,30	$6,323 \cdot 10^7$
	ungesiebt	596	18,85	12,83	$8,560 \cdot 10^8$
SBD-Cu-04	> 71	397	77,93	5,41	$1,211 \cdot 10^7$
	71 - 63	596	65,78	3,54	$2,013 \cdot 10^7$
	63 - 50	797	55,04	3,70	$3,437 \cdot 10^7$
	50 - 40	2080	45,24	3,51	$6,188 \cdot 10^7$
	ungesiebt	1438	18,91	11,78	$8,474 \cdot 10^8$
SBD-Cu-05	> 71	357	80,51	5,36	$1,098 \cdot 10^7$
	71 - 63	458	68,72	3,09	$1,765 \cdot 10^7$
	63 - 50	622	56,77	3,23	$3,131 \cdot 10^7$
	50 - 40	2045	46,18	3,99	$5,819 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2900	15,06	8,82	$1,678 \cdot 10^9$
SBD-Cu-06	> 71	328	75,37	5,40	$1,338 \cdot 10^7$
	71 - 63	342	64,87	3,36	$2,099 \cdot 10^7$
	63 - 50	784	55,77	3,06	$3,303 \cdot 10^7$
	50 - 40	843	45,13	3,06	$6,235 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2303	15,60	8,80	$1,508 \cdot 10^9$
SBD-Cu-07	> 71	324	77,61	4,20	$1,225 \cdot 10^7$
	71 - 63	620	65,07	2,97	$2,080 \cdot 10^7$
	63 - 50	924	55,18	2,80	$3,409 \cdot 10^7$
	50 - 40	700	45,02	3,26	$6,278 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2922	15,51	9,75	$1,536 \cdot 10^9$
SBD-Cu-08	> 71	263	78,18	5,28	$1,199 \cdot 10^7$
	71 - 63	751	65,07	3,39	$2,080 \cdot 10^7$
	63 - 50	875	54,53	3,31	$3,534 \cdot 10^7$
	50 - 40	1001	44,21	3,49	$6,632 \cdot 10^7$
	ungesiebt	1731	14,22	8,75	$1,993 \cdot 10^9$
SBD-Cu-09	> 71	505	77,87	6,04	$1,213 \cdot 10^7$
	71 - 63	793	65,61	3,15	$2,029 \cdot 10^7$
	63 - 50	1187	55,88	2,99	$3,283 \cdot 10^7$
	50 - 40	705	45,64	3,15	$6,029 \cdot 10^7$
	ungesiebt	2846	17,49	9,97	$1,072 \cdot 10^9$
SBD-Cu-10	> 71	558	78,17	5,60	$1,200 \cdot 10^7$
	71 - 63	741	65,49	3,26	$2,040 \cdot 10^7$
	63 - 50	773	55,07	3,16	$3,430 \cdot 10^7$
	50 - 40	1120	46,28	3,42	$5,780 \cdot 10^7$
	ungesiebt	3390	14,02	8,84	$2,077 \cdot 10^9$
SBD-Cu-11	> 71	606	78,26	5,43	$1,195 \cdot 10^7$
	71 - 63	604	66,24	3,09	$1,971 \cdot 10^7$
	63 - 50	793	56,37	3,21	$3,199 \cdot 10^7$
	50 - 40	758	46,98	3,13	$5,525 \cdot 10^7$
	ungesiebt	4685	13,33	7,53	$2,417 \cdot 10^9$
SBD-Cu-12	ungesiebt	3522	20,03	12,16	$7,130 \cdot 10^8$

Tabelle A.2.: Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der kupferbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.

Proben- bezeichnung	Siebstufe	Erkannte Objekte	d	Δd	Kugel- anzahl N_{5ml}
	μm		μm	μm	
Bay-SB-Al-02	> 71	140	77,41	6,29	$1,235 \cdot 10^7$
	71 - 63	124	64,41	2,97	$2,144 \cdot 10^7$
	63 - 50	197	56,48	5,02	$3,181 \cdot 10^7$
	50 - 40	227	45,72	3,87	$5,996 \cdot 10^7$
	ungesiebt	612	25,40	18,21	$3,496 \cdot 10^8$
Bay-SB-Al-05	> 71	213	78,48	6,10	$1,186 \cdot 10^7$
	71 - 63	378	67,29	3,40	$1,880 \cdot 10^7$
	63 - 50	652	52,64	5,75	$3,928 \cdot 10^7$
	50 - 40	530	45,57	2,96	$6,056 \cdot 10^7$
	ungesiebt	1687	18,91	13,12	$8,472 \cdot 10^8$
Bay-SB-Al-06	> 71	294	81,44	5,31	$1,061 \cdot 10^7$
	71 - 63	528	69,08	3,98	$1,738 \cdot 10^7$
	63 - 50	527	51,31	6,72	$4,242 \cdot 10^7$
	50 - 40	632	42,87	4,81	$7,272 \cdot 10^7$
	ungesiebt	1666	18,79	14,11	$8,642 \cdot 10^8$
Bay-SB-Al-07-08-09	ungesiebt	4181	15,40	5,70	$1,569 \cdot 10^9$
MSD-Al-02	> 71	315	77,37	5,88	$1,237 \cdot 10^7$
	71 - 63	368	64,87	3,38	$2,099 \cdot 10^7$
	63 - 50	639	53,19	5,20	$3,807 \cdot 10^7$
	50 - 40	1200	45,17	2,52	$6,218 \cdot 10^7$
	ungesiebt	3109	15,41	9,03	$1,567 \cdot 10^9$
MSD-Al-03	> 71	243	80,45	8,15	$1,100 \cdot 10^7$
	71 - 63	342	65,24	5,08	$2,064 \cdot 10^7$
	63 - 50	703	57,40	2,74	$3,030 \cdot 10^7$
	50 - 40	527	42,77	6,23	$7,323 \cdot 10^7$
	ungesiebt	3457	17,38	10,95	$1,091 \cdot 10^9$

Tabelle A.3.: Mit dem Mikroskop vermessene und einer Bildbearbeitungssoftware errechnete mittlere Kugeldurchmesser d inklusive deren Abweichungen Δd der aluminiumbeschichteten Proben. Die Kugelanzahl N wurde für ein Füllvolumen V von 5ml bei einer Packungsdichte η von 0,6 errechnet.

In der Tabelle A.4 sind alle beschichteten Proben inklusiver der Beschichtungsparameter eingetragen. Die verwendeten Schalen werden mit SB für große Schale und MS für mittelgroße Schale abgekürzt. 1x oder 2x gibt an ob eine oder beide Quellen verwendet wurden und die nachstehende Leistung wurde gegebenenfalls an beiden Quellen angelegt und geregelt. Rotierter Bodenflansch bedeutet, dass der Bodenflansch gedreht wird und eine Quelle direkt in die Schale ausgerichtet wird. Beim gewaschenen Pulver wurden die Splitter und die beschädigten Kugeln durch eine Waschprozedur entfernt.

Probenbezeichnung	Material	Schichtdicke d mm	Leistung P W	Beschichtungsdauer t h	Kippwinkel α °	Schale	Menge V l	Pulversorte	Bemerkung
SBD-Cu-01	Cu	12,0	2x1000	3,5	28	SB	1	S38	
SBD-Cu-02	Cu	12,0	2x1000	3,5	28	SB	1	S38	
SBD-Cu-03	Cu	11,5	2x1000	3,5	30	SB	1	S38	
SBD-Cu-04	Cu	11,5	2x1000	3,5	28	SB	1	S38	
SBD-Cu-05	Cu	18,0	2x1000	5,5	35	SB	1	S38	
SBD-Cu-06	Cu	27,0	2x1000	7,5	35	SB	1	S38	
SBD-Cu-07	Cu	12,2	2x1000	3,5	35	SB	1	S38	
SBD-Cu-08	Cu	4,5	2x1000	1,5	35	SB	1	S38	
SBD-Cu-09	Cu	31,0	2x1000	9,5	35	SB	1	S38	
SBD-Cu-10	Cu	8,2	2x1000	3,5	45	SB	1	S38	
SBD-Cu-11	Cu	10,5	2x1000	5,0	45	SB	1	S38	
SBD-Cu-12	Cu	25,0	2x1000	5,0	35	SB	1	S38	Pulver gewaschen
Bay-SB-Al-01	Al	6,2	2x900	3,5	28	SB	1	S38	
Bay-SB-Al-02	Al	3,8	2x900	4,0	35	SB	1	S38	
Bay-SB-Al-03	Al	12,2	2x900	8,0	35	SB	1	S38HS	
Bay-SB-Al-04	Al	10,8	2x900	5,5	35	SB	0,6	iM16K-ZF	
Bay-SB-Al-05	Al	37,4	2x900	20,5	35	SB	1	S38HS	
Bay-SB-Al-06	Al	26,3	2x900	16,0	35	SB	1	S38HS	
Bay-SB-Al-07	Al	24,0	2x900	12,0	35	SB	1	iM16K-ZF	
Bay-SB-Al-08	Al	15,5	2x900	8,0	35	SB	1	iM16K-ZF	
Bay-SB-Al-09	Al	5,5	2x900	4,0	35	SB	1	iM16K-ZF	
Bay-MS-Al-10	Al	16,0	2x900	2,0	35	MS	0,1	Typ-S	
Bay-MS-Al-11	Al	31,0	2x900	4,0	35	MS	0,1	Typ-S	
Bay-MS-Al-12	Al	6,6	2x900	1,0	35	MS	0,1	Typ-S	
MSD-Al-01	Al	12,2	1x900	3,0	35	MS	0,1	S38	rotierter Bodenflansch
MSD-Al-02	Al	37,4	1x900	9,0	35	MS	0,1	S38	rotierter Bodenflansch
MSD-Al-03	Al	26,3	1x900	7,0	35	MS	0,1	S38	rotierter Bodenflansch
MSD-Al-04	Al	10,2	1x900	9,0	45	MS	0,1	S38	rotierter Bodenflansch
MS-Ag-01	Ag	15,0	1x1000	0,75	35	MS	0,1	S38	
MS-Ag-02	Ag	6,3	1x1000	0,33	35	MS	0,1	S38	
MS-Ag-03	Ag	27,4	1x1000	1,33	35	MS	0,1	S38	
MS-Ag-04	Ag	21,3	1x1000	1,00	35	MS	0,1	S38	
MS-Ag-05	Ag	37,6	1x1000	1,67	35	MS	0,1	S38	
Bay-MS-Ag-01	Ag	10,5	1x500	1,33	45	MS	0,1	S38HS	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-02	Ag	19,2	1x500	2,67	45	MS	0,1	S38HS	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-03	Ag	26,0	1x500	4,00	45	MS	0,1	S38HS	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-04	Ag	7,2	1x500	0,61	45	MS	0,086	Typ-S	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-05	Ag	16,0	1x500	1,22	45	MS	0,086	Typ-S	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-06	Ag	30,2	1x500	1,83	45	MS	0,086	Typ-S	rotierter Bodenflansch
Bay-MS-Ag-07	Ag	12,5	1x500	1,57	45	MS	0,1	S38HS	rotierter Bodenflansch

Tabelle A.4.: Beschichtungsparameter aller beschichteten Proben.

A.2. Kugelzählalgorithmus in ImageJ

Zum Bestimmen der Kugeldurchmesser wurde die Funktion „Analyse Partikle“ im Programm ImageJ [43] verwendet. Um eine möglichst genaue Statistik zu erhalten wurden mehrere Mikroskop Aufnahmen von einer Probe aufgenommen. Diese wurden danach in einem Fotobearbeitungsprogramm zu einem Bild zusammengefügt um die folgende Prozedur nur einmal durchführen zu müssen.

- ImageJ starten und das besagte Bild laden (File → Open → Datei auswählen)
- Erzeugen eines Schwarz - Weiß - Bild aus dem Farbbild (Image → Type → 16-bit)
- Einstellen der richtigen Skalierung (Analyse → Set Scale)
- Zum Erzeugen eines binären Bildes, setzen eines Schwellwertes (Image → Adjust → Threshold)
- Wählen der Partikelanalyse Funktion (Analyse → Analyze Particles)
 - Size: 40 -10000 μm^2 (z.B.: $A = 1000 \mu\text{m}^2 \rightarrow d = 35,68 \mu\text{m}$)
 - Circularity: 0,85 - 1,00
 - Show: Overlay Masks, Include Holes

Eine automatische Zählung ergibt leicht unterschiedliche Ergebnisse als eine manuelle Zählung. Der Unterschied ergibt sich aus dem Fakt das ImageJ nicht jede Kugel automatisch erfasst wie das menschliche Auge. Jedoch ist das manuelle Auswerten einiger tausend Kugeln nicht mehr praktikabel.

A.3. Excel Makro

In diesem Kapitel wird das Makro zum automatisierten Auslesen der gewünschten Werte aus den Dateien vorgestellt.

Abbildung A.1 zeigt die einfache Benutzeroberfläche welche beim Öffnen der Excel-Datei erscheint. Die drei wichtigsten Bedienfelder, *Importieren*, *Auswertung* und *Löschen*, befinden sich ganz oben. Beim Betätigen des *Importieren* startet ein Dateiauswahldialog, in welchem die gewünschten Dateien importiert werden können, das Auswählen mehrerer Dateien ist möglich. Der Dateiname wird beim Importieren abgekürzt und es ist möglich, dass unterschiedliche Dateien gleich benannt werden. Sollte dieser Fall auftreten, öffnet sich automatisch ein Fenster in dem der Name erweitert werden kann. Der vollständige Name wird bei allen Dateien in dem jeweiligen Arbeitsblatt vermerkt.

Wird der *Auswertung*-Knopf betätigt müssen die darunter stehenden Einstellungen beachtet werden, ebenfalls müssen alle Felder ausgefüllt sein sonst erscheint eine Fehlermeldung. Im *Sortieren*-Feld kann nach einer Spalte auf- oder absteigend eingestellt werden, rechts daneben

kann eine weitere Spalte eingestellt werden. Darunter befindet sich die eigentliche Einstellungsmöglichkeit zum Auslesen. Im Feld neben *x-Suche* wird angegeben welcher Parameter konstant gehalten wird und welcher Wert gesucht werden soll. Darunter in *y-Suche* wird eingestellt welcher zum x-Wert zugehörige y-Wert ausgegeben werden soll. Darunter befindet sich noch das Feld *x-Werte* in welchem eingestellt werden muss ob die x-Werte steigen, fallen oder ob ein Minimum gefunden werden soll.

Importieren			Auswertung			Löschen			201
									201
									201
									201
Sortieren:									
nach Spalte			g			h			
Auf-/Absteigend			+			+			
x-Suche:		Widerstand		1,00E+05					
y-Suche:		Kraftmittelwert							
x-Werte:									
			-						
+			Steigend						
-			Fallend						
min			Miniumum(bei Bruch)						

Abbildung A.1.: Eingabebereich des Excelmakros zum Auslesen der Kraftwerte.

Sind alle Eingaben getätigt und wird der *Auswertung*-Knopf betätigt erfolgt die Ausgabe der Daten rechts daneben. Die Spalten I, M und N sind variabel und entsprechend den davor getätigten Einstellungen, alle anderen Spalten sind nicht veränderbar. In der Spalte M wird ein errechnet Wert ausgegeben, wird zum Beispiel ein Widerstandswert von 10^5 eingestellt, dann ist es sehr unwahrscheinlich exakt diesen Wert zu messen, durch eine einfache Geradengleichung zwischen den Punkten davor und danach wird dieser errechnet und der entsprechende errechnete Kraftwert ausgegeben.

	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
	Datum	Name	Siebstufe	Füllvolumen	Widerstand	Füllhöhe	Mittl. DM	Kraftmittelwert	Err. Kraftmittelwert	
	20170120	SBD-Cu-05	US	5	92387,7576	16,185207	15,058914	32,411669	32,32997043	
	20170119	SBD-Cu-06	US	5	21111,4339	15,589151	15,603502	7,435159	7,110358953	
	20170208	SBD-Cu-07	US	5	68628,1337	15,471577	15,50954	148,864758	147,3586755	
	20170220	SBD-Cu-08	US	5		15,426283	14,218164			
	20170301	SBD-Cu-09	US	5	22528,8103	15,226705	17,486689	4,477032	4,26694649	

Abbildung A.2.: Ausgabebereich des Excelmakros zum Auslesen der Kraftwerte.

Der Quellcode des *Auswertung*-Feldes wird im Folgenden dargestellt und ist durch die Kom-

mentare im Code erklärt. Der restliche Quellcode ist nur in der Excel-Datei zu finden und kann durch das Drücken von „Alt+F11“ in der Datei eingesehen werden

```
'*****
'*** Auswerten der Dateien anhand der Usereingabe ***
'*****
Sub Auswerten()
    Dim zeit As Integer, x As Integer, y As Integer, l As Integer, i As
        Integer, j As Integer, us As Integer
    Dim letzteZeile As Integer, laenge As Integer, wert As Integer,
        erMittlDM As Integer, fuellVol As Integer, minimumWert As Integer
    Dim minimum As Double
    Dim ws As Worksheet
    Dim parts() As String, name() As String, siebstufe As String
    Columns("F:N").ClearContents
    makeHeader
    i = 2
    'Auswerten aller importierten Dateien
    For Each ws In ActiveWorkbook.Worksheets
        'Voreinstellungen
        minimum = 1000000000000000#
        us = 0
        zeit = 1
        x = 1
        y = 1
        wert = 1
        erMittlDM = 10000
        'Damit Auswertungs-Tab nicht bearbeitet wird
        If ws.name <> "Auswertung" Then
            'Suchen der letzten und ersten Zeile
            letzteZeile = ws.Cells(Rows.Count, 1).End(xlUp).Row + 1
            Do While ws.Cells(zeit, 1) <> "Zeit"
                parts() = Split(ws.Cells(zeit, 1), "_")
                If UBound(parts) > 0 Then 'Wenn teilbar
                    'Bei "Errechneter mittlerer Durchmesser" die Zeile
                        speichern (weil Header aendert sich durch
                            Labviewaenderungen)
                    If parts(0) = "Errechneter" Then erMittlDM = zeit
                End If
                zeit = zeit + 1
            If zeit > letzteZeile Then Exit Do
        Loop
        'Suche der Spalte des X-Parameters
        Do While ws.Cells(zeit, x) <> Worksheets("Auswertung").Cells
            (10, 3)
            x = x + 1
```

```
Loop
'Suche der Spalte des X-Parameters
Do While ws.Cells(zeit, y) <> Worksheets("Auswertung").Cells
    (11, 3)
    y = y + 1
Loop
'Suchen bis Wert unterschritten, ueberschritten oder Minimum
'Werte steigend
If Worksheets("Auswertung").Cells(13, 3) = "+" Then
    Do While CDb(Worksheets("Auswertung").Cells(10, 4)) >
        CDb(ws.Cells((zeit + wert + 1), x))
        wert = wert + 1
        If (wert + zeit + 1) > letzteZeile Then Exit Do
    Loop
'Werte Fallend
ElseIf Worksheets("Auswertung").Cells(13, 3) = "-" Then
    Do While CDb(Worksheets("Auswertung").Cells(10, 4)) <
        CDb(ws.Cells((zeit + wert + 1), x))
        wert = wert + 1
        If (wert + zeit + 1) > letzteZeile Then Exit Do
    Loop
'Minimum
Else
    Do While (wert + zeit + 1) < letzteZeile
        If CDb(ws.Cells((zeit + wert + 1), x)) < minimum
            Then
                minimum = CDb(ws.Cells((zeit + wert + 1), x))
                minimumWert = wert
            End If
        wert = wert + 1
    Loop
    wert = minimumWert
End If
'Unterscheidung zwischen gesiebt und ungesiebt, weil
    unterschiedlich lange Dateinamen
For j = 1 To 5
    If (LCase(ws.Cells(j, 4)) = "2s" Or LCase(ws.Cells(j, 4))
        = "1s") Then
        us = 1
    Else
        Worksheets("Auswertung").Cells(i, 5 + j - us) = ws.
            Cells(j, 4)
    End If
Next
'Entfernen von ml aus der Fuellvolumenanzeige
```

```

If UBound(Split(Worksheets("Auswertung").Cells(i, 9), "ml"))
    > 0 Then 'Wenn teilbar
        Worksheets("Auswertung").Cells(i, 9) = Split(Worksheets("
            Auswertung").Cells(i, 9), "ml")
        Worksheets("Auswertung").Cells(i, 9) = CDb(Worksheets("
            Auswertung").Cells(i, 9))
End If
laenge = 3 'old If laenge < 3 Then laenge = laenge + 1
'Ausgabe der Daten
Worksheets("Auswertung").Cells(i, 7 + laenge) = ws.Cells(zeit
    + wert + 1, x)
Worksheets("Auswertung").Cells(i, 8 + laenge) = ws.Cells(18,
    11) 'name(0) / Application.Pi() * 10
Worksheets("Auswertung").Cells(i, 9 + laenge) = ws.Cells(
    erMittlDM, 2)
Worksheets("Auswertung").Cells(i, 10 + laenge) = ws.Cells(
    zeit + wert + 1, y)
'Lineare Gleichung zwischen den Punkten um den eingestellten
Wert genau zu erhalten
If (Worksheets("Auswertung").Cells(13, 3) = "-" Or Worksheets
("Auswertung").Cells(13, 3) = "+") Then
    Worksheets("Auswertung").Cells(i, 11 + laenge) =
        lineareGleichung(ws, CDb(Worksheets("Auswertung").
            Cells(10, 4)), (zeit + wert + 1), x, y, zeit,
            letzteZeile)
End If
i = i + 1
End If
Next
Sortieren
End Sub
'*****
'*** Unterprogramm: Lineare Funktion***
'*****
Function lineareGleichung(ws As Worksheet, xWert As Double, aktuelleZeile
    As Integer, x As Integer, y As Integer, zeileNamen As Integer,
    letzteZeile As Integer)
    Dim k As Double, d As Double
    If aktuelleZeile - zeileNamen > 2 And letzteZeile - aktuelleZeile > 0
        Then

            k = (CDb(ws.Cells(aktuelleZeile - 1, y)) - CDb(ws.Cells(
                aktuelleZeile, y))) / (CDb(ws.Cells(aktuelleZeile - 1, x)) -
                CDb(ws.Cells(aktuelleZeile, x)))
            d = CDb(ws.Cells(aktuelleZeile, y)) - (k * CDb(ws.Cells(

```

```
aktuelleZeile , x)))  
lineareGleichung = k * xWert + d  
End If  
End Function
```

A.4. Konstruktionszeichnungen und Teileliste

Die Konstruktionszeichnungen und die vollständige Teileliste aller Komponenten des Messstandes sind in [50] zu finden. Die verwendeten elektronischen Komponenten und deren Datenblätter sind:

- Ohmmeter aus Bestand, Agilent 34410A Multimeter [63]
- Motor 87000 Serie, 12V Bipolar, $F_{\max} = 2,224\text{kN}$, Hub $12,7 \mu\text{m}/\text{Step}$, Non-Captive-Variante; bestellt bei Elra [64]
- Motorsteuerung TMCM 1161; Artikelnummer: 192979-62; bestellt bei Conrad [65]
- Kraftmessdose KM26z 1kN, Genauigkeitsklasse 1%, entspricht 10N; Artikelnummer: 1062; bestellt bei ME-Systeme [66]
- 2-Kanal DMS-Messverstärker im Aluminium Gehäuse GSV-3USB; Artikelnummer: 1147; bestellt bei ME-Systeme [67]

Die benötigten Kupfer und Stahlteile wurden bei der Firma FIX METALL bestellt, die Plexiglas- und Teflonteile wurde aus Materialien aus dem Bestand der Werkstatt gefertigt.

Da die Menge an Zeichnungen zu groß ist, sind diese nur im PDF-Format auf der beiliegenden CD zu finden.