

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Werkstoff Kupfer (Cu)	3
2.2 Sintern	7
2.2.1 Allgemeine Grundlagen des Sinterns	8
2.2.2 Sinteroptimierung	18
2.3 Wärmeleitfähigkeit	20
2.3.1 Grundlagen der Wärmeleitung	20
2.3.2 Leitfähigkeit von heterogenen Materialien	21
2.4 Pulverbasierte Fertigungsverfahren für metallische Bauteile	23
2.4.1 Pulverherstellung	23
2.4.2 Unterscheidung und Grenzen pulverbasierter Verfahren	24
2.4.3 Sinterbasierte Fertigungsverfahren von Cu	26
3 Ziele dieser Arbeit	31
4 Materialien und experimentelle Methoden	33
4.1 Ausgangsmaterialien	33
4.1.1 Metallpulver	33
4.1.2 Chemische Additive	36
4.2 Herstellung von Cu-Grünkörpern durch Suspensionsgießen	36
4.3 Druckloses Sintern	38
4.4 Charakterisierungsmethoden	39
4.4.1 Bestimmung der Dichte	40
4.4.2 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	42
4.4.3 Mikrostrukturanalyse	44
5 Ergebnisse und Diskussion	47
5.1 Herstellung von Cu-Grünkörpern über Metallpulversuspensionen	47
5.1.1 Pulvereigenschaften	47
5.1.2 Einfluss der Suspensionseigenschaften auf die Gründichte	51
5.1.3 Einfluss der Pulverlagerung auf die Gründichte	52
5.1.4 Diskussion der Ergebnisse	53

5.2 Sinterverhalten von Cu	59
5.2.1 Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte	59
5.2.2 Verdichtungsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und Haltezeit	61
5.2.3 Mikrostrukturelle Entwicklung	66
5.2.4 Einführung eines Parameters zur Bewertung der Mikrostruktur	77
5.2.5 Diskussion und Grenzen der konventionellen Sinterung	83
5.3 Verbesserung des Sinterprozesses	91
5.3.1 Anpassung des Temperaturprofils	91
5.3.2 Mehrstufiges Sintern	93
5.3.3 Diskussion angepasster Sinterprofile	95
5.4 Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu	99
5.4.1 Einfluss der Porosität	99
5.4.2 Diskussion zum Einfluss der Porosität	103
5.4.3 Einfluss von Verunreinigungen	107
5.4.4 Diskussion zum Einfluss von Verunreinigungen	111
5.4.5 Modell zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu	117
6 Zusammenfassung	121
7 Ausblick	123
Literaturverzeichnis	125
A Anhang	143
A.1 Metallographische Schliffpräparation	143
A.2 XPS-Analyse	144
A.3 Fehlerabschätzung	144
B Veröffentlichungen	147

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AM	Additive Fertigung, engl. Additive Manufacturing
At. – %	Atomprozent
BJ	Binder Jetting
DMD	Direct Metal Deposition
EBM	Electron Beam Melting
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFF	Fused Filament Fabrication
Gew. – %	Gewichtsprozent
HEX	Trägerheigasextraktion
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KG	Korngrenze
KI	Knstliche Intelligenz
LFA	Light-Flash-Analyse
MIM	Metallpulverspritzgieen, engl. Metal Injection Molding
OFHC	Werkstoff-Zertifizierung fr sauerstofffreies Cu, engl. oxygen-free high conducting copper
ppm	Anteile pro Million, engl. parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SLM	Selektives Laserschmelzen, engl. Selective Laser Melting
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TODS	Trioxadekansure
Vol. – %	Volumenprozent
XPS	Rntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy

Symbole

A	Fläche, Grenzfläche
α	Temperaturleitfähigkeit
β	Dihedralwinkel
c	Konzentration
c_p	Wärmekapazität
d	Probendicke für die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit
d_o	Oxidschichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
D_0	präexponentieller Faktor von D
D_b	Diffusionskoeffizient der Grenzflächendiffusion
D_g	Diffusionskoeffizient des Gasphasentransports
D_s	Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion
D_v	Diffusionskoeffizient der Volumendiffusion
δ_b	Diffusionslänge innerhalb einer Korngrenze
δ_s	Dicke der Oberfläche
e	Elementarladung ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
E	Energie
f	Geometriefaktor
F_b	Triebkraft für die Bewegung einer Korngrenze
F_p	Triebkraft für die Bewegung einer Pore
$F(T)$	Faktor, abhängig von der Temperatur und des Diffusionsmechanismus
G	Korngröße
G_0	Ausgangskorngröße
γ	Grenzflächenenergie
γ_b	Grenzflächenenergie einer Korngrenze
γ_s	Grenzflächenenergie einer freien Oberfläche
x	

Γ_{geo}	geometrisch bestimmte Oberflächenbelegung
H	Korngrenzen-Hit-Rate
h_g	Höhe des zylindrischen Grünkörpers
j_D	Diffusionsstromdichte
k	zeitabhängige kinetische Konstante
k_0	kinetische Konstante zum Zeitpunkt 0
k_B	Boltzmannkonstante ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
l	Länge
L	Lorenzzahl
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_e	Wärmeleitfähigkeit durch Elektronenleitung
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit
λ_{exp}	experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit
λ_m	Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterials eines heterogenen Materials
λ_g	Wärmeleitfähigkeit durch Phononenleitung bzw. Gitterschwingung
λ_{por}	durch Porosität reduzierte Wärmeleitfähigkeit
λ_{red}	durch Porosität und Verunreinigungen reduzierte Wärmeleitfähigkeit
λ_{ver}	durch Verunreinigungen reduzierte Wärmeleitfähigkeit
M	Exponent, abhängig vom Diffusionsmechanismus
$m_{i,l}$	Masse einer infiltrierten Probe an Luft
$m_{i,w}$	Masse einer infiltrierten Probe in Wasser
$m_{s,w}$	Masse einer Probe in Wasser
M_b	Mobilität einer Korngrenze
M_p	Mobilität einer Pore
N	Exponent, abhängig vom Diffusionsmechanismus
N	Anzahl an Poren pro Korngrenzeneinheitsfläche
η_m	Viskosität
Ω	Atomvolumen
P	Gesamtzahl an Poren innerhalb eines Bildausschnitts

Symbole

P_{KG}	Anzahl an Poren mit direktem Kontakt zu einer Korngrenze
P_K	Anzahl an Poren ohne direkten Kontakt zu einer Korngrenze
ϕ_{ges}	Gesamtporosität
ϕ_o	offene Porosität
ϕ_g	geschlossene Porosität
ρ	Dichte
ρ_g	Gründichte
ρ_s	Sinterdichte
Q	Aktivierungsenergie
Q_s	Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion
Q_b	Aktivierungsenergie für Grenzflächendiffusion
Q_v	Aktivierungsenergie für Volumendiffusion
R	Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)
R^2	Bestimmtheitsmaß
r_0	Radius einer Kugelschale
r_d	Radius eines Dispergatormoleküls
r_g	Radius des zylindrischen Grünkörpers
r_p	Partikelradius
S	spezifische Oberfläche
t	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
T	Temperatur
V	Volumen
V_o	Oxidvolumen
V_g	Volumen des zylindrischen Grünkörpers
v_b	Geschwindigkeit einer Korngrenze
v_b^*	Geschwindigkeit einer Korngrenze, die mit einer Pore beladen ist
v_p	Geschwindigkeit einer Pore
x	Diffusionslänge
x_b	Sinterhalsradius

1 Einleitung

Die Welt der Mobilität steckt mitten in einer umfassenden Transformation. Bedingt durch den verstärkten Fokus auf den Umweltschutz und saubere Städte, fördern strenge Emissionsvorgaben emissionsfreie Antriebstechniken wie batteriebetriebene oder wasserstoffbasierte Elektroantriebe, welche die Verbrennertechnik nach und nach verdrängen. Um dem Druck nach schnellem technologischen Fortschritt im Bereich der Elektromobilität gerecht zu werden, sind umfassende Innovationen notwendig, da entscheidende Faktoren wie die Reichweite und die Ladeinfrastruktur nach wie vor den etablierten Techniken hinterher hinken. Dabei wird der Leistungselektronik als eine wesentliche Komponente in Elektrofahrzeugen für das Erreichen höherer Reichweiten und schnellerer Ladevorgänge eine entscheidende Rolle zugewiesen. Durch die Verwendung von sogenannten wide-bandgap Halbleitermaterialien, wie z.B. SiC und GaN anstelle von Si, die durch höhere Leistungsdichten überzeugen, erhofft sich die Forschung die dringend benötigte Steigerung der Effizienz, um so höhere Reichweiten und schnellere Ladevorgänge zu ermöglichen [1]. Durch die höheren Leistungsdichten steigen auch die Anforderungen an das thermische Management und die Entwärmung der sensiblen Elektronik, wodurch hochleistungsfähige Kühlstrukturen erforderlich werden [2]. Bei den steigenden Anforderungen an die Geometrie der Kühlstrukturen stoßen konventionelle Fertigungstechniken an ihre Grenzen und es werden neue Methoden für die Fertigung von komplexen Strukturen aus hochleitfähigen Materialien wie Kupfer (Cu) notwendig.

Für die Fertigung hochkomplexer metallischer Strukturen kann die pulverbasierte additive Fertigung eine wichtige Rolle spielen. Während die etablierten strahlenbasierten Fertigungsmethoden, wie das selektive Laserschmelzen (SLM), beim hochleitenden Werkstoff Cu aufgrund seiner Leitfähigkeit und Reflexionseigenschaften an ihre Grenzen stoßen [3], rücken die sinterbasierten Verfahren, wie z.B. Binder Jetting (BJ) oder Fused Filament Fabrication (FFF), in den Fokus. Die Fertigung von Cu-Bauteilen durch sinterbasierte Verfahren steckt noch mitten in der Entwicklung und aufgrund hoher Restporositäten sind damit momentan noch keine ausreichenden Bauteilqualitäten zu erreichen [4]. Dabei ist der Sinterprozess von grundlegender Bedeutung für das Erreichen hoher Dichten und Leitfähigkeiten. Um die Eigenschaften der Bauteile weiter zu optimieren bedarf dieser daher eines tiefen Verständnisses. Erste grundlegende Sinterversuche von Cu reichen bis in die erste Hälfte des vergangenen Jahrhunderts zurück, sind jedoch ausschließlich an einfachen Materialmodellen, wie z.B. Zwei-Partikelsystemen [5] oder Cu-Drähten [6], durchgeführt worden. Da für die Sinterung weitaus komplexerer Cu-Bauteile mit optimierten Eigenschaften das Verständnis des drucklosen Sinterverhaltens von industriellem Pulver mit einer Partikelgrößenverteilung notwendig ist, werden in dieser Arbeit die Grundlagen zum drucklosen Sintern von Cu-Grünkörpern und die Einflüsse auf die Leitfähigkeit erforscht und Zusammenhänge aufgezeigt. Über das Verständnis der mikrostrukturellen Entwicklung werden die Gründe für die begrenzte Verdichtung erarbeitet und daraus Optimierungsansätze abgeleitet.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, das Sinterverhalten von industriell relevantem Cu-Pulver und die Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit zu verstehen, um in Zukunft den steigenden Anforderungen an komplexe Cu-Bauteile für Hochleistungsanwendungen im Bereich der Elektronik gerecht zu werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Werkstoff Kupfer (Cu)

Kupfer (Elementsymbol Cu, vom lateinischen cuprum) ist als metallischer Werkstoff und Element mit der Ordnungszahl 29 einer der bedeutendsten Funktionswerkstoffe. Es begleitet die technische und gesellschaftliche Entwicklung der Menschheit bereits seit mehr als 10.000 Jahren [7]. Das Metall mit der außergewöhnlich rötlichen Färbung liegt in der Natur nicht nur als mineralische Verbindung (Bornit, Cuprit, ...), sondern auch in seiner elementaren Form (gediegen) in Form von aufgeschmolzenen Nuggets oder Dendriten vor. Damit gehört Cu zusammen mit Gold und Silber zu den wenigen Metallen, die in der Natur gediegen vorliegen [8]. Mit einem Anteil von 0,006 % ist es das 23. häufigste Element der Erdkruste [9]. Die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften, wie eine exzellente elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie die aufgrund der geringen Härte und großen Dehnbarkeit einfache Verarbeitung von Cu bedingen die große Nachfrage. Diese wird speziell im aktuellen Informationszeitalter und auch in der Zukunft noch weiter an Bedeutung gewinnen.

Ohne Kupfer kein Strom - Kupfer als Funktionswerkstoff

Schon mit den Anfängen der Elektrifizierung und den Grundlagenexperimenten zum Transport des elektrischen Stroms Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Fähigkeit von Cu, diesen schnell weiterleiten zu können, erkannt. Als herausragendes Leitermaterial des elektrischen Stroms gilt Cu als eines der bedeutendsten Werkstoffe für den technologischen Fortschritt der Menschheit und ist heutzutage ein wesentlicher Bestandteil von fast allen technologischen Anwendungen, wie z.B. in der Elektrotechnik, Mobilität, Informationstechnik und Infrastruktur. Mit Beginn der Elektrifizierung im 19. Jahrhundert stieg der Kupferverbrauch bis heute stark an und die weltweite Förderung von Kupfer hat sich alleine in den vergangenen 100 Jahren von 1 Mio. Tonnen auf über 16 Mio. Tonnen pro Jahr erheblich gesteigert [10]. Daneben stieg auch der Kupferpreis in den letzten 50 Jahren von 1500 US-Dollar/Tonne auf durchschnittlich knapp über 6000 US-Dollar/Tonne im Jahr 2020 an und erreichte im Januar 2021 sogar Preise von knapp 8000 US-Dollar/Tonne [11]. Ein Ende der wachsenden Bedeutung von Cu ist noch nicht in Sicht, denn auch die aktuellen Megatrends, wie z.B. der verstärkte Fokus auf den Umweltschutz, wird Bereiche wie den Mobilitätssektor nachhaltig transformieren und die Nachfrage nach Cu weiter steigern. So werden aktuell bspw. in einem durchschnittlichen benzinbetriebenen PKW ca. 25 kg reines Cu verbaut [12]. In elektrisch betriebenen Fahrzeugen oder Hybridmodellen ist dieser Bedarf an Cu deutlich höher, meint Dr. Anton, der Geschäftsführer des Deutschen Kupferinstituts, da in einem Plug-In-Hybrid der Mittelklasse bis zu 73 kg Cu in Form von Kabeln, Kühlstrukturen und weiteren elektronischen Bauteilen verbaut sind [12].

Tabelle 2.1: Eigenschaften von reinem Cu, zusammengestellt aus [14, 15].

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl	29
rel. Atommasse	63,546
Kristallstruktur	kubisch-flächenzentriert
Gitterkonstante	$3,607 \cdot 10^{-10}$ m
Dichte	8,92 kg/cm ³
Schmelzpunkt	1084 °C
Siedepunkt	2595 °C
spezifische Wärme (20 °C)	0,386 J/gK
Wärmeleitfähigkeit (20 °C)	399 W/mK
elektr. Leitfähigkeit (20 °C)	58 MS/m
Ausdehnungskoeffizient	$17 \cdot 10^{-6}$ (Ω mm ²)/m
Elastizitätsmodul (20 °C)	96-190 kN/mm ²

Eigenschaften und Kupferlegierungen

Ausschlaggebend für die hohe Nachfrage an Cu im Bereich der Elektronik sind die sehr guten Leitfähigkeitseigenschaften. Mit 399 W/mK und 58 MS/m muss sich Cu hinsichtlich der Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit unter den Metallen lediglich Silber (428 W/mK, 61 MS/m [13]) knapp geschlagen geben, erhält jedoch aufgrund des deutlich geringeren Preises für die allermeisten Anwendungen den Vorzug. So wird der Werkstoff Cu bereits seit mehr als hundert Jahren als meistgenutzter Leiterwerkstoff für den elektrischen Strom, aber auch für thermische Anwendungen, verwendet. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften von reinem Cu. Cu als unlegierter Reinstoff wird, bedingt durch die Herstellungsmethode, nach sauerstoffhaltig, sauerstofffrei nicht desoxidiert und sauerstofffrei desoxidiert unterschieden. Die sauerstoffhaltigen Kupferarten, wie z.B. Cu-ETP (ETP: Electrolytic Touch Pitch), beinhalten geringe Mengen an Sauerstoff in Form von Cu₂O mit Konzentrationen bis 0,04 %. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt birgt die Gefahr der Wasserstoffkrankheit¹ bei Kontakt mit Wasserstoff, weshalb diese Kupfersorte nur bedingt für Löt- und Schweißprozesse unter reduzierender H₂-Atmosphäre geeignet ist. Trotz des Sauerstoffgehaltes zeichnen sich sauerstoffhaltige Kupfersorten durch ihre hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit aus, weshalb sie typischerweise für elektronische Anwendungen aller Art verwendet werden. Sauerstofffreie Cu-Sorten, wie z.B. Cu-OF (OF: Oxygen Free), werden

¹ Wasserstoffkrankheit: Phänomen der Versprödung eines Materials durch Reaktion von restlichem Sauerstoff innerhalb des Materials mit Wasserstoff zu Wasser. Das oftmals auf dem Metallgitter schlecht lösliche Wasser lagert sich z.B. in Cu bevorzugt an Korngrenzen an und führt zu erheblichen Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften bis hin zu makroskopischen Rissen und Sprengung des Gefüges durch die Ausdehnung des Wasserdampfes [16]

durch aufwändigere Prozesse hergestellt, um möglichst geringe Mengen an Sauerstoff zu erreichen. Damit sind sie speziell für Schweiß- und Hartlötprozesse geeignet. Cu-HCP (High Conducting, Phosphor) wird bspw. durch Phosphor desoxidiert und weist dadurch geringe Mengen an Phosphorrückständen auf, die sich negativ auf die Leitfähigkeitseigenschaften auswirken. In Abbildung 2.1 ist der Einfluss von verunreinigenden Fremdatomen auf die elektrische Leitfähigkeit von Cu dargestellt. Die großen Unterschiede in der Steigung der Kurven, abhängig vom jeweiligen Element, zeigen, dass der Einfluss der Fremdatome neben der Konzentration auch stark vom Element abhängt. So haben bspw. Ti und P auch bei geringen Konzentrationen einen erheblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Verunreinigungen durch O wirken sich im Gegensatz dazu deutlich weniger auf die Leitfähigkeit aus.

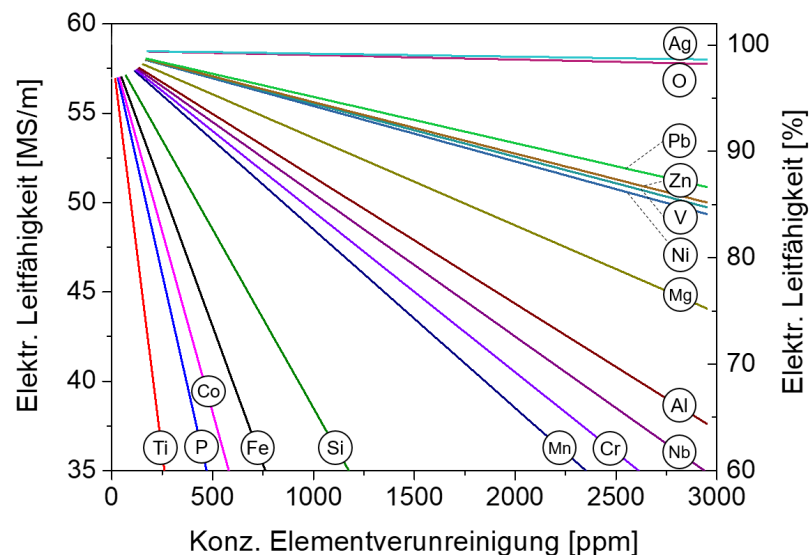


Abbildung 2.1: Einfluss von verunreinigenden Elementen auf die elektrische Leitfähigkeit von Cu. Daten aus [17].

Durch die hohe Duktilität lässt sich Cu im ungeglühten Zustand sehr einfach kaltverformen, was bspw. bei der Verformung von Cu-Rohren für Wasserleitungen von Vorteil ist. Aufgrund der geringen Härte ist Cu zwar für mechanisch stark beanspruchte Anwendungen als Reinmetall nicht geeignet, kann jedoch durch Zulegieren von geeigneten Elementen wesentlich in seinen Eigenschaften beeinflusst werden. Typische Cu-Legierungen mit Zink oder Zinn sind auch als Messing und Bronze bekannt und weisen eine deutlich größere Festigkeit und Härte auf. Eine Übersicht von Legierungselementen für Cu mit der jeweilig verbesserten Eigenschaft ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

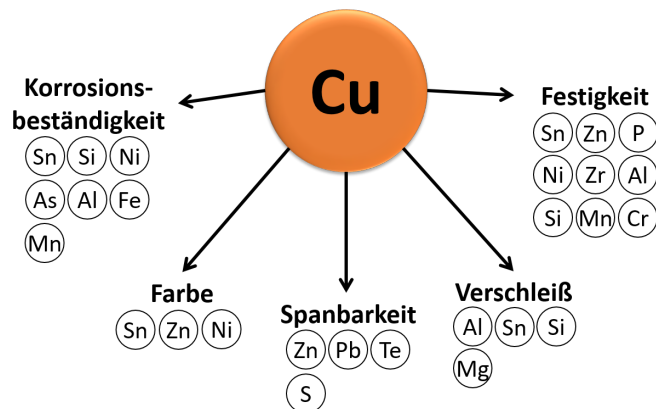


Abbildung 2.2: Legierungselemente für Cu, sortiert nach der Wirkung und dem Einfluss auf verschiedene Eigenschaften (zusammengestellt aus [18, 19])

Alternativen

Aluminium (Al) gilt mit 236 W/mK [13] als deutlich günstigere und zudem leichtere Alternative ($6,7 \text{ g/cm}^3$ [20]) für thermische Anwendungen und wird Cu im Bereich des Automobils aus Gewichtsgründen oftmals vorgezogen. Jedoch überwiegt insbesondere für Hochleistungsanwendungen in der Lasertechnik oder als Material für Wicklungen im E-Motor die bessere Leitfähigkeit von Cu, um maximale Leistung und Wirkungsgrade zu erreichen. Daneben erfordert auch die zunehmende Miniaturisierung im Bereich der Leistungselektronik hohe Leistungsdichten und entsprechend auch maximalen Wärmetransport. Auch der E-Modul und die Streckgrenze von Cu liegen über den entsprechenden Werten von Aluminium, wodurch sich Aluminium weniger gut plastisch verformen lässt und Cu sich damit für einige Anwendungen besser eignet [21].

Neuartige Werkstoffe auf Kohlenstoffbasis erfahren in den vergangenen Jahren eine steigende Aufmerksamkeit. *Diamant*, Kohlenstoff in sp^3 -Hybridisierung, gilt als eines der Materialien mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit ($> 2000 \text{ W/mK}$). Allerdings ist Diamant aufgrund seiner ebenfalls extrem hohen Härte als Reinwerkstoff nur sehr schwer zu bearbeiten und wird daher verstärkt als Kompositmaterial für thermische Anwendungen verwendet. *Metall-Diamant-Komposite* sind dabei im Fokus aktueller Forschung [22–26]. Da die Grenzflächen zwischen Diamant und Metallmatrix jedoch als starke Barrieren für die Wärmeleitung wirken, sind große Anstrengungen in die Anbindung des Diamants durch sogenannte Karbidbildner an die Metallmatrix notwendig [27, 28]. Selbst Cu-Diamant-Komposite benötigen mehr als 40 Vol.-% Diamant, um Leitfähigkeiten über 600 W/mK zu erreichen und damit konkurrenzfähig zu Reinkupfer zu sein [29].

Als reiner Leiterwerkstoff für elektrische Anwendungen gilt *Graphen* als ein vielversprechendes Material und weist mit theoretischen Werten von 5000 W/mK und 100 MS/m Rekordwerte für die Wärme- und elektrische Leitfähigkeit auf. Allerdings befindet sich die Forschung und Synthese

großflächiger Graphenstrukturen noch in den Anfängen und die hohen theoretischen Leitfähigkeiten sind noch unerreicht [30–32]. Aufgrund der Zweidimensionalität von Graphen und der damit verbundenen Isotropie der Leitfähigkeit, entgegen der Stapelung mehrerer Schichten, wird Graphen verstärkt eine Rolle in der Leitung des elektrischen Stroms in Form von Garnen und Wicklungen spielen. Als flächiger Wärmespreizer ist Graphen in kompakten Anwendungen, wie z.B. in Smartphones schon jetzt eine Alternative und wird bspw. in Form von Graphenfolien bereits heute in ersten Smartphones verbaut [33]. Um mit Graphen-Strukturen Cu hinsichtlich der Leitfähigkeitseigenschaften zu übertreffen und um in die Nähe der theoretisch möglichen Leitfähigkeiten zu kommen, ist jedoch weitere Forschung und Entwicklung notwendig [34].

Die Kombination der hohen Leitfähigkeit mit der einfachen Verarbeitung und Verfügbarkeit von Cu werden dem rötlich-metallischen Werkstoff trotz aufstrebender Alternativen auch in Zukunft einen bedeutenden Platz in technologischen Anwendungen zukommen lassen.

2.2 Sintern

Werden mehrere feine Partikel, wie z.B. in einem Pulver, thermischer Energie ausgesetzt, so verdichtet sich das Partikelhaufwerk und es bildet sich ein dichtes Gefüge. Dieser thermisch aktivierte Prozess zur Verdichtung von feinen, überwiegend keramischen oder metallischen Pulverpackungen wird als Sintern bezeichnet. Es ist ein weit verbreitetes Verfahren, dessen Anfänge weit in die Vergangenheit zurückreichen. Erste Sinterkeramiken wurden bereits vor ca. 30.000 Jahren hergestellt [35]. Neben der Keramikherstellung hat sich das Sintern auch zur Herstellung von metallischen Bauteilen etabliert und ist ein wesentlicher Prozess der Pulvermetallurgie geworden. Seit den Anfängen wurde der Sinterprozess stetig weiterentwickelt und hat schon lange die empirische Entwicklung zur Verbesserung der Materialeigenschaften verlassen. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen beschäftigen sich neben der Interpretation der experimentellen Ergebnisse mit der Entwicklung von theoretischen Modellen und Simulationen, um den Sinterprozess ganzheitlich zu verstehen und vorherzusagen. Die thermodynamischen und kinetischen Modellen beschreiben den Sinterprozess in einem definierten und begrenzten Kontext und meist nur in einer Größenordnung. Es fehlt jedoch bis heute eine umfassende Theorie, um den Prozess von der atomaren bis zur makroskopischen Ebene umfassend zu beschreiben.

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen des Sinterns dargestellt und bestehende Modelle zur Beschreibung des Prozesses erläutert. Des Weiteren werden bestehende Konzepte zur Optimierung von Sinterprozessen vorgestellt.

2.2.1 Allgemeine Grundlagen des Sinterns

Thermodynamik und Triebkraft

Jede Grenzfläche in einem Material hat eine Grenzflächenenergie, die vom Material und der Krümmung abhängt. Das System hat das Bestreben seine gesamte Energie (ΔE) zu minimieren, was durch Reduktion der inneren und äußeren Grenzflächen (ΔA) und durch Reduktion der spezifischen Grenzflächenenergie ($\Delta \gamma$) erreicht werden kann. Das Anlegen eines externen Drucks p komplettiert die Beschreibung der Triebkraft für das Sintern durch die dadurch erzwungene Volumenänderung ΔV . Insgesamt gilt für die Triebkraft des Sinterns:

$$\Delta E = \Delta \gamma A + \gamma \Delta A + p \Delta V \quad (2.1)$$

Für Pulver, die aus mehreren kleinen Partikeln mit geringem Volumen aber großer Oberfläche bestehen und untereinander in Kontakt stehen, bedeutet dies die Reduktion der freien Oberfläche durch Verdichtung und Vergrößerung (siehe Abbildung 2.3).

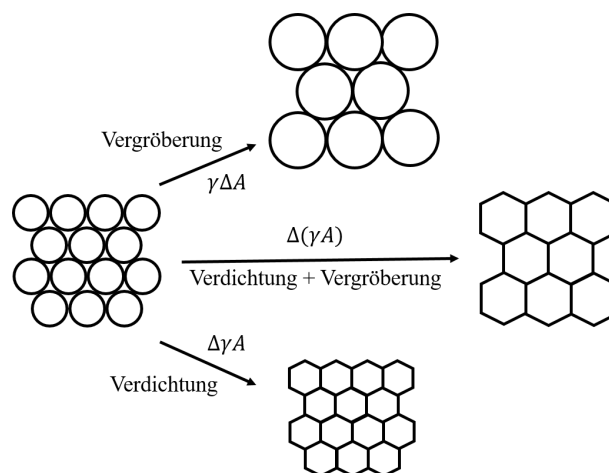


Abbildung 2.3: Sinterung einer Pulverpackung bestehend aus sphärischen Partikeln durch Verdichtung und Vergrößerung, getrieben durch die Reduktion der Grenzfläche A und der Grenzflächenenergie γ (nach Kang [36]).

Diffusion

Abbildung 2.4 zeigt drei Partikel zu Beginn des Sinterns, die miteinander in Kontakt stehen und bereits eine Grenzfläche, die als Sinterhals bezeichnet wird, untereinander ausgebildet haben. Um die freie Oberfläche und damit die Gesamtenergie des Systems zu minimieren, ist ein Materialtransport, der als Diffusion bezeichnet wird, auf atomarer Ebene notwendig. Die Pfeile in Abbildung 2.4 zeigen die unterschiedlichen Diffusionswege. Durch Volumen- (D_v), Korngrenzen- (D_b) und Oberflächendiffusion (D_s), sowie durch Gasphasentransport (D_g) diffundieren die Atome in

die Bereiche der Sinterhalse und bewirken ein Verrunden der Zwischenräume. Dadurch kommt es zur Reduktion der Oberfläche und zum Abbau von Grenzflächenspannungen.

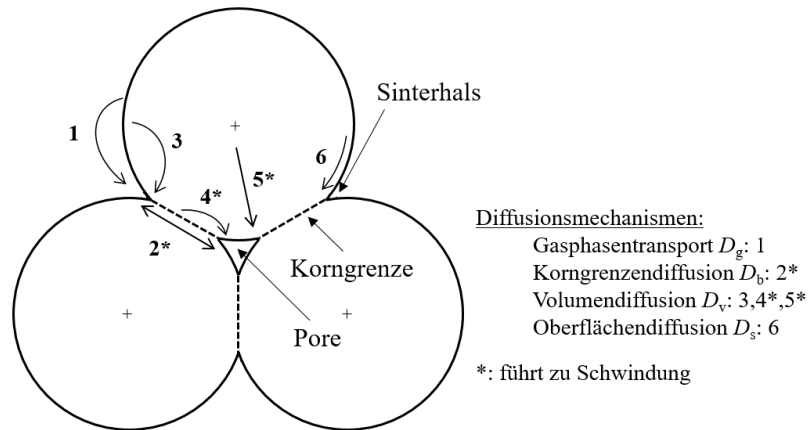


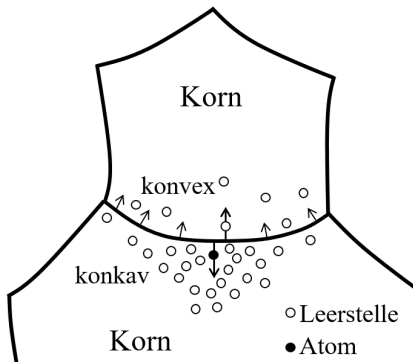
Abbildung 2.4: Dreiteilchenmodell zur Erklärung der möglichen Materialtransportmechanismen während des Sinterns (nach [37]).

Die Richtung des Teilchenstroms aufgrund eines Gradienten der Leerstellenkonzentration unterhalb der Grenzfläche ist durch die Krümmung der Grenzfläche gegeben [38]. Die Kelvin-Thomson-Gleichung beschreibt den Einfluss zweier Grenzflächen mit unterschiedlichen Krümmungsradien r_1 und r_2 auf die Leerstellenkonzentration c_1 im Vergleich zur Leerstellenkonzentration im Gleichgewicht c_0 [39]:

$$c_1 = c_0 \exp \left[\frac{\gamma \Omega}{kT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (2.2)$$

γ ist dabei die Grenzflächenenergie, Ω das Atomvolumen, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Konkave Grenzflächen werden als negative Grenzflächen definiert und weisen nach Gleichung 2.2 eine höhere Anzahl an Leerstellen auf als konvexe Grenzflächen (positive Grenzflächen). Die unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen im Bereich gekrümmter Korngrenzen sind in Abbildung 2.5a dargestellt. Durch die geringere Leerstellenkonzentration unterhalb konvexer Grenzflächen entsteht ein Konzentrationsgradient, der einen Leerstellenfluss von konvexen zu konkaven Flächen bewirkt, was zu einem entgegengesetzten Materialfluss führt. Dieser Konzentrationsunterschied aufgrund unterschiedlicher Krümmungen der Grenzflächen besteht auch im Bereich der Kontaktflächen zweier Partikel, wie in Abbildung 2.5b dargestellt ist. Wieters [40] und Schatt [41] beschreiben den Materialfluss im Bereich der Sinterhalse durch einen Versetzungsmechanismus. Im Bereich des Tripelpunkts im Sinterhals (konkave Grenzfläche) kommt es aufgrund der konvexen Krümmung zu einer Anhäufung von Versetzungen und damit zu einem Konzentrationsgradienten von Versetzungen zwischen dem versetzungsarmen Inneren der Partikel und der versetzungsreichen Kontaktzone. Die Folge dessen ist eine Versetzungswanderung weg

(a) Korngrenze



(b) Sinterhals

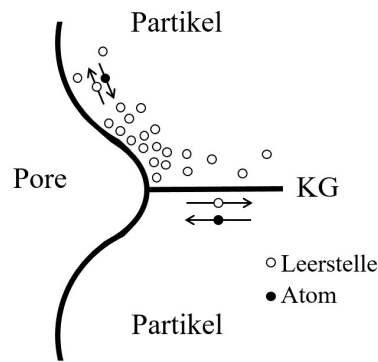


Abbildung 2.5: Schematische Verteilung der Leerstellen entlang einer gekrümmten Korngrenze zwischen zwei Körnern (a) und im Bereich des Sinterhalses zwischen zwei Partikeln (b). Der Konzentrationsunterschied bewirkt einen Leerstellenfluss und dadurch eine Verschiebung der Korngrenze (a) bzw. ein Verrunden des Sinterhalses (b).

vom Tripelpunkt und daraus folgend ein Materialtransport in umgekehrter Richtung, der den Sinterhals verrunden und verbreitern lässt.

Das erste Ficksche Gesetz beschreibt einen Teilchenstrom, der aufgrund eines räumlichen Konzentrationsgradienten herbeigeführt wird. Die Diffusionsstromdichte j_D beschreibt die Anzahl an Teilchen, die in einer bestimmten Zeit eine Einheitsfläche durchqueren und wird in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ angegeben:

$$j_D = -D \frac{dc}{dx} \tag{2.3}$$

D [cm^2/s] ist dabei der Diffusionskoeffizient, der die Proportionalitätskonstante zwischen dem Gradient und dem resultierenden Teilchenstrom darstellt. Ist anstatt des reinen Teilchenflusses die orts- und zeitabhängige Konzentrationsänderung von Bedeutung, so ist diese durch das zweite Ficksche Gesetz, unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung und der Konstanz der Teilchenzahl, wie folgt definiert:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) \tag{2.4}$$

Ist der Diffusionskoeffizient ortsunabhängig, dann lässt sich Gleichung 2.4 vereinfachen zu:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \tag{2.5}$$

Die Lösungen der partiellen Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes sind nicht unabhängig vom Ort x und der Zeit t , sondern vielmehr ein Ausdruck von x/\sqrt{t} . Durch einige mathematische Vereinfachungen und der Vernachlässigung von sehr kleinen Konzentrationen lässt sich die Reichweite der Diffusion x eines Teilchens zu einem Zeitpunkt t durch folgende Gleichung abschätzen:

$$x = \sqrt{6 \cdot D t} \quad (2.6)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist für die Beschreibung von Diffusionsprozessen in Materialien von großer Bedeutung. Diffusionsprozesse sind stark temperaturabhängig und können durch eine Arrheniusgleichung dargestellt werden:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (2.7)$$

Der Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten wird durch die Aktivierungsenergie Q definiert, welche stark von der Diffusionsart abhängt. Die Diffusion von Atomen innerhalb eines kristallinen Materials kann über das Kristallgitter (Volumendiffusion D_v), über Fehlstellen an Grenzflächen, wie z.B. einer Korngrenze (Korngrenzendiffusion D_b), oder über nicht gesättigte Bindungen an freien Oberflächen (Oberflächendiffusion D_s) stattfinden. Die Diffusion von Atomen durch ein Kristallgitter kann durch den Platzwechsel mit vorhandenen Leerstellen erklärt werden. Mit steigender Anzahl an Leerstellen sinkt die Widerstandskraft, die überwunden werden muss, um den Platzwechsel zu vollziehen. Die Anzahl an Leerstellen ist materialabhängig und nimmt mit der Temperatur zu. Fehlstellen an Korngrenzen oder freien Oberflächen weisen eine höhere Unordnung und damit eine größere Leerstellenkonzentration auf, wodurch die Diffusionskoeffizienten D_b und D_s deutlich größer sind als D_v . Für die Diffusionskoeffizienten und die Aktivierungsenergien gilt [42]:

$$\begin{aligned} D_v &< D_b < D_s \\ Q_v &> Q_b > Q_s \end{aligned}$$

Das Verhältnis der unterschiedlichen Diffusionsmechanismen ist entscheidend für die Entwicklung der Mikrostruktur während des Sinterns und aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien stark temperaturabhängig.

Sinterstadien

Während des Sinterns verändern sich die Anteile an freien Oberflächen und Grenzflächen stark, weshalb der Sintervorgang anhand der mikrostrukturellen Entwicklungen in insgesamt drei Phasen eingeteilt werden kann. Diese sind in Abbildung 2.6 dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert.

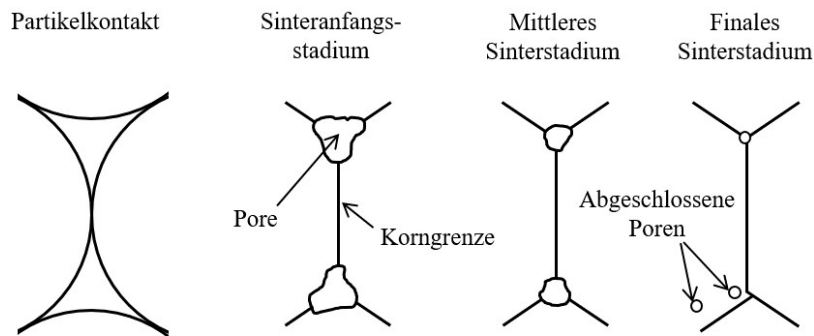


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Sinterstadien anhand eines Partikelkontakts und der Veränderung der Porosität am Sinterhals (gezeichnet nach [38]).

Das *Sinteranfängsstadium* ist geprägt von der Kontaktbildung zwischen den Partikeln durch die Entstehung und das Wachsen von Sinterhälsen. Das Sinterhalswachstum kann mithilfe eines Zwei-Teilchen-Modells beschrieben werden, das in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Die zwei Partikel mit einem Radius r_p bilden einen Sinterhals mit einem Flächenradius x_b aus. Die Bildung der gemeinsamen Grenzfläche im Bereich des Sinterhalses ist durch einen Zustrom von Teilchen gegeben, der durch folgende Gleichung beschrieben ist:

$$\frac{dV}{dt} = JA\Omega \quad (2.8)$$

Hierbei ist J der atomare Fluss, A die gemeinsame Grenzfläche der beiden Partikel und Ω das Atomvolumen.

Die Kontaktzone zwischen den Körnern und der Oberfläche, bzw. der Pore am Tripelpunkt des Sinterhalses, kann durch einen Winkel beschrieben werden, der als Dihedralwinkel β bezeichnet wird (siehe Abbildung 2.8) und der sich gemäß der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Körnern γ_b und der Oberflächenspannung γ_s an der Porenoberfläche ausbildet [36]:

$$\gamma_b = 2\gamma_s \cos \frac{\beta}{2} \quad (2.9)$$

Speziell zu Beginn der Sinterung und der Kontaktbildung zwischen den Partikeln ist dieser Winkel sehr spitz, da sich die Energien der Grenz- und Oberflächen nicht im angestrebten Gleichgewicht befinden. Durch Diffusion der Atome in den Bereich der Kontaktfläche zwischen den Körnern und der Pore verrundet dieser Bereich und β wird im Verlauf des Sinterns größer und nähert sich dem Gleichgewichtszustand an.

Die Kinetik der Sinterung im Sinteranfängsstadium kann entsprechend der zuvor genannten Triebkräfte und Mechanismen durch das Verhältnis des Sinterhalsradius x_b und des Partikelradius r_p

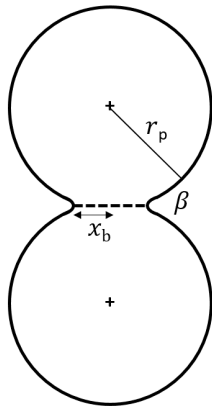


Abbildung 2.7: Zwei-Teilchen-Modell zur Veranschaulichung der Bildung eines Sinterhalses mit Radius x_b zweier Partikel mit Radius r_p . β beschreibt den Krümmungsradius im Sinterhals.

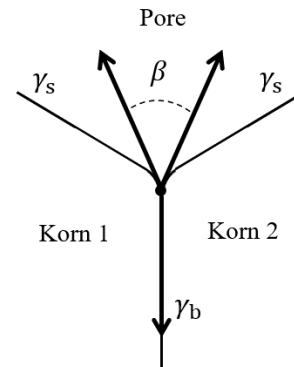


Abbildung 2.8: Veranschaulichung der Grenzflächenspannung γ_b zwischen zwei Körnern, die einen Dihedralwinkel β an der Grenzfläche zur Pore mit der Oberflächenspannung γ_s ausbilden (nach Kang [36]).

beschrieben werden (siehe Abbildung 2.7). Die zeitliche Änderung von x_b und r_p bei konstanter Temperatur ist durch folgende Gleichung gegeben [43]:

$$\frac{x_b^N}{r_p^M} = F(T)t \quad (2.10)$$

Wie Kuczynski [44] und Thümmeler [43] in ihren grundlegenden Arbeiten zeigen, sind die Exponenten N und M , sowie der temperaturabhängige Faktor $F(T)$ abhängig vom dominierenden Diffusionsmechanismus. Durch große Partikel oder große Sinterhalsradien wird das Verhältnis aus x_b und r_p größer und die Diffusion verlangsamt sich aufgrund der geringeren Unterschiede der Leerstellenkonzentrationen in den Krümmungen (siehe Gleichung 2.2).

Ashby [45] nutzt diese vereinfachte kinetische Betrachtung während der Sinterung von zwei Partikeln im Sinteranfangsstadium für die Konstruktion von Sinterdiagrammen. Die Sinterdiagramme beschreiben den dominierenden Diffusionsmechanismus in Abhängigkeit der Temperatur und des Verhältnisses aus Sinterhalsbreite und Partikeldurchmesser. Abbildung 2.9 zeigt ein Sinterdiagramm von Ashby eines Cu-Partikelpaars mit Partikelradien von $20 \mu\text{m}$. Anhand der durchgezogenen Linien kann bei einer gegebenen Temperatur die Größe des Sinterhalses in Abhängigkeit der Sinterdauer abgelesen werden. Die Neigung dieser Linien ist durch den Unterschied von Q_b und Q_s bestimmt und zeigt, dass die Sinterung bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Je nach Temperaturbereich und Fortschritt der Sinterung wechselt der vorherrschende Diffusionsmechanismus, was durch die vier Bereiche mit Angabe des jeweiligen Mechanismus gekennzeichnet ist.

Bei sehr kleinen Sinterhalsbreiten zu Beginn der Sinterung dominiert in allen Temperaturbereichen die Adhäsion der Partikel. Bei geringen Temperaturen und fortgeschrittener Sinterung (größere Sinterhalsbreite) ist die Korngrenzendiffusion bestimmend. Bei höheren Temperaturen steigt der Einfluss der Oberflächendiffusion, die im weiteren Verlauf der Sinterung schließlich durch die Volumendiffusion als dominanter Mechanismus ersetzt wird.

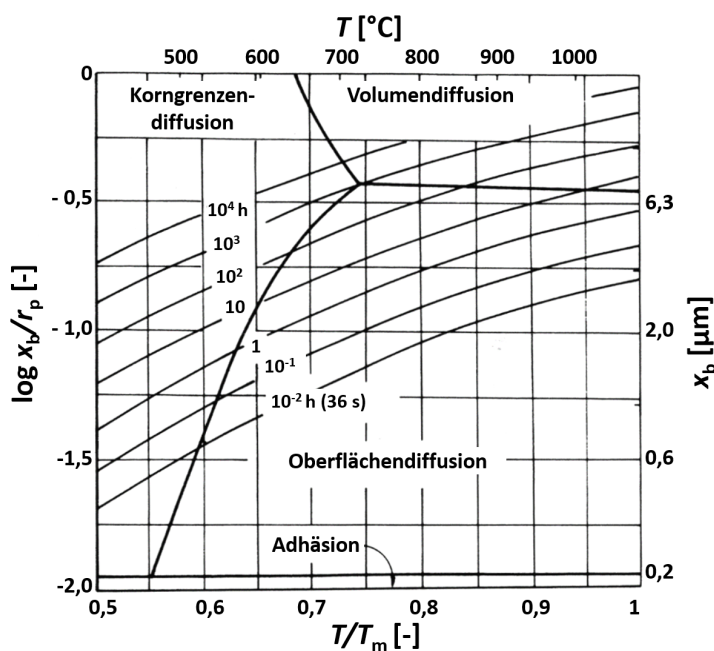


Abbildung 2.9: Sinterdiagramm nach Ashby [45] von zwei Cu-Partikeln mit einem Radius $r = 20 \mu\text{m}$, die in Abhängigkeit der Temperatur T und der Sinterzeit einen Sinterhals mit Radius x ausbilden.

Das Sinteranfangsstadium ist, neben der Änderung der Koordinationszahl der einzelnen Partikel durch Umlagerung, wesentlich durch die Kontakt- und Sinterhalsbildung geprägt. Nicht alle Materialtransportmechanismen in diesem Stadium führen unmittelbar zur Verdichtung des Partikelhaufwerks. Verdichtung tritt durch die Diffusionsmechanismen ein, die zu einer Annäherung der Partikelmittelpunkte führen (siehe mit * markierte Mechanismen in Abbildung 2.4). Die anderen Mechanismen führen zwar zur Verrundung der Pore und damit zur Verringerung der Sintertriebkraft, jedoch nicht zur Verdichtung.

Eine wesentliche Verdichtung ist charakteristisch für das *mittlere Sinterstadium*, innerhalb dessen es zu einer stetigen Veränderung der Porosität kommt. Die großen und spitzen Hohlräume zwischen den Partikeln verrunden zunehmend und bilden ein offenes, schlauchförmiges Porennetzwerk. In diesem Stadium befinden sich alle Poren zwischen den Partikeln und sind in direktem Kontakt mit den Korngrenzen, die als Leerstellensenken fungieren und damit durch die Beseitigung von Leerstellen verantwortlich für die effektive Verdichtung sind [46]. Unter der Annahme,

dass die Korngrenzendiffusion im Zwischenstadium der Sinterung entscheidend für die Verdichtung ist, kann die Verdichtungsrate $\frac{d\rho}{dt}$, also die zeitliche Änderung der Dichte ρ , durch folgende Gleichung beschrieben werden [36]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_b \delta_b \gamma_s \Omega}{RTG^3 \rho} \quad (2.11)$$

γ_s ist dabei die Oberflächenenergie, δ_b die Korngrenzendicke, Ω das Atomvolumen und R die Gaskonstante. Mit steigender Dichte sinkt die Triebkraft der Sinterung und demnach die Verdichtungsrate. Die Korngröße G geht im Nenner mit der dritten Potenz ein, was bedeutet, dass die Verdichtungsrate mit größeren Körnern oder Partikeln abnimmt. Bei größeren Pulvern oder Kornwachstum sind daher geringere Verdichtungsraten zu erwarten. Die Temperatur T steht zwar ebenso im Nenner, bei steigender Temperatur nimmt die Verdichtungsrate jedoch zu, da die Korngrenzendiffusion D_b wie alle anderen Diffusionsmechanismen thermisch aktiviert ist und die Temperatur in den Exponenten eingeht. Im mittleren Sinterstadium ist Kornwachstum lediglich intrapartikulär zu beobachten [38].

Im weiteren Verlauf der Sinterung verkleinert sich das offene Porennetzwerk und die Porenschläuche schnüren zu. Durch die Zuschnürung bilden sich abgeschlossene Poren, die nicht mehr durch ein offenes Porennetzwerk mit anderen Poren verbunden sind. Mit dieser Zuschnürung, die je nach Partikelgrößenverteilung und Grünkörperhomogenität im Bereich von 90 - 95 % Dichte stattfindet, beginnt das *finale Sinterstadium*. Die Verdichtungsrate verlangsamt sich und die abgeschlossenen Poren nähern sich der Kugelform an. Begleitet wird die Beseitigung der restlichen Porosität von der Vergrößerung der Kornstruktur, was als Kornwachstum bezeichnet wird. Triebkraft hierfür ist die Reduktion innerer Grenzflächen (siehe Gleichung 2.1), da die freie Oberfläche zur Porosität durch die Kugelform der Poren bereits sehr klein ist und nur noch einen geringen Anteil zur Reduktion der Gesamtenergie liefern kann. Laut Kang [36] ist das Verhältnis aus der relativen Kornwachstumsrate (siehe Gleichung 2.12) und der relativen Verdichtungsrate (siehe Gleichung 2.11) entscheidend für das Erreichen hoher Enddichten. Überwiegt die Kornwachstumsrate die Verdichtungsrate, so kann ein grobkörniges Gefüge mit begrenzter Sinterdichte erwartet werden. Angestrebt sind daher große Verdichtungsraten bei geringem Kornwachstum, um maximale Sinterdichten zu erreichen.

Kornwachstum

Das für das finale Sinterstadium typische Kornwachstum kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [36]:

$$\frac{1}{G} \frac{dG}{dt} \propto \frac{D_s \delta_b \gamma_b \Omega}{RTG^4 (1 - \rho)^{4/3}} \quad (2.12)$$

Die Kornwachstumsrate $\frac{dG}{dt}$ ist unter anderem von den Eigenschaften der Korngrenzen, wie die Grenzflächenenergie γ_b und der Korngrenzendicke δ_{pb} abhängig. Anders als bei der Verdichtungsrate (siehe Gleichung 2.11) geht die Korngröße hier mit der vierten Potenz im Nenner ein. Das bedeutet, dass sich das Kornwachstum mit steigender Korngröße stark verlangsamt. Da Kornwachstum durch Diffusion stattfindet, ist es ein temperaturabhängiger Prozess. Das von der Zeit t abhängige Wachstum des mittleren Korndurchmessers G im Vergleich zur Ausgangskorngröße G_0 kann durch folgende kinetische Beschreibung angenähert werden:

$$G^2 - G_0^2 = kt \quad (2.13)$$

Dabei stellt k eine temperaturabhängige kinetische Konstante dar, die durch eine Arrheniusgleichung dargestellt werden kann [47]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Q_a ist dabei die Aktivierungsenergie für die Grenzflächenverschiebung, T die Temperatur und R die Gaskonstante. Die kinetische Konstante k kann durch experimentelle Daten bestimmt werden. Aus der logarithmischen Auftragung der Konstante k gegen die reziproke Temperatur $1/T$ kann die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum Q_a aus der Steigung bestimmt werden.

Wechselwirkung von Poren und Korngrenzen

Entscheidend für die Beseitigung der restlichen Poren im finalen Sinterstadium ist die Interaktion der Poren mit den Korngrenzen. Da alle Poren zu Beginn der Sinterung in direktem Kontakt mit den Korngrenzen sind, erzwingt die Verschiebung der Korngrenzen durch Kornwachstum Wechselwirkungen mit den Poren. Neben dem Ablösen der Korngrenze von der Pore ist auch die Bewegung einer mit einer Pore beladenen Korngrenze möglich, was als Porenwanderung (engl. Poredrag) bezeichnet wird [48]. Welches dieser Szenarien eintritt, ist von der Mobilität und der Driftgeschwindigkeit der Poren und der Korngrenzen abhängig [36, 49, 50]. Die Mobilität M_p einer Pore nimmt mit größerem Porenradius r_p stark ab, ist durch die Oberflächendiffusion D_s bestimmt und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$M_p = \frac{D_s \delta_s \Omega}{\pi r_p^4 RT} \quad (2.15)$$

Dabei beschreibt δ_s die Dicke der Diffusionsschicht in der Oberfläche und Ω das Atomvolumen. Die Mobilität der Poren ist abhängig von der Oberflächendiffusion D_s . Die resultierende Geschwindigkeit der Pore v_p ist das Produkt aus der Mobilität M_p und der an der Pore wirkenden Zugkraft, die vom Porenradius abhängt und als $F_p = \pi r_p \gamma_b$ definiert ist [36]:

$$v_p = M_p F_p = M_p \pi r_p \gamma_b \propto \frac{1}{r_p^3} \quad (2.16)$$

Analog zu den obigen Gleichungen kann einer Korngrenze eine Mobilität M_b und eine von der Triebkraft F_b abhängigen Geschwindigkeit v_b zugewiesen werden. Die Triebkraft für die Verschiebung der Korngrenze ist nach Rödel und Glaser [48] von der Grenzflächenenergie γ_b und der Korngröße G abhängig:

$$F_b \propto \frac{\gamma_b}{G} \quad (2.17)$$

Die Mobilität der Korngrenze M_b ist wesentlich durch die Korngrenzendiffusion D_b bestimmt:

$$M_b = \frac{D_b \Omega}{RT \delta_b} \quad (2.18)$$

Die Geschwindigkeit einer Korngrenze v_b ist, wie bei der Porengeschwindigkeit, das Produkt aus F_b und M_b :

$$v_b = M_b F_b = M_b \frac{2\gamma_b \Omega^2}{G} \propto \frac{1}{G} \quad (2.19)$$

Wie schnell sich eine Korngrenze verschieben lässt, ist damit entscheidend durch die Korngrenzendiffusion D_b und die Korngröße G bestimmt. Der Vergleich der beiden Geschwindigkeiten v_p und v_b kann die Interaktion der Poren mit den Korngrenzen thermodynamisch beschreiben. Ist die Korngrenze mit einer Pore beladen und ist $v_p \ll v_b$, so wirkt auf die Korngrenze eine Rückhaltekraft, die die Geschwindigkeit mit der sich die Korngrenze fortbewegt reduziert. Die reduzierte Korngrenzengeschwindigkeit v_b^* ist von der Anzahl der Poren und der Porengröße abhängig. Die porengrößenabhängige Rückhaltekraft ist durch F_p beschrieben. v_b^* lässt sich nach [36] durch folgender Gleichung bestimmen :

$$v_b^* = M_b (F_b - N F_p) \quad (2.20)$$

N ist die Anzahl der Poren an der Korngrenze und wird pro Korngrenzeinheitsfläche angegeben. Bewegt sich die Korngrenze deutlich schneller als die Pore ($v_b > v_p$) [36, 51] und ist die Haltekraft der Pore nicht ausreichend um eine Separation zu verhindern, kommt es zur Porenablösung. Durch die Separation der Poren von den Korngrenzen verlängert sich der Diffusionsweg von der Leerstellenquelle zur -senke und verlangsamt die Verdichtung im finalen Sinterstadium [44, 52].

2.2.2 Sinteroptimierung

Wie die thermodynamischen Betrachtungen der mikrostrukturellen Entwicklung im vorangegangenen Unterkapitel zeigen, sind die Voraussetzungen für eine vollständige Verdichtung während des Sinterns von der Entwicklung der Mikrostruktur abhängig. Überwiegt bspw. die Kornwachstumsrate gegenüber der Verdichtungsrate, so verlangsamt sich die Verdichtung im finalen Sinterstadium aufgrund langer Diffusionswege und die Beseitigung der Restporosität findet in keinem wirtschaftlichen Zeitrahmen mehr statt [36]. Um eine vollständige und schnelle Verdichtung zu gewährleisten muss daher die Verdichtungsrate erhöht werden. Dies kann einerseits durch die Erhöhung der Triebkraft erreicht werden, welche durch Gleichung 2.1 beschrieben wird. Durch die Verwendung von feinerem Pulver weist das System wesentlich größere Oberflächen (größeres ΔA) und mehr Kontaktflächen auf, was zu einer beschleunigten Verdichtung führt. Feinere Pulver sintern aus diesem Grund bereits bei geringeren Temperaturen. Um einen beschleunigten Masseaustausch und damit eine größere Verdichtungsrate zu erreichen, kann die Anzahl an Kontaktflächen zwischen den Partikeln im Grünzustand auch durch weitere Möglichkeiten erhöht werden. Eine Erhöhung der Packungsdichte kann auch durch Pressen der Grünkörper unter hohem Druck oder durch die Verwendung von angepassten Partikelgrößenverteilungen erzielt werden [53, 54].

Wie der dritte Term $p\Delta V$ in Gleichung 2.1 zeigt, kann die Triebkraft für die Verdichtung auch durch den Druck beeinflusst werden. Durch Anlegen eines externen Drucks ist es möglich die Energie des Systems durch eine Verringerung des Volumens zu minimieren. Dadurch wird die Triebkraft des Sinterns erhöht. Das sogenannte Spark Plasma Sintering ist solch eine optimierte industrielle Sintermethode, bei der die Grünkörper unter Druck und durch Anlegen einer gepulsten Spannung beschleunigt verdichtet werden können (für Details siehe [55]). Durch den Stromfluss über die Kontaktflächen der Partikel erhitzt sich die Probe lokal und initiiert die Materialtransportmechanismen. Durch die schnelle Prozessführung bei geringeren Temperaturen wird das Kornwachstum unterdrückt und es sind feinkörnige Gefüge mit gesteigerter Dichte möglich. Allerdings sind der erhöhte und damit kostenintensivere Aufwand, sowie die Begrenzung auf einfache Geometrien nachteilig für druckunterstützte Sintermethoden.

Alternativ zur Beeinflussung der Triebkraft kann ein Sinterprozess auch über die Steuerung der Materialtransportmechanismen kontrolliert und optimiert werden. Das Zusammenspiel aus Kornwachstum und Verdichtung ist stark durch die Kombination aller Diffusionsmechanismen geprägt und nicht alle Mechanismen führen zur Verdichtung (siehe Abbildung 2.4). Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Diffusionsmechanismen kann das Zusammenspiel und die Gewichtung der Mechanismen über die Temperatur geregelt werden, wodurch die Mikrostrukturentwicklung gezielt beeinflusst werden kann. Brook und Harmer [56] veröffentlichten 1982 erstmals das Sintern mit deutlich größeren Heizraten (fast firing), um Kornwachstum zu verhindern und die Verdichtungsrate speziell zu Beginn der Sinterung zu erhöhen. Voraussetzung für

das Gelingen eines beschleunigten Sinterprozesses mit erhöhten Heizraten ist eine höhere Aktivierungsenergie der Verdichtung im Vergleich zur Aktivierungsenergie des Kornwachstums, was vom verwendeten Material abhängt. Die Begrenzung des Kornwachstums wird in der Literatur überwiegend zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften diskutiert, da ein feinkörniges Gefüge analog zur Hall-Petch-Beziehung eine Erhöhung der Festigkeit bewirkt [57–59].

Das Kornwachstum kann durch eine Anpassung des Temperaturprofils beeinflusst werden. Im Bereich der Keramiken finden sich dazu Veröffentlichungen, die das Kornwachstum durch zweistufiges Sintern unterdrücken [60–64]. Die optimierten zweistufigen Temperaturprofile unterscheiden sich hinsichtlich der Abfolge der zwei Temperaturplateaus. Lin et al. [65] beschrieben 1997 erstmals die Optimierung des Sinterprozesses durch einen ersten Sinterschritt bei niedrigeren Temperaturen und einem zweiten darauffolgenden Sinterschritt bei höheren Temperaturen. Ziel des ersten Sinterschrittes bei niedrigen Temperaturen ist die bevorzugte Versinterung der feinen Partikel, um die Porenkanäle zu glätten. Dadurch kann ein homogeneres Gefüge erzeugt werden, das aufgrund der geringeren Unterschiede in den Krümmungsradien der Korngrenzen weniger zu Kornwachstum neigt. Alternativ wurden zweistufige Temperaturprofile veröffentlicht, bei denen zunächst bei hoher Temperatur gesintert wird, um mit maximaler Verdichtungsrate zu verdichten, ehe die Temperatur im zweiten Sinterschritt reduziert wird, um die Kinetik des Kornwachstums zu entschleunigen. Chen und Wang [66] sinterten Y_2O_3 mit Korngrößen kleiner als 100 nm durch Aufheizen zunächst bis 1310 °C. Sobald diese Temperatur erreicht wurde, reduzierten sie die Temperatur auf 1150 °C, um eine weitere Vergrößerung der Kornstruktur zu unterbinden. Die Wahl der Temperaturplateaus und der Haltezeiten bei den jeweiligen Sinterschritten erfolgte empirisch und die Wirksamkeit wurde durch Festigkeitsmessungen überprüft.

Neben der Anpassung des Temperaturprofils kann das Kornwachstum auch durch das gezielte Zulegieren von Fremdpartikeln oder Elementen, die bei erhöhten Temperaturen Ausscheidungen bilden, behindert werden [67]. Lin et al. verhinderten Kornwachstum in einer Al_2O_3 Matrix durch Zugabe von nicht löslichen ZrO_2 -Partikeln und konnten so die Festigkeit um ca. 30 % steigern. Das Zulegieren von Elementen oder Partikeln in hochreinen Metallen kann sich jedoch stark auf die Leitfähigkeitseigenschaften auswirken [68–70].

Die Ausgangsmaterialien sind bei pulverbasierten Fertigungsverfahren in der Regel durch die Prozessführung festgelegt. So ist bspw. die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung bei additiven Fertigungsverfahren durch die notwendige Rieselfähigkeit des Pulvers bestimmt, was die Verwendung von feinen Pulvern, die stärker zur Agglomeration neigen und dadurch schlechter rieseln, nicht ermöglicht. Auch die Verwendung einer druckunterstützten Sinterung ist speziell für komplexe Bauteile nicht möglich und außerdem sehr kostenintensiv.

Für die Versuche in dieser Arbeit wird daher ein industriell relevantes Cu-Pulver verwendet, das drucklos gesintert wird. Die Beeinflussung der mikrostrukturellen Entwicklung während der Sinterung soll durch die Anpassung des Temperaturprofils erreicht werden.

2.3 Wärmeleitfähigkeit

Kupfer wird hauptsächlich aufgrund seiner guten Leitfähigkeitseigenschaften verwendet und ist neben dem Einsatz als Leitermaterial für den elektrischen Strom auch speziell für thermische Anwendungen relevant. Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Materials Wärme zu transportieren. Wärme ist eine Form der Energie und trägt als thermische Energie zur Gesamtenergie eines Systems bei. Der räumliche Transport der thermischen Energie wird als Wärmetransport bezeichnet und kann durch Konvektion (Übertragungsmedium und Stoffbewegung), Wärmeleitung (Übertragungsmedium ohne Stoffbewegung) oder Strahlung (kein Übertragungsmedium) erfolgen [71]. Im Folgenden Kapitel sollen die Grundlagen zur Wärmeleitung in Festkörpern, speziell in Metallen, und die daraus folgende Wärmeleitfähigkeit als Materialeigenschaft näher erläutert werden.

2.3.1 Grundlagen der Wärmeleitung

Die Wärmeleitung beschreibt den Wärmetransport durch Leitungselektronen oder Gitterschwingungen (Phononen) in Festkörpern. Aus den Hauptsätzen der Wärmelehre folgt unter anderem, dass thermische Energie in Form von Bewegung der Atome oder Moleküle gespeichert werden kann und die Teilchenanzahl und Gesamtenergie gleich bleibt (Kontinuitätsgleichung). Für die Wärmeenergie Q und die Wärmestromdichte \dot{Q} folgt daraus, dass eine zeitliche Änderung von Q innerhalb eines Volumens V durch einen Zu- oder Abfluss von Wärme (Wärmestrom) erreicht wird:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dV} \right) + \operatorname{div} \dot{Q} = 0 \quad (2.21)$$

Die Divergenz $\operatorname{div} \dot{Q}$ beschreibt dabei das Vektorfeld des Wärmestroms und gibt an, ob innerhalb eines infinitesimalen Volumens mehr Wärme zu- oder abströmt. Analog zum ersten Fickschen Gesetz der Diffusion erfolgt auch der Wärmestrom entlang eines Gradienten, dessen Richtung durch den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre definiert ist. Für einen Temperaturgradienten gilt stets, dass Wärme von einem wärmeren Körper zu einem kälteren Körper fließt. Für den eindimensionalen Wärmestrom gilt:

$$\dot{Q} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.22)$$

Der Koeffizient λ wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet und beschreibt die Fähigkeit eines Materials die Wärme zu leiten. Die Kombination aus Gleichung 2.21 und 2.22, sowie unter Berücksichtigung von $Q = c_p \cdot m \cdot T$ und $\rho = m/V$ mit c_p als spezifische Wärmekapazität, der Masse m und ρ als Dichte des Materials, führt zu einer Beschreibung des instationären Wärmestroms analog zum zweiten Fickschen Gesetz der Diffusion (siehe Gleichung 2.4):

$$\frac{dT}{dt} - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad (2.23)$$

Für die eindimensionale Betrachtung des Wärmestroms entlang eines Probenkörpers mit Länge l und der Querschnittsfläche A lässt sich die Wärmestromdichte in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz ΔT vereinfacht und in praktisch anzuwendender Form darstellen:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot \frac{A}{l} \Delta T \quad (2.24)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist der für den Wärmetransport entscheidende Materialparameter und wird in W/mK angegeben. In Festkörpern setzt sich λ aus dem Anteil der Elektronenleitung λ_e (freie Elektronen) und der Phononenleitung λ_g (Gitterschwingung) zusammen.

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g \quad (2.25)$$

In hochreinen Metallen mit einer Vielzahl an beweglichen Elektronen ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen deutlich größer als die der Phononen, weshalb die Wärmeleitfähigkeit in Metallen im Wesentlichen durch die Elektronenleitung bestimmt ist ($\lambda_e \gg \lambda_g$). Aufgrund desselben Transportmechanismus für die Wärme und den elektrischen Strom lässt sich ein Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit σ herstellen. Dieser Zusammenhang wird über das Widemann-Franz-Gesetz beschrieben [72]:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (2.26)$$

Hierbei ist die Proportionalitätskonstante L durch die Lorentzzahl gegeben, die $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ beträgt. Sie ist definiert durch die Boltzmannkonstante k_B und die Elementarladung e und durch folgende Gleichung beschrieben:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (2.27)$$

In der Annahme, dass die Wärme vollständig durch freie Elektronen transportiert wird, ist L temperatur- und materialunabhängig.

2.3.2 Leitfähigkeit von heterogenen Materialien

Literaturangaben zur Wärmeleitfähigkeit von bestimmten Materialien beziehen sich meist auf das homogene Reinmaterial mit theoretischer Dichte. Ist das Material durch Fremdphasen oder Porosität nicht homogen, so weicht die effektive Leitfähigkeit vom Reinstoff ab. Welchen Wert die effektive Leitfähigkeit von heterogenen Materialien aufweist, ist unter anderem vom Anteil, der

Geometrie und der Leitfähigkeit der Zweitphase abhängig. Unterscheiden sich die Transportmechanismen der Materialien (z.B. Verbund aus Metall-Nichtmetall), so kann die Grenzfläche eine nicht unerhebliche Barriere für den Wärmetransport darstellen. Aufgrund dieser Komplexität von heterogenen Materialien gestaltet sich die Beschreibung der effektiven Leitfähigkeit als schwierig. Der Einfluss von Heterogenitäten auf die effektive Eigenschaft des Materials kann jedoch durch empirische Modelle abgeschätzt werden. Erste empirische Modelle zur Abschätzung der effektiven Leitfähigkeit von heterogenen Materialien reichen bereits zurück bis ins 19. Jahrhundert [73]. Eines der ersten Modelle wurde im Jahr 1873 von Maxwell in seiner grundlegenden Arbeit „A treatise on electricity and magnetism“ aufgestellt [73]. In seiner Arbeit befasst sich Maxwell mit dem Einfluss kleiner sphärischer Fremdphasen mit unterschiedlichen elektrischen Widerständen auf die gesamte elektrische Leitfähigkeit des Materials. Maxwell's Modell wurde daraufhin von einigen Autoren als Basis für weitere Materialien und physikalische Eigenschaften verwendet und angepasst. Durch Ersetzen der elektrischen Leitfähigkeit durch die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich folgende Gleichung zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} eines porösen Materials [73]:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m + \lambda_m \cdot \frac{3\phi}{\left(\frac{\lambda_p + 2\lambda_m}{\lambda_p - \lambda_m}\right) - \phi} \quad (2.28)$$

Dabei ist λ_m die Wärmeleitfähigkeit des reinen Matrixmaterials und λ_p die Wärmeleitfähigkeit der Porosität mit dem Anteil ϕ .

Aivazov und Domashev [74] untersuchten die elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von heiß-gepresstem TiN_{0,9} in Abhängigkeit der Porosität. Die experimentellen Daten passten die Autoren durch ein analytisches Modell mit einem empirischen Fitparameter n an. Danach lässt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit folgendermaßen beschreiben:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m \cdot \frac{1 - \phi}{1 + n\phi^2} \quad (2.29)$$

Mit dem empirischen factor $n = 6$ konnten die Autoren ihre experimentell bestimmten Daten zur Wärmeleitfähigkeit am besten abbilden. Beide bislang beschriebenen Modelle nach Aivazov und Maxwell nehmen keine Rücksicht auf die geometrische Form der Zweitphase bzw. Porosität.

Mayr et al. [75] entwickelten daher ein Modell, welches die räumliche Ausdehnung der Zweitphase durch einen Geometriefaktor berücksichtigt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit lässt sich demnach unter Berücksichtigung des Geometriefaktors f , der vom Aspektverhältnis der Porengeometrie abhängt, mit folgender Gleichung berechnen:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m + \phi \cdot \frac{\lambda_p - \lambda_m}{1 + f \cdot \left(\frac{\lambda_p - \lambda_m}{\lambda_m}\right)} \quad (2.30)$$

2.4 Pulverbasierte Fertigungsverfahren für metallische Bauteile

Die Wahl des geeigneten Fertigungsverfahrens eines Bauteils ist wesentlich durch das verwendete Material und die Bauteilkomplexität bzw. Geometrie bestimmt. Metallische Bauteile können klassischerweise durch zerspanende (z.B. Fräsen, Drehen, Bohren) oder umformende Prozesse (z.B. Walzen, Biegen) aus dem Rohmaterial, das über Metallschmelzen hergestellt wurde, geformt werden (siehe dazu Fertigungsverfahren zur Metallbearbeitung nach DIN 8580). Diese konventionellen Fertigungsmethoden sind jedoch hinsichtlich der geometrischen Designfreiheitsgrade stark eingeschränkt. Zerspanende Prozesse haben außerdem den Nachteil, dass großen Mengen an Material als Abfall anfallen (z.B. Späne) und aufwendig wieder aufbereitet werden müssen, um Ressourcen zu schonen. Pulverbasierte Fertigungsverfahren haben sich dagegen in den vergangenen Jahren neben der Herstellung keramischer Bauteile auch für Metalle etabliert und überzeugen durch die ressourcenschonende Verwendung des Materials. Im Bereich der Pulvermetallurgie werden metallische Pulver durch unterschiedlichste Formgebungsverfahren in die gewünschte Form gebracht und anschließend mechanisch oder thermisch verdichtet. Durch die pulvermetallurgische Herstellung von kleinen und komplexen metallischen Bauteilen können Kosten eingespart werden und Bauteile mit optimierten Eigenschaften hergestellt werden. So werden bspw. spezielle Magnetwerkstoffe [76] und Superlegierungen [77] bevorzugt über pulvermetallurgische Prozesse hergestellt, da nur so Eigenschaften erreicht werden können, die über konventionelle Gieß- und Schmiedeprozesse nicht möglich sind.

2.4.1 Pulverherstellung

Ausgangsmaterial für die pulverbasierten Fertigungsverfahren sind feine Metallpulver mit Partikeldurchmessern im Bereich weniger μm bis hin zu $100 \mu\text{m}$. Die Metallpulver können auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden. Dabei liegt der Fokus im Wesentlichen auf folgenden Verfahren:

- Mechanisches Zerkleinern von Rohmaterial
- Gasverdüsung von flüssiger Metallschmelze
- Ausscheidung aus Salzlösungen
- Elektrolyse

Je nach Herstellungsverfahren unterscheiden sich die Pulver hinsichtlich ihrer Größe und Morphologie. Typisch für gasverdünste Metallpulver sind bspw. sphärische Partikel mit glatter Oberfläche, während Partikel die durch Elektrolyse hergestellt wurden eher eine unregelmäßige Form aufweisen. Die Partikelform hat erheblichen Einfluss auf die Fließfähigkeit eines Pulvers, weshalb die

Wahl der Fertigungsmethode des Pulvers entscheidend für die spätere Verwendung ist [78]. Hochreine und oxidationsempfindliche Pulver, wie Cu, werden in der Regel über Inertgasverdüsung hergestellt [79]. Typische Gasverdüungsverfahren sind ASEA-STORA, EIGA und PIGA, die sich jeweils hinsichtlich der genauen Bildung der Metallschmelze und der Verdüsung unterscheiden. Details zu den Verfahren und allgemein zur Pulverherstellung können in dem Buch "Pulvermetallurgie" von Schatt [79] nachgelesen werden. Durch die sphärische Form der Partikel eignen sich gasverdünste Pulver ideal für Pulverspritzgießen oder Pulverbettanwendungen im Bereich der Additiven Fertigung.

2.4.2 Unterscheidung und Grenzen pulverbasierter Verfahren

Neben den bereits etablierten pulverbasierten Fertigungsverfahren wie dem Metallpulverspritzgießen (MIM) und dem klassischen Pressen erfahren speziell die Additiven Fertigungsverfahren (AM, von engl. Additive Manufacturing) eine zunehmende Aufmerksamkeit und stehen nach wie vor im Fokus der Entwicklung. Die AM-Verfahren beruhen auf dem schichtweisen Aufbau des Bauteils durch Hinzufügen von Material, um so einen dreidimensionalen Körper generisch aufzubauen. Grundlage der AM-Verfahren ist eine CAD-Datei, die die Bauteilgeometrie beinhaltet und computergestützt erzeugt wird. Die AM-Verfahren sind nicht nur für die schnelle und kostengünstige Herstellung von Prototypen nützlich, sondern etablieren sich auch für die Fertigung von Kleinserien. Der schichtweise Aufbau des Bauteils eröffnet einen großen Designfreiheitsgrad, was die Herstellung von komplexen Geometrien ermöglicht und die Additive Fertigung auszeichnet. Durch diese Freiheitsgrade sind Funktionsintegrationen, wie z.B. integrierte Kühlkanäle innerhalb eines Bauteils [80], möglich. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale für die pulverbasierten AM-Verfahren stellen die Zufuhr des Ausgangsmaterials sowie die anschließende Art der Verdichtung dar [81]. Die allgemeinen Standards und die Terminologie der additiven Fertigungsverfahren sind durch die Norm ASTM F42 geregelt². Abbildung 2.10 zeigt eine Übersicht von pulverbasierten Additiven Fertigungsverfahren von Metallen, sortiert nach der Art der Materialzuführung und der Verdichtung. Beim bereits etablierten Selektiven Laserschmelzen (SLM) und beim Laserauftragsschweißen (DMD) werden die Metallpartikel lokal durch hochenergetische Strahlung aufgeschmolzen. Bei den Verfahren Binder Jetting (BJ) und Fused Filament Fabrication (FFF) werden die Metallpartikel nicht aufgeschmolzen, sondern lokal durch organische Hilfsstoffe fixiert. Bei BJ geschieht dies durch die chemische Vernetzung eines organischen Binders, der tröpfchenweise im Pulverbett abgesetzt wird. Bei FFF wird das Metallpulver in einer Polymermatrix dispergiert und in die Form eines dünnen Filaments gebracht. Die mit Metallpulver gefüllte Polymermatrix wird lokal aufgeschmolzen und die Schmelze mit den festen Metallpartikeln an der gewünschten Stelle abgesetzt. Bei BJ und FFF wird durch das Aushärten der organischen Hilfsstoffe (Binder bzw. Polymer) ein Grünkörper aufgebaut, der noch keine metallischen Eigenschaften aufweist.

² ASTM Komitee 42 zu Additive Manufacturing Technologien aus dem Jahr 2009

Um die Metallpartikel zu verdichten und um ein metallisches Bauteil zu erhalten, ist ein separater Sinterschritt notwendig.

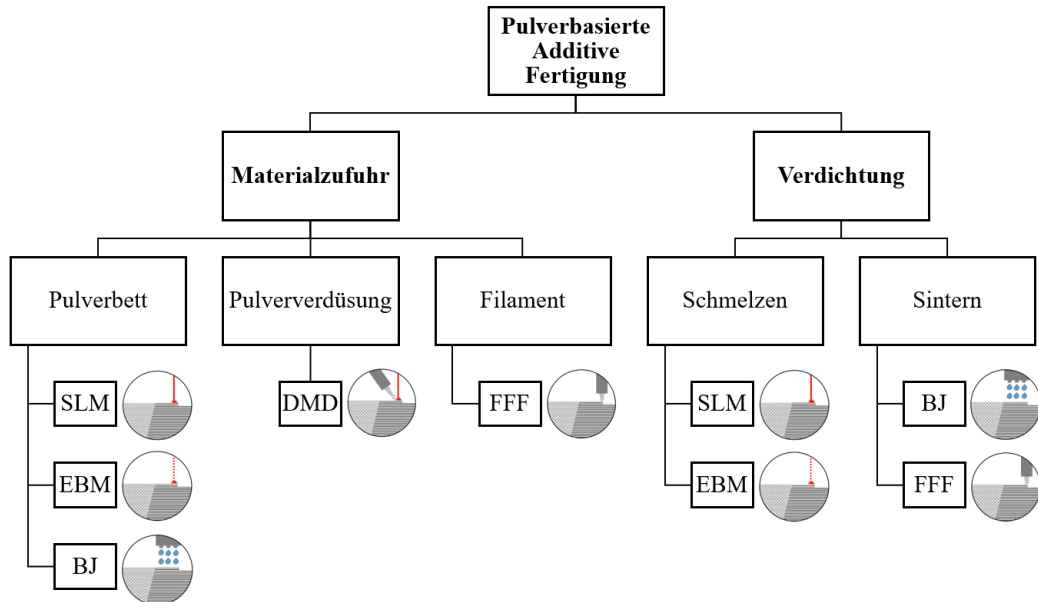


Abbildung 2.10: Übersicht der pulverbasierten Additiven Fertigungsverfahren für Metalle, sortiert nach Art der Materialzufuhr und der Verdichtung (nach [81, 82]).

Die Wahl der Fertigungsverfahren für die Herstellung bestimmter Metalle ist nicht uneingeschränkt möglich. Das strahlenbasierte Verfahren SLM stößt bei Cu an verfahrenstechnische Grenzen [83]. Aufgrund des hohen Reflexionsverhaltens der Cu-Oberfläche werden große Teile des typischerweise verwendeten Infrarotlasers reflektiert und nur ein geringer Anteil der Energie wird ins Material eingekoppelt. Die Energie des Lasers wird in Wärme umgewandelt und aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Cu im Pulverbett verteilt. Dadurch wird das Auflösungsvermögen des Verfahrens verringert und große Laserleistungen und kurze Pulse sind notwendig, um das Cu-Pulver lokal aufschmelzen zu können [84, 85]. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden und Cu als Material für SLM zu etablieren, sind Laser mit anderer Wellenlänge in der Entwicklung [86]. Durch die hohe Wärmezufuhr, die für den Schmelzprozess notwendig ist, besteht zudem die Gefahr der Oxidation der Oberfläche. Um dies zu verhindern, ist die Fertigung unter Schutzgasatmosphäre notwendig, was den Aufwand des Prozesses erheblich erhöht [87]. Daher werden alternativ Cu-Legierungen verwendet, die aufgrund des veränderten Reflexionsverhaltens und der geringeren Leitfähigkeit einfacher zu prozessieren sind [88]. Allerdings sind für Hochleistungsanwendungen, bei denen gerade die maximalen Eigenschaften von Cu gefordert werden, Cu-Legierungen mit deutlich geringeren Leitfähigkeiten nicht geeignet und alternative Fertigungsverfahren erforderlich. Aus diesen Gründen rücken die sinterbasierten Verfahren für die Fertigung

von hochleitfähigen Cu-Bauteilen verstärkt in den Fokus [89]. Das folgende Kapitel zeigt eine Übersicht über sinterbasierte Verfahren für Cu und die dadurch mögliche Bauteilqualität, sowie Probleme und Grenzen der Verfahren.

2.4.3 Sinterbasierte Fertigungsverfahren von Cu

Alle sinterbasierten Verfahren wie Binder Jetting (BJ), Fused Filament Fabrication (FFF) und Metallpulverspritzgießen (MIM) haben gemeinsam, dass ein sogenannter Grünkörper gefertigt wird, der bereits die gewünschte Geometrie aufweist, jedoch noch verdichtet werden muss. Dabei kommt es zu einem Volumenschwund. Die Metallpartikel liegen im Grünkörper noch in ihrer Rohform vor, sind jedoch durch einen organischen Binder mit den benachbarten Partikeln verbunden. Die Fixierung der Partikel kann entweder durch Einbettung in eine erstarrte Polymermatrix (FFF, MIM) geschehen oder durch chemische Vernetzung eines organischen Binders (BJ). Der schematische Ablauf eines sinterbasierten Verfahrens ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

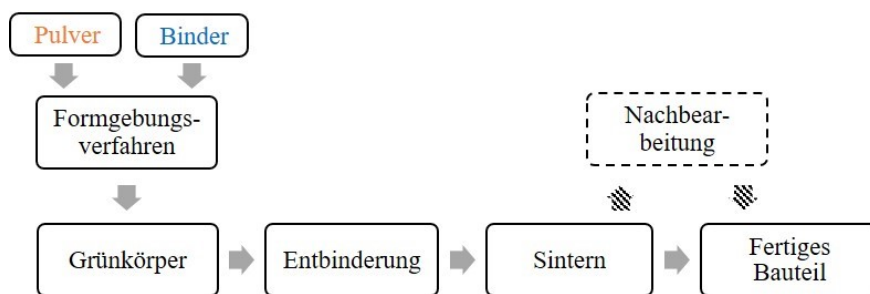


Abbildung 2.11: Schematischer Ablauf von sinterbasierten Fertigungsverfahren zur Herstellung von dichten metallischen Bauteilen.

Binder Jetting (BJ)

Binder Jetting (BJ) gehört zu den pulverbettbasierten additiven Fertigungsverfahren und wurde erstmals 1992 am Massachusetts Institute of Technology in seiner Urform vorgestellt [90]. Eine Verfahrensskizze zu BJ ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird ein trockenes Pulver durch einen Pulverappikator in einer dünnen Schicht mit einer Dicke von wenigen Partikeldurchmessern ($60\text{-}80\ \mu\text{m}$) aufgetragen. Anschließend werden feinste Bindertröpfchen mit wenigen μL Volumen durch einen Druckkopf analog zum Tintenstrahldrucker an der gewünschten Stelle abgesetzt, die dann die Partikel durch Eindringen in die obere Pulverschicht benetzen. Nach Auftragen einer Pulverschicht und anschließender Binderapplikation wird dieser Ablauf wiederholt bis der vollständige Grünkörper schichtweise aufgebaut ist. Das gesamte Pulverbett wird schließlich im Ofen erhöhten Temperaturen ausgesetzt (bis $200\ \text{°C}$), wobei der organische Binder durch eine chemische Reaktion vernetzt und die mit Binder benetzten Partikel fixiert. Dadurch entsteht ein Grünkörper mit erhöhter Festigkeit, der durch sorgsame Entfernung des trockenen und

nicht benutzten Pulvers aus dem Pulverbett entnommen werden kann. Ein dichtes Bauteil entsteht durch die Sinterung des Grünteils bei Temperaturen dicht unterhalb der Schmelztemperatur des Materials. Durch die bereits etablierte Technik des Tintenstrahldrucks und der Verfügbarkeit von Druckköpfen mit über 100 Düsen können durch BJ für AM-Verhältnisse sehr hohe Aufbauraten erreicht werden (bis zu 200 cm³/min) [4], was eine gute Voraussetzung für eine Industrialisierung und die Fertigung von hohen Stückzahlen ist [91]. Durch die Notwendigkeit eines anschließenden Sinterprozesses, ist die erreichbare Bauteilqualität von der Güte des Grünkörpers und der Sinterbarkeit des Materials abhängig.

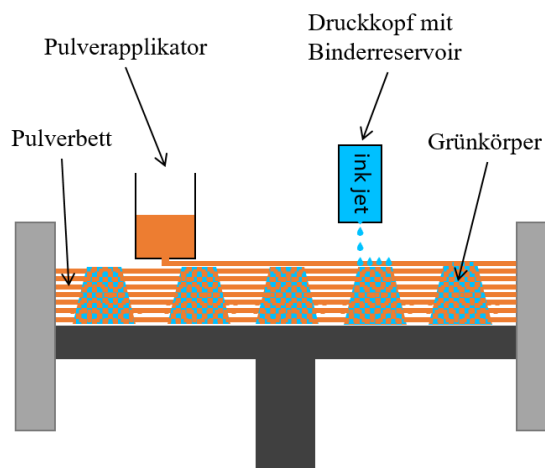


Abbildung 2.12: Verfahrensprinzip von Binder Jetting (BJ) als additive Fertigungsmethode zur Herstellung von metallischen Grünkörpern.

Seit wenigen Jahren sind BJ-Geräte auch kommerziell erhältlich und das Verfahren durchlebt eine stetige Weiterentwicklung. Speziell der Werkstoff Cu ist im Fokus der Entwicklung, da die etablierteren Verfahren wie SLM bei Cu an verfahrenstechnische Grenzen stoßen (siehe oben). Während eisenbasierte Edelstähle (z.B. 316 l) mit Dichten bis 100 % durch BJ hergestellt werden können [92], erweist sich Cu als deutlich anspruchsvoller. Bai [4] veröffentlichte im Jahr 2015 als einer der ersten Ergebnisse zu BJ von Cu. Bedingt durch die geringe Packungsdichte des Pulverbetts (ca. 55 Vol.-% Cu-Partikel) wurden Sinterdichten von lediglich 85,5 % erreicht. Seitdem gibt es einige Ansätze die Packungsdichte des Pulverbetts zu erhöhen. Durch die Anpassung der Partikelgrößen und der Partikelgrößenverteilung kann die Rieselfähigkeit und damit die mögliche Packungsdichte einer Pulverschüttung bzw. eines daraus aufgebauten Pulverbetts erhöht werden. Allerdings stehen Riesel- und Sinterfähigkeit im Gegensatz zueinander, da größerer Partikel weniger zu Agglomeration neigen und dadurch ein besseres Fließverhalten ermöglichen, jedoch auch eine geringere Sintertriebkraft aufweisen. Bai et al. haben dazu eine ausführliche Studie durchgeführt [93], bei der sie den Einfluss der Partikelgrößenverteilung von Cu-Pulver auf die Packungs- und Sinterdichte beschreiben. Jedoch wurden trotz optimierter Partikelgrößenverteilung und einer auf 61,2 % gesteigerten Packungsdichte lediglich Sinterdichten von 92,3 % erreicht. Bais

neuester Ansatz zur Steigerung der Sinterfähigkeit ist die Beladung des Binders mit feinen Cu-Nanopartikeln, die die Packungsdichte und die Sinterfähigkeit des Grünkörpers weiter erhöhen sollen [94]. Allerdings Bedarf dieser Ansatz einer weiteren Entwicklung, da aufgrund der Veränderung der Bindereigenschaften das Benetzungsverhalten auf der Pulveroberfläche gestört wird.

Metallpulverspritzgießen (MIM)

Das Metallpulverspritzgießen ist ein pulverbasiertes Verfahren, angelehnt an den Spritzguss von thermoplastischen Kunststoffen, und im Bereich metallischer Werkstoffe bereits weit verbreitet. Abbildung 2.13 zeigt den schematischen Ablauf eines MIM-Prozesses. Zunächst wird das Metallpulver zusammen mit einem organischen Binder und weiteren Additiven zu einem Feedstock verarbeitet, der ca. 60-65 Vol.-% Metallpulver enthält. Der Binderanteil wird bei erhöhten Temperaturen aufgeschmolzen und die mit Pulverpartikeln gefüllte hochviskose Suspension über Förderschnecken und eine Düse mit Druck in eine Negativform der Bauteilgeometrie gespritzt. Durch die Kühlung der Form erstarrt die Polymerschmelze und es entsteht ein Grünkörper mit erhöhter Festigkeit, der entformt werden kann. Der Anteil an organischem Binder und Additiven wird lösemittelbasiert (niedermolekulare Binderkomponente) und thermisch entfernt (Entbinderung) und der Grünkörper anschließend gesintert.

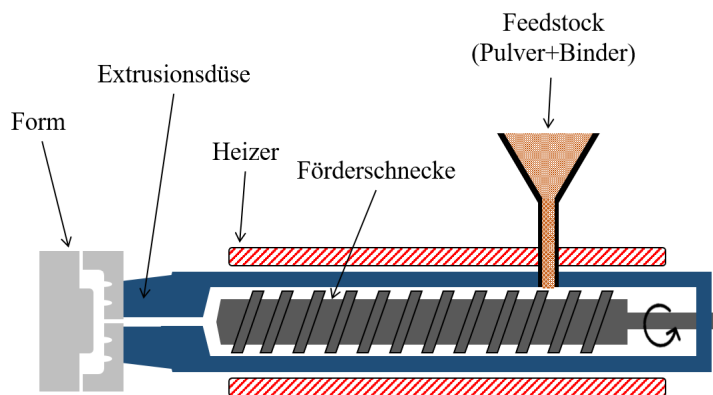


Abbildung 2.13: Verfahrensprinzip von Metallpulverspritzgießen (MIM) zur Herstellung von metallischen Grünkörpern.

Wie bei BJ ist für die Qualifikation neuer Werkstoffe für den MIM-Prozess die Verfügbarkeit von Pulvern und die Sinterfähigkeit des Materials von Bedeutung. Auch Cu ist seit einigen Jahren im Blickfeld von MIM Prozessen [95–97] zur Herstellung von filigranen Strukturen für thermische oder elektrische Anwendungen. Entscheidend für die Güte des gespritzten Grünkörpers ist die Rheologie des Feedstocks. Mit steigendem Anteil an Metallpulver zur Herstellung von hochdichten Grünkörpern steigt die Viskosität, was die Verarbeitbarkeit des Feedstocks verschlechtert. Nichtsdestotrotz können Cu-Pulverpackungsdichten von bis zu 66 Vol.-% erreicht werden, die im

Sinterschritt zu einer Dichte von 92 % verdichtet werden können [96].

Fused Filament Fabrication (FFF)

Das auch als Fused Deposition Modeling (FDM) bekannte Verfahren FFF, ist eines der verbreitetsten Additiven Fertigungsverfahren, welches überwiegend für Kunststoffe verwendet wird und aufgrund des einfachen Aufbaus auch bereits Einzug in Privathaushalte gefunden hat. Das aufzubauende Material besteht aus einem schmelzfähigen Filament, das an der Extrusionsdüse durch Erwärmen aufgeschmolzen wird. Die Schmelze wird durch Vorschub durch die Düse gedrückt und auf der Grundplatte abgesetzt. Durch Erstarren der Polymerschmelze kann das Bauteil schichtweise aufgetragen werden. Durch Füllen eines thermoplastischen Polymers mit festen metallischen Partikeln kann durch dieses Verfahren ein Grünkörper aufgebaut werden, der ähnliche metallische Feststoffgehalte aufweist wie ein MIM-Grünkörper. Wird dieser Grünkörper gesintert, erhält das Bauteil seine metallischen Eigenschaften. Abbildung 2.14 zeigt schematisch die Fertigung von Bauteilen durch FFF, wobei ein mit Metallpulver gefülltes Filament verwendet wird. Durch das einfache Absetzen von aufgeschmolzenem Filamentmaterial ist auch die Verwendung von einem weiteren Material möglich, dass z.B. für den Aufbau von Stützstrukturen oder einem Materialverbund verwendet werden kann [98]. Erste Veröffentlichungen zur Verwendung von FFF für Cu-Bauteile befassen sich überwiegend mit der Herstellung von geeigneten Filamenten mit hohem Metallanteil [99, 100]. Singh et al. verwendeten für erste Extrusionsversuche einen MIM-Feedstock und erreichten Gründichten von ca. 61,6 %, die durch den Sinterprozess anschließend auf 90,8 % verdichteten [101]. Aufgrund des Ablegens von aufgeschmolzenen Polymersträngen bilden sich große, längliche Poren zwischen den einzelnen Schichten, weshalb eine vollständige Verdichtung während des Sintern auch für sehr sinteraktive Materialien wie 316 l bislang nicht erreicht werden konnte [102].

Solange die Problematik der großen Porosität bedingt durch Extrusion der Filamentschmelze nicht gelöst ist, werden hochdichte metallische Bauteile nicht möglich sein. Für Bauteile, an die keine hohen Anforderungen der mechanischen Belastbarkeit gestellt sind, könnte FFF in Zukunft als günstiges und schnelles Verfahren trotzdem relevant sein.

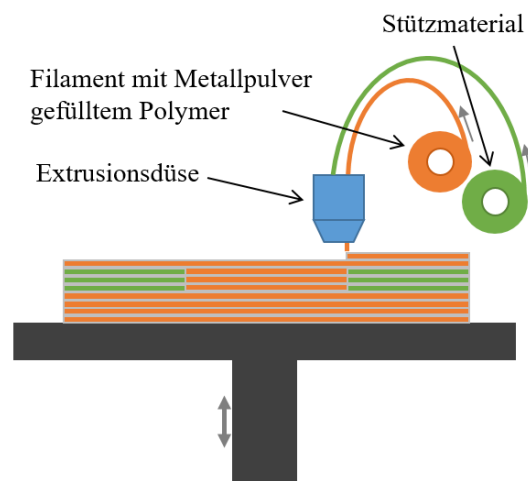


Abbildung 2.14: Verfahrensprinzip von Fused Filament Fabrication (FFF) als additive Fertigungsmethode zur Herstellung von metallischen Grünkörpern.

3 Ziele dieser Arbeit

Um den steigenden Anforderungen an komplexe und hochleitfähige Cu-Bauteile im Bereich der Elektronik gerecht zu werden, sind neuartige Formgebungsverfahren notwendig. Speziell für den Werkstoff Cu sind sinterbasierte Fertigungsverfahren vielversprechend, setzen allerdings die Beherrschung des Sinterprozesses voraus, um hohe Dichten und damit gute Leitfähigkeitseigenschaften zu erreichen. Erste Veröffentlichungen zum drucklosen Sintern des für Sinterprozesse nicht etablierten Werkstoffs Cu zeigen eine begrenzte Verdichtung und damit verringerte Bauteileigenschaften [4, 97, 103].

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau von Grundlagenwissen zum drucklosen Sinterprozess von Cu-Pulver, um die Ursache für die begrenzte Verdichtung des Werkstoff Cu beschreiben zu können. Um eine allgemeine Grundlage für alle sinterbasierten Fertigungsverfahren zu erarbeiten, werden Grünkörper mit geringen Mengen an organischen Substanzen über ein Suspensionsgießverfahren hergestellt und anschließend ohne Druckunterstützung gesintert. Aus metallographischen Schlifflinien und thermodynamischen Betrachtungen soll die mikrostrukturelle Entwicklung während des Sinterprozesses verstanden werden. Aus den Erkenntnissen der Gefügeanalyse während des Sinterprozesses sollen Optimierungsmöglichkeiten abgeleitet werden, um die mikrostrukturelle Entwicklung des Gefüges gezielt zu steuern und um verbesserte Eigenschaften (höhere Dichte und Leitfähigkeit) in kürzeren Prozesszeiten zu erreichen. Der Einfluss der Porosität auf die Leitfähigkeitseigenschaften werden experimentell sowie durch numerische Simulationen und analytische Modelle betrachtet. Um eine vollständige Vorhersage der zu erwartenden Leitfähigkeit von gesinterten Cu-Bauteilen treffen zu können, wird der Einfluss von Verunreinigungen des Ausgangsmaterials auf diese Eigenschaften durch die Kombination aus Literaturdaten und neuen experimentellen Daten zu einem Vorhersagemodell abgeschätzt.

Eine grafische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit erfolgt in Abbildung 3.1. Das aufzubauenende Verständnis zum drucklosen Sinterprozess von industriell relevantem Cu-Pulver soll als Grundlage für eine Vielzahl an sinterbasierten Formgebungsverfahren dienen, um gesteigerte Bauteilqualitäten zu erreichen und um der Nachfrage an hochleitenden komplexen Cu-Bauteilen gerecht zu werden.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf internationalen Konferenzen vorgestellt [104–106] und sind in peer-review Journalen [107, 108] veröffentlicht. Zudem wurden unter Verwendung des durch diese Arbeit erweiterten Verständnisses von Cu als Sinterwerkstoff mehrere Patentanmeldungen im Bereich der Leistungselektronik [109–111] und der Additiven Fertigung [112–114] beim Patentamt eingereicht (siehe dazu die Liste der Veröffentlichungen im Anhang B).

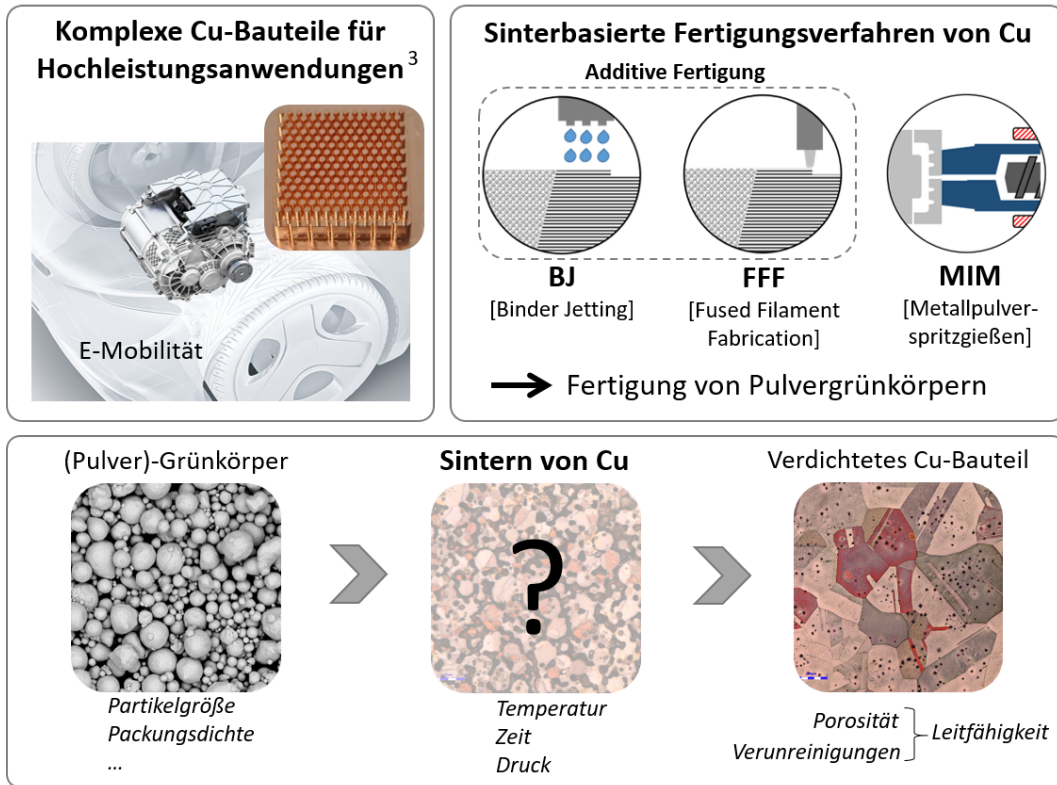


Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit. Der Bedarf an komplexen Cu-Strukturen für Hochleistungsanwendungen erfordert Verfahren zur Fertigung von Cu-Bauteilen mit hohem Freiheitsgrad und guten physikalischen Eigenschaften. Sinterbasierte Verfahren könnten diesen Bedarf erfüllen, setzen jedoch das Verständnis des Sinterprozesses von Cu-Pulver voraus, das in dieser Arbeit erarbeitet werden soll, um hochdichte und hochleitfähige Cu-Bauteile herzustellen.

³ Bilder: Robert Bosch GmbH

4 Materialien und experimentelle Methoden

Dieses Kapitel beinhaltet die Vorstellung aller verwendeten Materialien, sowie eine Beschreibung der für diese Arbeit relevanten experimentellen Methoden. Die beschriebenen Methoden reichen von der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien über die Probenherstellung und -präparation, bis hin zu den verwendeten Analysemethoden. Die jeweiligen Ergebnisse und die Diskussion sind dem Kapitel 5 zu entnehmen.

4.1 Ausgangsmaterialien

4.1.1 Metallpulver

Für die Untersuchung des Sinterverhaltens von Cu wurden Grünkörper aus kommerziell erhältlichem Cu-Pulver der Firma Sandvik Osprey hergestellt. Verwendet wurden insgesamt vier Cu-Pulver, die durch Gasverdüsung einer Cu-Schmelze in Stickstoff hergestellt wurden und laut Hersteller als OFHC-Kupfer (oxygen-free high conducting) mit einem Sauerstoffgehalt von $< 0,05\%$ klassifiziert sind. Alle vier Pulver wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit denselben Spezifikationen bestellt und unterscheiden sich daher hinsichtlich des Herstellungsdatums bzw. der Herstellungscharge. Zur Unterscheidung werden die vier Cu-Pulver im Folgenden als Cu01, Cu02, Cu03 und Cu04 bezeichnet.

Partikelform und -größenverteilung

Die Partikelform wurde durch Sichtprüfung im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Partikelgrößenverteilung wurde nach ISO 13320:2009-10 mittels Laserbeugung (Mastersizer 3000, Malvern, Großbritannien) durch Dispersion in Wasser bestimmt. Laut Angaben des Herstellers liegt die Pulverkennzahl d_{90} der vier Cu-Pulver im Bereich von $20,6 - 21,1 \mu\text{m}$. Das für die Sinterversuche verwendete Pulver Cu01 mit einem d_{90} von $21,1 \mu\text{m}$ besteht demnach aus Pulverpartikeln die zu 90% kleiner als $21,1 \mu\text{m}$ sind. Die detaillierte Partikelgrößenverteilung des Pulvers Cu01 ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Wie die Verteilung zeigt, stimmt die ermittelte Partikelgrößenverteilung mit dem Kennwert $d_{90} = 21,1 \mu\text{m}$ mit der Herstellerangabe auf dem Datenblatt des Ausgangsmaterials überein.

Abbildung 4.2 zeigt drei REM-Aufnahmen des Cu-Pulvers Cu01 in verschiedenen Vergrößerungen. Die Partikel sind, wie für gasverdüste Pulver üblich, überwiegend sphärisch und die unterschiedlichen Größenfraktionen liegen homogen verteilt vor. Kleine Partikel füllen dabei die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln. Wie in Abbildung 4.2 b durch den roten Pfeil markiert, beinhaltet das Pulver vereinzelt große unförmige Partikel. Außerdem haften teilweise

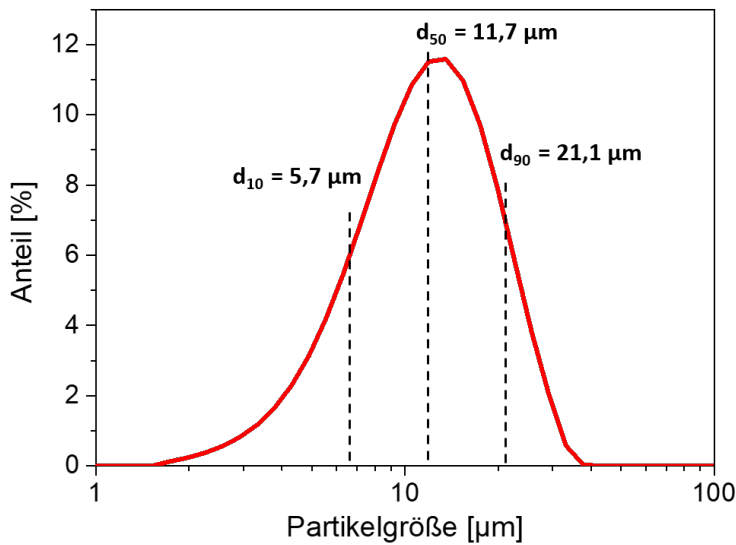


Abbildung 4.1: Partikelgrößenverteilung des für die Sinterexperimente verwendeten gasverdüsterten Cu-Pulvers Cu01.

kleine, nicht sphärische Partikel als Satelliten an der Oberfläche von deutlich größeren Partikeln (siehe Abbildung 4.2 c). Auf der Oberfläche des in Abbildung 4.2 c durch den Pfeil markierten Partikels sind zudem Korngrenzen zu sehen, was auf eine Polykristallinität der Pulverpartikel schließen lässt.

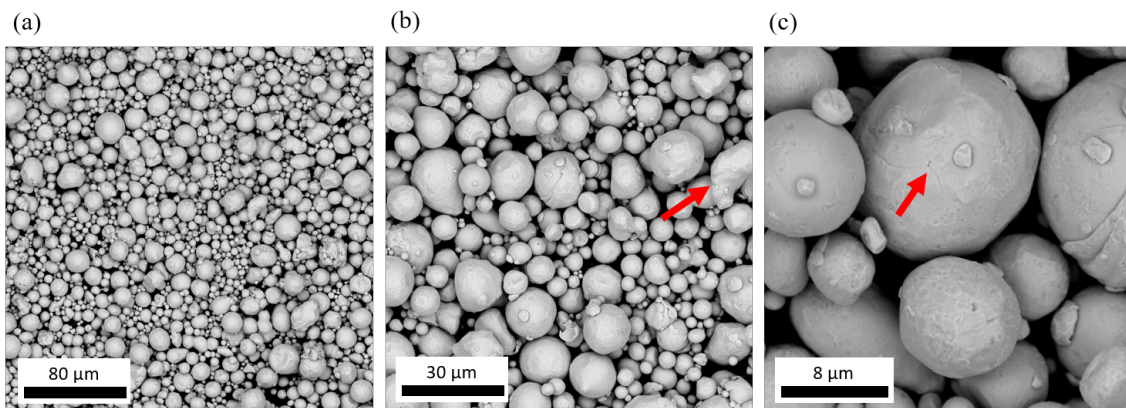


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen des in dieser Arbeit verwendeten gasverdüsterten Cu-Pulvers Cu01 in unterschiedlicher Vergrößerung (a: 1000x, b: 5000x, c: 10000x). Die roten Pfeile markieren ein nicht-sphärisches Partikel in (b), bzw. intrapartikuläre Korngrenzen in (c).

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche S des Pulvers wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt [115] (Tristar, Micromeritics, Vereinigte Staaten). Die spez. Oberfläche des Pulvers wird dabei aus fünf Punkten der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K berechnet. Dazu wird die Probe einem definierten Stickstoffdruck ausgesetzt, wobei dann aus der Gewichts-differenz der Probe und dem fehlenden Gasvolumen, bedingt durch adsorbierte Stickstoffmoleküle, auf die spezifische Oberfläche geschlossen werden kann. Mit dieser Methode wurde eine spezifische Oberfläche S des Cu-Pulvers von $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Oberflächenanalyse

Um den Einfluss der Lagerbedingung auf die Oberfläche des Pulvers zu untersuchen, wurde das oberflächensensitive Analyseverfahren Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) herangezogen. Die XPS-Analyse wurde an einem Quantera SXM (PHI, USA) durchgeführt. Die Photoelektronenspektren wurden dabei mit monochromatischer Al $K\alpha$ -Röntgenstrahlung angeregt und die gemessenen Bindungsenergien auf das Kohlenstoffsignal kalibriert. Die Informationstiefe einer XPS-Messung wird mit etwa 5 nm angegeben. Der Durchmesser der analysierten Fläche einer Messung beträgt ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$. Die zu untersuchende Pulverprobe wurden auf eine Indiumprobe gepresst und jeweils an drei Stellen vermessen. Die Messergebnisse der drei Messpunkte wurden für die Ergebnisdarstellung jeweils gemittelt.

Das Oxidations- und Reduktionsverhalten des Cu-Pulvers wurde mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA) durchgeführt. Dazu wurden mehrere Pulverproben bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Zufuhr von synthetischer Luft (N_2/O_2 , 80:20) oxidiert, bis keine weitere Gewichtszunahme erkennbar war und anschließend in Formiergas (N_2/H_2 , 95:5) reduziert. Zwischen dem Oxidations- und dem Reduktionsschritt wurde die Probenkammer für 30 min mit N_2 gespült. Für jede Messung wurden 75 mg Cu-Pulver eingewogen.

Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Cu-Pulver wurde durch nasschemischen Säureaufschluss und anschließender optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt. Analysiert wurden die Proben mit dem ICP Spektrometer ICap 6300 (Thermo Fischer Scientific, USA). Der methodenbedingte Fehler liegt bei diesen Messungen bei $\pm 5 \%$. Elemente wie O, N, H und C können mittels ICP-OES nicht detektiert werden. Für die Bestimmung des O-Gehaltes wurden die Pulverproben fortführend mittels Trägerheigasextraktion (HEX) vermessen.

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse, der Schüttdichte und der chemischen Zusammensetzung sind in Kapitel 5.1.1 dargestellt.

4.1.2 Chemische Additive

Um das Metallpulver möglichst homogen zu dispergieren und Partikelagglomeration zu verhindern, wurde die organische 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) als Dispergator verwendet. TODS ist eine in der Literatur verwendete wasserlösliche, schwache Säure, die speziell für die Dispersion von oxidischen Keramiken verwendet wird [116, 117]. Die spezifische Oberflächenbelegung des Dispergators wird nach geometrischer Abschätzung unter Berücksichtigung der Bindungslängen und Bindungswinkel als $1,0 \text{ mg/m}^2$ angenommen. Sie wurde mit den folgenden Annahmen bestimmt:

Die geometrische Oberflächenbelegung Γ_{geo} eines Dispergatormoleküls auf einem Partikel, angegeben in Moleküle/Fläche, kann durch folgende Gleichung theoretisch abgeschätzt werden [118]:

$$\Gamma_{geo} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(r_D + r_P)^2}{r_D^2 \cdot r_P^2} \quad (4.1)$$

Dabei beschreibt r_D den Radius des als kugelförmig angenommenen Dispergatormoleküls und r_P den Partikelradius. Für den Fall, dass das zu dispergierende Partikel wesentlich größer als das Dispergatormolekül ist ($r_P \gg r_D$), lässt sich 4.1 vereinfachen zu:

$$\Gamma_{geo} = \frac{1}{\pi r_D^2} \quad (4.2)$$

Unter der Annahme von 13 C-C-Bindungen in einem TODS-Molekül und einer jeweiligen Bindungslänge von ungefähr 0,12 nm, ergibt sich eine Moleküllänge von 1,2 nm. Wird die halbe Moleküllänge als Kugeldurchmesser angenommen, so beträgt die Oberflächenbelegung von TODS $3,54 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Mit der Molekülmasse von 178 g/mol und mithilfe der Avogadrozahl errechnet sich eine spezifische Oberflächenbelegung von $1,05 \text{ mg/m}^2$, weshalb für die Herstellung der Cu-Pulversuspensionen mit einem Wert von $1,0 \text{ mg/m}^2$ gerechnet wurde.

4.2 Herstellung von Cu-Grünkörpern durch Suspensionsgießen

Um den Sinterprozess von reinem Cu-Pulver untersuchen zu können und um eine mögliche Überlagerung des Einflusses organischer Substanzen (z.B. Binderbestandteile bei BJ und MIM) auf das Sinterverhalten zu vermeiden, wurden die Grünkörper über ein Suspensionsgießverfahren hergestellt (siehe Details in [104]). Dieses Verfahren ermöglicht durch Anpassen von Suspensionsparametern die Variation der Packungsdichte der Grünkörper und im Speziellen das Erreichen größerer Packungsdichten im Gegensatz zur reinen Pulverschüttung des trockenen Pulvers. Dadurch kann der Einfluss der Packungsdichte auf das Sinterverhalten von Kupferpulver systematisch untersucht werden. Das Suspensionsgießen ermöglicht zudem die Herstellung von unterschiedlichen

Probengrößen, wodurch die Probengeometrie den Voraussetzungen der anschließenden Charakterisierungsmethoden angepasst werden kann.

Die Suspensionen für die Herstellung der Grünkörper bestehen aus Cu-Pulver, einem organischen Dispergator und Wasser als Suspensionsbasis. Um eine optimale Dispersionswirkung der Cu-Partikel zu erreichen, muss das Verhältnis aus Cu-Pulver und Dispergator perfekt aufeinander abgestimmt sein. Entscheidend dafür ist die spezifische Oberfläche S_{Cu} des Cu-Pulvers und die spezifische Oberflächenbelegung Γ_{D} der Dispergatormoleküle. Beide Größen sind charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Komponente und müssen vorab bestimmt werden (siehe vorheriges Kapitel). Durch die Vorgabe der gewünschten Pulverkonzentration c_{Cu} mit einer Dichte ρ_{Cu} des rein Materials Cu und des Volumens an flüssigen Bestandteilen V_{l} in der Suspension, lässt sich die erforderliche Menge an Metallpulver m_{Cu} nach folgender Formel berechnen:

$$m_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{l}} \cdot \frac{c_{\text{Cu}}}{1 - c_{\text{Cu}}} \quad (4.3)$$

Die erforderliche Menge an Dispergator m_{D} lässt sich dann aus der Menge an Cu m_{Cu} , der spezifischen Oberfläche des Pulvers S_{Cu} und der spezifischen Oberflächenbelegung Γ_{D} des Dispergators berechnen:

$$m_{\text{D}} = S_{\text{Cu}} \cdot \Gamma_{\text{D}} \cdot m_{\text{Cu}} \quad (4.4)$$

Je nach Konzentration der wässrigen Dispergatorlösung wird die Dispergatorlösung mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, bis das vorgegebene Volumen an flüssigen Komponenten V_{l} erreicht ist. Das abgewogene Cu-Pulver wird in kleinen Mengen unter ständigem Rühren in einem Becherglas mit der wässrigen Dispergatorlösung vermischt. Die zu Beginn zähe Suspension wird für ca. 5 Minuten in einem Ultraschallbad gerührt bis eine homogene und agglomeratfreie Suspension vorliegt. Die hochviskose Suspension wird nun in extra dafür hergestellte Silikonformen gegossen und bei 80 °C in einem Umluftofen für 20 Minuten getrocknet. Anschließend können die getrockneten Pulver-Grünkörper durch Umstülpen der gefüllten Silikonform vorsichtig entformt und anschließend charakterisiert werden. Tabelle 4.1 zeigt die Zusammensetzung einer Cu-Pulversuspension mit 10 mL flüssigen Bestandteilen und einer Cu-Konzentration von 56 Vol.-%.

Abbildung 4.3 zeigt mehrere Schritte des Herstellungsverfahrens von Cu-Grünkörpern über das Suspensionsgießen. Bild a zeigt die Lösung aus wässriger Dispergatorlösung und Wasser, sowie das darin zu dispergierende Cu-Pulver. Bild b zeigt die in Silikonformen gegossene homogenisierte Cu-Pulversuspension vor dem Trocknungsprozess. Bild c zeigt zwei entformte Cu-Grünkörper nach dem Trocknungsprozess der Suspensionen und eine gesinterte Probe, die durch den rötlich-metallischen Glanz und das geringere Volumen zu erkennen ist. Nach der Entformung und der Charakterisierung hinsichtlich der Dichte (siehe Kapitel 4.4.1) werden die Grünkörper gesintert.

Tabelle 4.1: Beispielrezeptur für die Herstellung einer Cu-Pulversuspension mit einem Cu-Anteil von 56 Vol.-%. Die Konzentration der wässrigen Dispergatorlösung beträgt 1,01 Gew.-%.

Komponente	Einwaage	Konz.
	[g]	[Vol.-%]
Cu-Pulver	113,62	56,0
Wasser	8,97	39,4
Dispergatorlösung	1,03	4,6

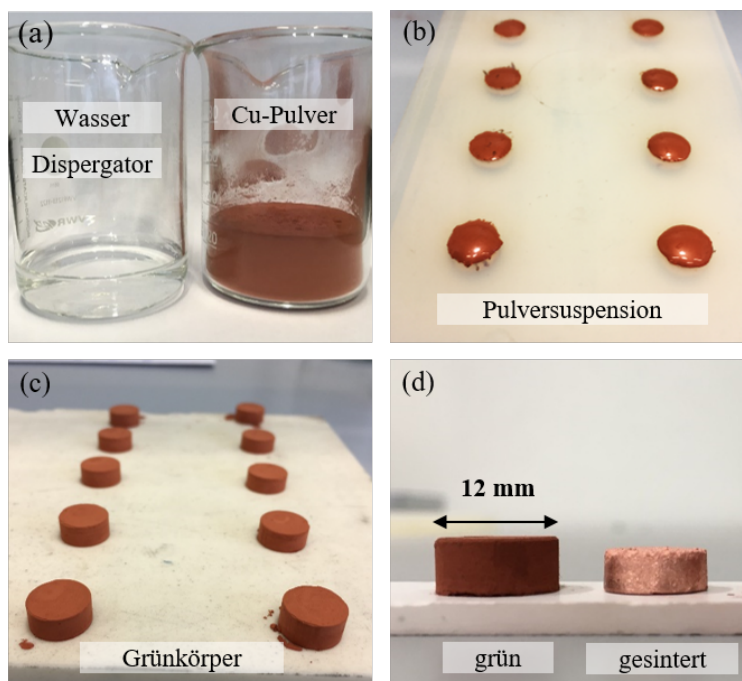


Abbildung 4.3: Suspensionsgießverfahren zur Herstellung von Cu-Grünkörpern. Die einzelnen Bestandteile (a) werden vermengt, zu einer homogenen Suspension verarbeitet und in Silikonformen (b) gegossen. Nach dem Trocknen werden die Grünkörper entformt (c) und gesintert (d).

4.3 Druckloses Sintern

Ausgangszustand für alle Sinterungen sind die Grünkörper, die über das Suspensionsgießverfahren (siehe Kapitel 4.2) hergestellt wurden. Alle Sinterungen dieser Arbeit wurden in einem speziellen Sinterofen (FSW 230/400-1500-Mo/BL/PS, FCT, Deutschland) durchgeführt. Der Ofen ermöglicht die Sinterung unter kontrollierten Gasatmosphären der Gase Ar, N₂, H₂ in einem Druckbereich von 1 bar bis hin zu einem Vakuum mit 10⁻³ mbar. Der Ofen verfügt zudem über eine

Schnellkühlung, die innerhalb des Ofens durch Entfernen der Probenkammer von den Heizelementen Abkühlraten von bis zu 100 K/min ermöglicht. Dadurch ist es möglich den Sintervorgang abrupt abubrechen. Abbildung 4.4 zeigt die Ofenanlage, in der alle Sinterungen durchgeführt wurden. Die Sinterungen der Cu-Grünkörper wurden standardmäßig in reduzierender H₂-Atmosphäre bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Mit Beginn des Abkühlvorgangs wurde auf N₂ als Prozessgas umgestellt. Vor jeder Sinterung wurde die Ofenkammer bis auf einen Druck von $1,5 \cdot 10^{-1}$ mbar abgepumpt, ehe das jeweilige Prozessgas eingeströmt wurde. Gesintert wurden alle Proben auf Aluminiumoxid-Unterlagen in einer Siliziumkarbid-Probenkammer.

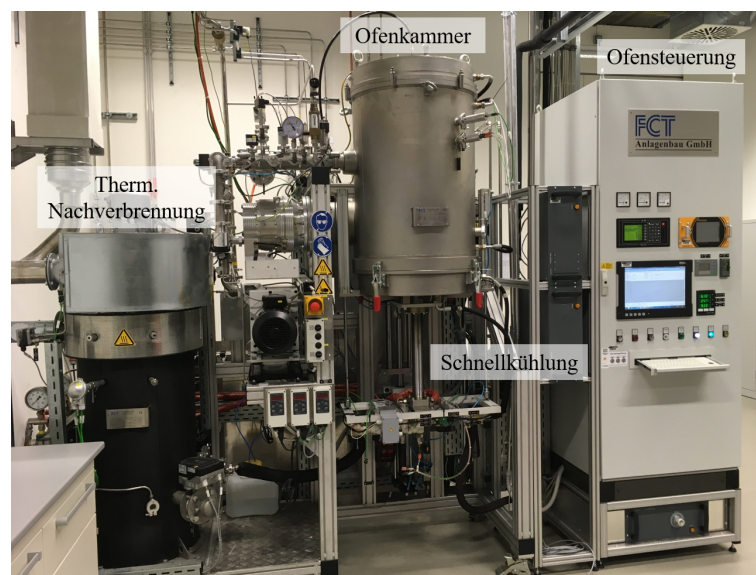


Abbildung 4.4: Ofenanlage für die Durchführung der Sinterungen, ausgestattet mit einer Schnellkühlung und einer thermischen Nachverbrennung der Abluft.

Klassische Sinterungen bestehen aus einer Aufheizphase mit Aufheizraten von mehreren K/min, einer isothermen Sinterung mit einer Haltezeit von mehreren Stunden bei einer maximalen Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes, sowie einer abschließenden Abkühlphase. Abbildung 4.5 zeigt solch ein typisches Sinterprogramm für Cu mit konstanten Heiz- und Abkühlraten mit jeweils 5 K/min und einer isothermen Haltezeit bei 1075 °C für 3 h.

4.4 Charakterisierungsmethoden

Der Erfolg eines Sintervorgangs wird anhand der erreichten Eigenschaften der gesinterten Probe gemessen. Als wichtige und einfach zugängliche Größe wurde von jeder gesinterten Probe zunächst die Dichte bestimmt. Als eine auch von der Porosität abhängigen Zielgröße wurde die Wärmeleitfähigkeit definiert, deren Messverfahren im Anschluss an die Dichte näher erläutert wird. Die Analyse der Mikrostruktur wird im letzten Unterkapitel beschrieben.

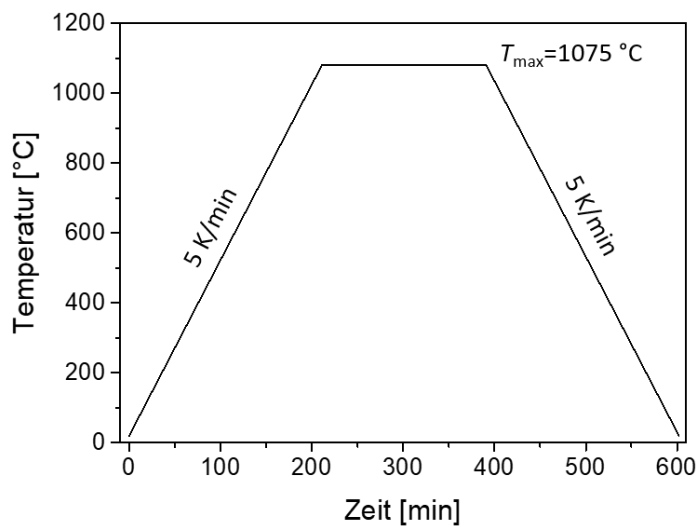


Abbildung 4.5: Temperaturprofil für die Sinterung von Cu-Grünkörpern mit einer Aufheizrate von 5 K/min, einer Haltezeit von 3 h bei 1075 °C und einer Abkühlrate von 5 K/min.

4.4.1 Bestimmung der Dichte

Grünkörper

Eine wichtige Größe bei der systematischen Untersuchung des Sinterprozesses ist die Packungsdichte der Pulverpartikel im Grünkörper, welche hier als Gründichte bezeichnet wird. Da die durch das Suspensionsverfahren hergestellten Grünkörper sehr brüchig sind und in Wasser zerfallen würden, ist eine Dichtebestimmung nach Archimedes nicht möglich. Deshalb wurde die Gründichte aller Grünkörper mittels geometrischer Maße und der Masse berechnet:

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} = \frac{m_g}{\pi r_g^2 h_g} \quad (4.5)$$

Die Höhe h_g und der Radius r_g der zylindrischen Grünkörper wurden mittels eines Messschiebers (MarCal 16 ER, Mahr, Germany) bestimmt. Da die Messungenauigkeit des Messschiebers (+/- 0,01 mm) relativ groß ist und die Grundflächen der zylindrischen Grünkörper nicht perfekt planparallel sind, wurde an insgesamt drei Stellen eines Grünkörpers die Höhe h_g bestimmt und für die Berechnung gemittelt. Um die Grünkörper aufgrund ihrer geringen Festigkeit beim Messen nicht zu zerbrechen, wurde für die Berechnung der Dichte der Durchmesser der Silikonform als Grünmaß angenommen. Aufgrund der sehr hohen Messungenauigkeit sind große relative Fehler zu erwarten, die in den Ergebnissen jeweils mit angegeben sind.

Gesinterte Proben

Teilweise oder vollständig gesinterte Proben weisen eine wesentlich größere Festigkeit auf als die Grünkörper, weshalb die Bestimmung der Dichte nach dem etablierten Prinzip nach Archimedes erfolgen kann. Aus der Masse der Probe an Luft m_s und der Masse in Wasser $m_{s,w}$ kann die Dichte ρ_s der Probe bestimmt werden:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_s - m_{s,w}} \quad (4.6)$$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ist dabei die temperaturabhängige Dichte von Wasser. Die Berechnung nach (4.6) setzt voraus, dass die Probe keine offenporige Struktur besitzt, was die bestimmte Dichte durch Eindringen von Wasser überschätzen würde. Bei nicht vollständig dicht gesinterten Proben mit offener Porosität ist daher eine vorherige Wasserinfiltration im Vakuum notwendig. Hierzu wurde das Gerät LYOVAC GT2 (Lybold-Heraeus, Deutschland) verwendet. Die Proben wurden dazu im trockenen Zustand gewogen (m_s) und anschließend in Vakuum bei einem Druck von 1 mbar mit Wasser übergossen, um die offenen Poren mit Wasser zu infiltrieren. Die infiltrierte Probe wurde nun durch Abtupfen mit einem Tuch von Wasser an der Oberfläche befreit und erneut an Luft ($m_{i,l}$) sowie in Wasser ($m_{i,w}$) gewogen. Daraus lässt sich mit folgender Gleichung die Dichte von offenporigen Proben bestimmen:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{i,l} - m_{i,w}} \quad (4.7)$$

Die Unterschiede zwischen der trockenen Masse m , der infiltrierten Masse in Luft $m_{i,l}$ und in Wasser $m_{i,w}$ geben Aufschluss über die Anteile an offener ϕ_o und geschlossener ϕ_g Porosität an der gesamten Porosität ϕ_{ges} :

$$\phi_{\text{ges}} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{\text{Cu}}} \quad (4.8)$$

$$\phi_o = \frac{m_{i,l} - m_s}{m_{i,l} - m_{i,w}} \quad (4.9)$$

$$\phi_g = \frac{m_s \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - m_{i,w}}{m_{i,l} - m_{i,w}} \quad (4.10)$$

Alle in dieser Arbeit genannten Dichten von Grünkörpern und gesinterten bzw. teilweise gesinterten Proben wurden nach den in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren bestimmt.

4.4.2 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Experimentell

Für die experimentelle Bestimmung der Temperatur- bzw. Wärmeleitfähigkeit wurde die Light-Flash-Analyse (LFA) nach DIN 821-2 [119] verwendet (LFA447, Netzsch, Germany). Dabei wird ein kurzer Lichtpuls auf die Probe gestrahlt, wodurch sich diese erwärmt. Das zeitversetzte Temperatursignal wird dann auf der Rückseite der Probe durch einen Infrarotdetektor aufgezeichnet. Abhängig von der Probendicke d kann die Temperaturleitfähigkeit α aus der Halbwertszeit des Temperatur-Zeit-Verlaufs $t_{1/2}$ mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\alpha = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (4.11)$$

Diese Gleichung leitet sich aus einem physikalischen Modell her, das das thermische Verhalten eines adiabatischen Körpers bei einem kurzen Energieeintrag annähert. Diese Methode wurde erstmals 1961 durch Parker vorgestellt [119]. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist eine Funktion der Wärmekapazität c_p , der Temperaturleitfähigkeit α und der Dichte ρ . Alle Größen sind temperaturabhängig und müssen bei der selben Temperatur bestimmt werden.

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad (4.12)$$

Für die Messungen wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 25,4 mm und einer Dicke von 4,0 mm verwendet. Die durch den Sintervorgang bedingte Rauigkeit der Ober- und Unterseite wurde an der Drehbank abgefräst, um eine definierte Oberflächenstruktur aller Proben zu erreichen. Um einen maximalen Wärmeeintrag des Lichtpulses (Xenon Nano Flash) in die Probe zu gewährleisten, wurde die Probe mit einem schwarz-matten Kohlespray eingesprüht. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Jede Probe wurde insgesamt fünfmal gemessen und daraus der Mittelwert und die jeweilige Standardabweichung bestimmt. Abbildung 4.6 zeigt die bearbeiteten Proben für die Messung der Wärmeleitfähigkeit. 4.6 a zeigt die unbearbeitete gesinterte Cu-Probe, die anschließend auf die erforderlichen Maße gefräst wurde (siehe 4.6 b). Nach Benetzung mit dem Kohlespray ist die Probe mit einem schwarz-matten Belag überzogen (siehe 4.6 c) und kann gemessen werden.

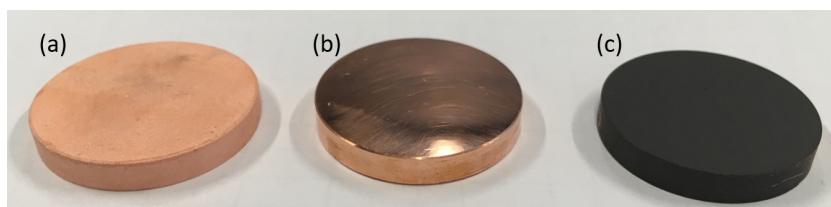


Abbildung 4.6: Präparation von gesinterten Cu-Proben für die Messung der Wärmeleitfähigkeit mittels Light-Flash-Analyse. (a) nach dem Sintern, (b) oberflächenpoliert, (c) beschichtet mit Kohlespray.

Die Wärmekapazität c_p einer repräsentativen gesinterten Cu-Probe wurde mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt. Dazu wurde ein $2 \times 2 \times 1$ mm großes Stück der gesinterten Probe unter ständiger Wasserkühlung abgetrennt und in einem Temperaturbereich von 0 – 100 °C gemessen. Die Messergebnisse der temperaturabhängigen Wärmekapazität dieser Probe ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Innerhalb des gemessenen Temperaturfensters von 0 – 100 °C steigt die Wärmekapazität linear von $0,379$ J/gK bei 0 °C auf einen Wert von $0,394$ J/gK bei der maximal gemessenen Temperatur von 100 °C. Bei 25 °C wurde eine Wärmekapazität von $0,384$ J/gK gemessen, was für die weitere Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aller gesinterten Cu-Proben verwendet wurde und in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $0,385$ J/gK [120] steht.

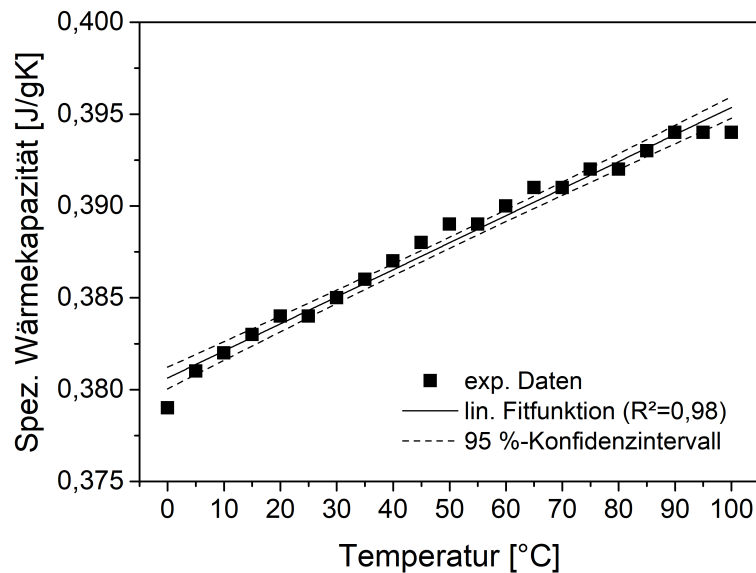


Abbildung 4.7: Mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmte spezifische Wärmekapazität von gesintertem Cu in Abhängigkeit der Temperatur.

Numerisch

Neben der experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden numerische Simulationen anhand simulierter Gefügestrukturen durchgeführt, um die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Mikrostruktur zu berechnen. Dazu wurden mit dem Simulationstool GeoDict (Math2Market GmbH, Deutschland) realitätsnahe Gefügestrukturen generiert und die effektive Wärmeleitfähigkeit mit dem ConductoDict-Modul bestimmt. Die Simulationen mittels GeoDict sind voxelbasiert. D.h. die zu untersuchenden Strukturen werden in kleine definierte Volumenkörper, sogenannte Voxels, unterteilt. Jedem kubischen Voxel werden isotrope und bekannte physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Dichte und die thermische Leitfähigkeit zugeordnet, und

periodische Randbedingungen angenommen. Die Grenzfläche zwischen zwei Voxeln mit unterschiedlichen Eigenschaften ist durch einen Sprung des Koeffizienten in der Wärmeleichung beschrieben. Die genaue Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit durch das Simulationstool GeoDict unter Verwendung expliziter Sprünge in der Wärmeleichung und Diskretisierung kann in Referenz [121] nachgelesen werden. Mit dem in der Software implementierten GrainGeo-Modul wurden sphärische Cu-Partikel mit realistischer Partikelgrößenverteilung und einer Packungsdichte von 70 % in einen quadratischen Volumenkörper mit 30 μm Kantenlänge und einer Voxellänge von 0,1 μm zufällig verteilt und Sinterstrukturen mit einer definierten Enddichte im Bereich von 2-30 % Porosität generiert (siehe dazu Abbildung 5.34). Die effektive und (durch Mittelung aller Raumrichtungen) isotrope Wärmeleitfähigkeit wurde nun unter Angabe einer relativen Leitfähigkeit der Matrix bei vollständiger Dichte von 100 % und einer relativen Leitfähigkeit der Pore von 0,01 % mittels dem ConductoDict-Modul ermittelt. Die 0,01 % relative Leitfähigkeit der Pore entspricht dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von typischen Gasen wie N_2 oder H_2 ($< 0,1 \text{ W/mK}$ [122]) als Porenfüllung und Cu (399 W/mK [14]) als Matrixmaterial.

Um den Einfluss der Porengröße bei konstanter Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen wurden weitere Mikrostrukturen mittels GeoDict generiert und die effektive Leitfähigkeit simuliert. Dazu wurde eine definierte Anzahl an Kugeln (=Poren) mit unimodaler Größenverteilung in einen Würfel mit einer Kantenlänge von 30 μm zufällig verteilt und die relative Wärmeleitfähigkeit bezogen auf das reine Matrixmaterial simuliert. Die Anzahl der Poren pro Volumen wurde so gewählt, dass sich jeweils eine gesamte Porosität von 5 % ergibt. Die Voxellänge betrug dabei 0,1 μm . Für die Poren wurde eine relative Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Matrix von 0 % angenommen, da selbst mit Gas gefüllte Poren eine vernachlässigbare Leitfähigkeit im Gegensatz zu Cu aufweisen, wie die oben genannten Wärmeleitfähigkeiten von typischen Gasen und Cu zeigen.

4.4.3 Mikrostrukturanalyse

Grünkörper

Um weitere Informationen über die Morphologie der Grünkörper zu bekommen, sind zweidimensionale Schliffbilder nützlich. Die Grünkörper können jedoch aufgrund der geringen Festigkeit nicht ohne zahlreiche Partikelausbrüche eingebettet und geschliffen werden. Um die Festigkeit der Grünkörper zu steigern, wurden diese im Sinterofen kurzzeitig angesintert, um so erste Sinterhalse zwischen den Partikeln auszubilden. Dazu wurden die Grünkörper im Sinterofen kurzzeitig mit einer Heizrate von 10 K/min bis 800 °C in H_2 -Atmosphäre aufgeheizt und der beginnende Sintervorgang durch die Schnellkühlung abgebrochen. Dieser Ansintervorgang ermöglicht neben der Schliffpräparation auch die Bestimmung der Dichte mittels Archimedes (siehe folgende Kapitel).

Gesinterte Proben

Neben den reinen Zahlen der ermittelten physikalischen Eigenschaften, wie Dichte und Wärmeleitfähigkeit, kann ein Einblick in die Mikrostruktur von großer Bedeutung sein, um den Sintervorgang auf atomarer Ebene zu verstehen. Dazu wurden für diese Arbeit klassische metallographische Präparationstechniken genutzt. Die zu untersuchenden Proben werden dabei zunächst mittels einer Trennmaschine (Accutom, Struers, Deutschland) in der Mitte getrennt und anschließend eine Hälfte der Probe warm eingebettet. Die eingebettete Probe wird nun über mehrere Schleif- und Polierschritte präpariert (TegraPol-21, Struers, Deutschland). Die genauen Schleif- und Polierschritte sind dem Anhang zu entnehmen. Nach der manuellen Endpolitur werden die Proben im Licht- und Lasermikroskop (LEXT OLS4100, Olympus, Japan) untersucht. Die binären Bilder im Lichtmikroskop ermöglichen die Analyse der Porosität hinsichtlich der Porengröße und Porenverteilung. Die detaillierte Auswertung der Porengrößen und Porengrößenverteilung wurde mit der Software ImageJ (Wayne Rasband, National Institute of Health, USA) durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt die einzelnen Bearbeitungsschritte der Bildauswertung mit der Software ImageJ. Für die Auswertung wird das Schliffbild zunächst binärisiert, wobei die Poren deutlich dunkler als die Matrix erscheinen. Durch die Funktionen *Outline* und *Fill holes* werden die Poren segmentiert und vollständig schwarz gefüllt (siehe Abbildungen 4.8 b-d). Dies ist wichtig, um mögliche abgetragene Materialreste, bedingt durch die Präparation, im Poreninnern nicht als Matrixmaterial zuzuordnen. Die schwarzgefärbten Poren können nun automatisiert hinsichtlich ihrer Pixelfläche und ihres Umfangs ausgewertet werden. Über die Kalibration der Pixel-Auflösung mit dem Maßstabsbalken kann die kreisäquivalente Porengröße und die Zirkularität jeder Pore berechnet werden.

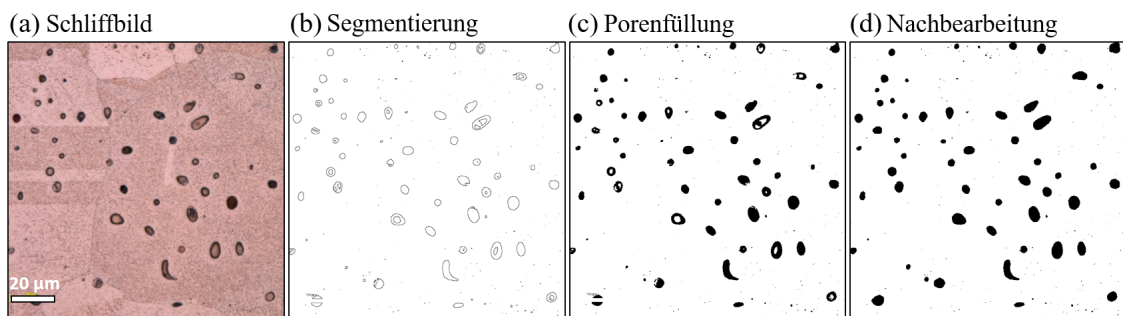


Abbildung 4.8: Arbeitsschritte zur Auswertung der Porosität eines Schliffbilds von gesintertem Cu mit der Bildauswertesoftware ImageJ.

Um Informationen über die Kornstruktur zu erlangen, werden die geschliffenen und polierten Proben geätzt. Dazu wird eine Farbätzung nach Klemm [123] durchgeführt und die Proben für 210 Sekunden in eine Mischung aus 2 g Kaliummetabisulfit in 100 mL Natriumthiosulfatlösung getaucht. Das geätzte Gefüge zeigt unterschiedlich gefärbte und klar voneinander unterscheidbare Körner. Die Farbgebung kommt durch Ablagerungen aus der Ätzlösung zustande, wobei die Farbe je nach

der Oberflächenenergie der unterschiedlichen kristallographischen Kornorientierung durch die Variation der Schichtdicke und damit verbundener Interferenz einhergeht [124]. Kornschnittflächen mit der gleichen kristallographischen Orientierung zeigen dabei die gleiche Färbung. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der geätzten Gefüge können die Sinterproben hinsichtlich der Korngröße ausgewertet werden. Dazu wurde das Flächenauszählverfahren nach ISO 643:2012 verwendet, wobei die bestimmte Korngröße dem mittleren Korndurchmesser unter Annahme von sphärischen Körnern entspricht.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden alle experimentellen sowie analytischen und simulativen Ergebnisse dargestellt. Dies beinhaltet die Ergebnisse und Diskussion der Herstellung pulverbasierter Cu-Grünkörper über das Suspensionsgießen, einschließlich der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, sowie die Ergebnisse der Sinterungen mit umfassender mikrostruktureller Analyse und deren Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit. Die Ergebnisse zum Einfluss der Mikrostruktur und der Verunreinigungen auf die Wärmeleitfähigkeit wurden bereits erfolgreich in [108] veröffentlicht. Aus diesen Erkenntnissen werden Optimierungsmöglichkeiten für den drucklosen Sinterprozess abgeleitet, um maximale Eigenschaften gesinterter Cu-Bauteile zu erreichen. Die in diesem Kapitel neu eingeführten Optimierungsansätze des Sinterprozesses zur Steigerung der Dichte anhand der systematischen Analyse der Mikrostruktur wurde in Teilen zuvor erfolgreich in [107] veröffentlicht.

5.1 Herstellung von Cu-Grünkörpern über Metallpulversuspensionen

Um das Sinterverhalten von Cu-Pulver in Abhängigkeit der Gründichte zu untersuchen, wurde eine suspensionsbasierte Herstellungsmethode der Grünkörper gewählt. Der Weg über Metallpulversuspensionen hat den Vorteil, dass die Eigenschaften der Grünkörper, wie z.B. die Gründichte, variiert und im Vergleich zu einer reinen Pulverschüttung höhere Packungsdichten im Grünzustand erreicht werden können [125]. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Pulvereigenschaften, sowie die Möglichkeiten der Variation der Packungsdichte durch Anpassung der Suspensionseigenschaften und durch Veränderung der Lagerbedingungen des Metallpulvers aufgezeigt.

5.1.1 Pulvereigenschaften

Diesem Kapitel sind die Pulvereigenschaften der verwendeten Cu-Pulver zu entnehmen. Insgesamt wurden vier Cu-Pulver (Cu01, Cu02, Cu03 und Cu04, siehe Tabelle 5.1) unterschiedlicher Herstellungsladungen verwendet. Die umfangreichen Sinterversuche wurden mit dem zu Beginn dieser Arbeit in großen Mengen vorliegenden Pulver Cu01 durchgeführt, welches auch für andere pulvermetallurgische Prozesse, wie z.B. MIM, standardmäßig verwendet wurde. Zur Verifizierung der Ergebnisse bzgl. des Einflusses von Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit wurden weitere Pulver (Cu02-Cu04) beim Pulverhersteller bestellt. Im Folgenden sind die Messergebnisse der chemischen Zusammensetzung, der Schüttdichte und des Oxidations- bzw. Reduktionsverhaltens aller verwendeten Pulver zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Elementkonzentrationen von Fremdatomen in den verwendeten Cu-Pulvern. Die Messgenauigkeit liegt, bedingt durch die Messmethode, bei 25 mg/kg. Konzentrationen unterhalb dieser Nachweisgrenze sind mit < 25 mg/kg gekennzeichnet.

	Pulver Cu01	Pulver Cu02	Pulver Cu03	Pulver Cu04
Element	Konz. [mg/kg]	Konz. [mg/kg]	Konz. [mg/kg]	Konz. [mg/kg]
Si	< 25	586	120	43
Fe	175	319	59	25
Co	48	< 25	< 25	< 25
Cr	37	75	< 25	< 25
Ni	< 25	42	< 25	< 25
Mo	< 25	< 25	< 25	< 25
Mn	< 25	< 25	< 25	< 25
Al	< 25	< 25	52	< 25
O	2070	*	*	*

* nicht bestimmt

Chemische Zusammensetzung

Tabelle 5.1 zeigt die Konzentrationen von Fremdatomen in den verwendeten Cu-Pulvern Cu01-Cu04. Das Pulver Cu02 weist mit 586 mg/kg den höchsten Si-Gehalt und mit 319 mg/kg auch den höchsten Fe-Gehalt auf. Das Pulver Cu04 ist mit insgesamt weniger als 100 ppm Verunreinigen das reinste Pulver. Der O-Gehalt wurde nur an Pulver Cu01 bestimmt, da O während des Sintervorgangs in H₂ vollständig reduziert wird, wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt wird.

Schüttdichte

Die Schüttdichte des Cu-Pulvers wurde über Befüllen eines Keramikziegels mit bekanntem Füllvolumen und einer bekannten Einwaage bestimmt. Sie beträgt für das verwendete Pulver 56,0 % (+/- 2,0 %) und wurde aus insgesamt fünf Messungen bestimmt.

Oxidations- und Reduktionsverhalten

Die verwendeten Cu-Pulver wurden luftdicht und vakuumiert geliefert und anschließend in Ar-Atmosphäre oder in Luft gelagert. Um den Einfluss der Lagerbedingungen auf die Verarbeitbarkeit des Pulvers zu untersuchen, wurde die Anzahl der Tage dokumentiert, in denen das Pulver an Luft gelagert wurde. Der Einfluss des Lagerorts auf mögliche Veränderungen der Oberfläche durch bspw. Oxidation wurde an drei unterschiedlich gelagerten Cu-Pulvern mittels der oberflächensensitiven Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (siehe Kapitel 4.1.1). Der

Messfehler bei der Bestimmung der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung durch XPS ist mit jeweils 5 % angegeben und ergibt sich aus der Unsicherheit beim Festlegen der Integrationsgrenzen der Peaks im Spektrum. Das Pulver der Probe 1 wurde durchgängig in Ar gelagert und kam nur wenige Minuten vor der Messung mit Luft in Kontakt. Die beiden anderen Pulverproben 2 und 3 wurden für 43 bzw. 71 Tage an Luft gelagert. Die durch XPS bestimmte oberflächennahe Elementzusammensetzung der Pulverproben in Abhängigkeit der Lagerzeit an Luft ist in Abbildung 5.1 dargestellt. In allen drei Proben wurden die Elemente C, O und Cu detektiert und in der für 71 Tage gelagerten Probe außerdem geringe Mengen an In. Die in Ar gelagerte Probe zeigt dabei mit 59,7 % ($\pm 3,0$ %) Cu und 32,8 % ($\pm 1,6$ %) O den geringsten Anteil an Sauerstoff. Die Zusammensetzung der beiden anderen Proben, die für 43 bzw. 71 Tage an Luft gelagert wurden, zeigen keine großen Unterschiede untereinander, weisen allerdings im Vergleich zur rein in Ar gelagerten Probe mit 46,2 % ($\pm 2,3$ %) bzw. 45,2 % ($\pm 2,3$ %) O einen deutlich größeren Anteil an O auf. Der Anteil an Cu der in Luft gelagerten Proben ist mit 47,7 % ($\pm 2,4$ %) bzw. 48,6 % ($\pm 2,4$ %) geringer als der in Ar gelagerten Pulverprobe. Die detaillierten Messergebnisse (Spektren der Bindungsenergien) der XPS-Messungen sind der Abbildung A.1 im Anhang zu entnehmen.

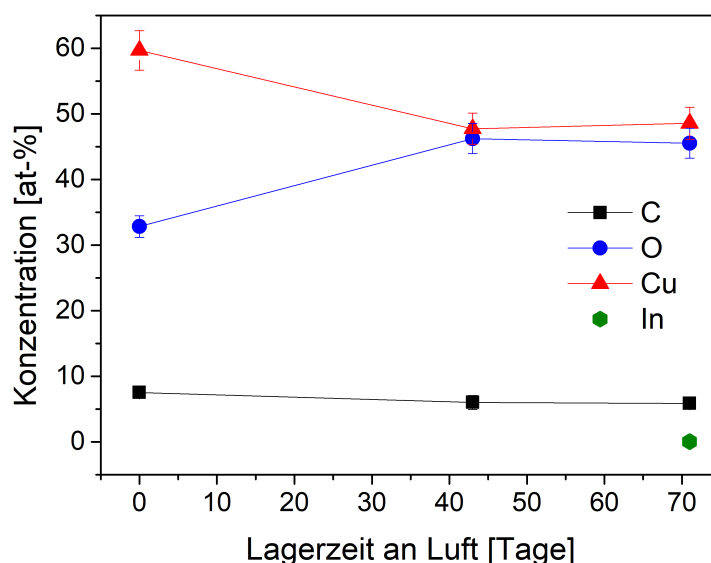


Abbildung 5.1: Messergebnisse der oberflächensensitiven XPS-Analyse von drei verschiedenen Cu-Pulvern, die unterschiedlich lange an Luft gelagert wurden.

Um das Oxidations- und Reduktionsverhalten des Cu-Pulvers bei höheren Temperaturen zu untersuchen wurden TGA-Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse der TGA sind in Abbildung 5.2 dargestellt und zeigen die Massenänderungen von drei Proben, die rein in Ar (schwarze Kurve),

3 Tage (blaue Kurve) bzw. 96 Tage (grüne Kurve) in Luft gelagert wurden. Alle drei Proben zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, der von einer starken Massezunahme während der Oxidation in synthetischer Luft geprägt ist. Erst nach ca. 1 h bei 350 °C und einer Massezunahme von 7-8 % divergieren die drei Kurven. Die schwarze Kurve (Lagerung rein in Ar) zeigt die größte Massezunahme und erreicht am Ende des Oxidationsschritts ($t = 350$ min) eine Massezunahme von 10,16 %. Das Pulver, das für 96 Tage an Luft gelagert wurde, weist mit 9,75 % die geringste Massezunahme auf. Die Probe, die für 3 Tage an Luft gelagert wurde liegt mit 10,01 % zwischen den beiden anderen. Direkt mit dem Beginn des Zustroms des wasserstoffhaltigen Formiergases ($t = 380$ min) beginnt die Masse aller drei Proben stark zu sinken und erreicht bereits nach 20 Minuten den Massebereich der Einwaage. Sobald keine Masseveränderung mehr festzustellen war, wurde die Zufuhr des Formiergases gestoppt ($t = 425$ min) und erneut mit N_2 gespült. Die finale Masse nach dem Reduktionsschritt stimmt bei der rein in Ar gelagerten Probe mit $100,03 \pm 0,01$ % relativen Masse sehr genau mit der Einwaage überein. Die 3 Tage an Luft gelagerte Probe weist mit einer relativen Masse von $99,98 \pm 0,01$ % eine minimal geringere Masse auf als zuvor eingewogen wurde. Die für 96 Tage an Luft gelagerten Probe zeigt mit einer finalen relativen Masse von $99,95 \pm 0,01$ % den größten Gewichtsunterschied im Vergleich zur Einwaage, was den größten Masseverlust durch die Reduktion bedeutet.

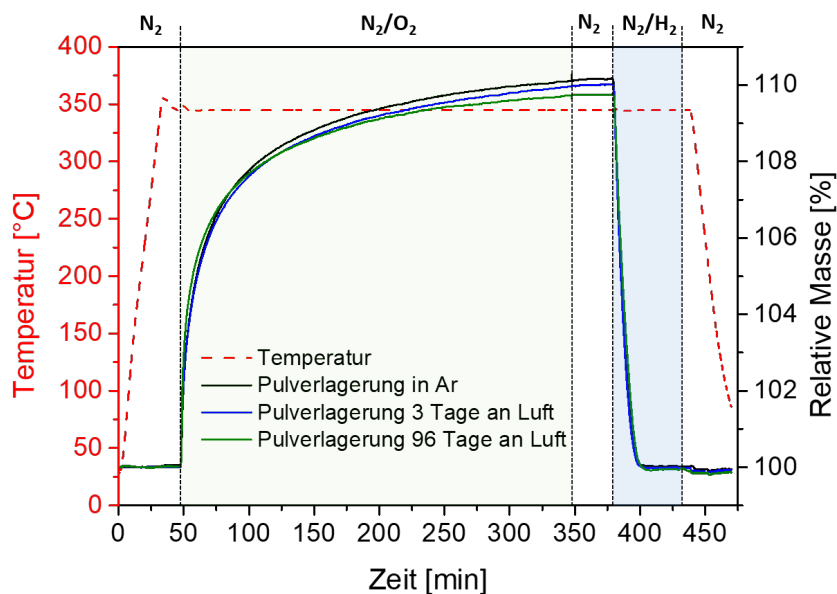


Abbildung 5.2: Messergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) von drei Cu-Pulverproben, die entweder in Ar (schwarz) oder für 3 (blau) bzw. 96 Tage (grün) an Luft gelagert wurden. Oxidiert wurde bei einer Temperatur von 350 °C in synthetischer Luft (N_2/O_2 , 80/20) für 300 min. Nach einem Spülvorgang für 30 min in N_2 wurden die Pulver in Formiergas (N_2/H_2 , 95/5) reduziert, bis keine Massenänderung mehr zu verzeichnen war.

5.1.2 Einfluss der Suspensionseigenschaften auf die Gründichte

Der Einfluss des Feststoffgehaltes der Suspension auf die Packungsdichte des Grünkörpers nach dem Trocknen ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Hierzu wurde der Feststoffgehalt der Suspension von 30 Vol.-% bis maximal 56 Vol.-% variiert, die Suspension getrocknet und die Grünkörper nach dem Entformen charakterisiert. Jeder Datenpunkt in Abbildung 5.3 wurde von mindestens drei Grünkörpern generiert, die mit Cu-Pulver hergestellt wurden, das 20-30 Tage an Luft gelagert wurde. Der zugehörige Fehlerbalken zeigt die Standardabweichung der gemessenen Gründichten. Die Auftragung zeigt, dass mit steigendem Feststoffgehalt des Cu-Pulvers in der wässrigen Suspension auch die resultierende Gründichte zunimmt. Mit 30 Vol.-% Cu-Pulver in der Suspension lassen sich Grünkörper mit einer Dichte von 59,9 % ($\pm 1,3$ %) herstellen. Grünkörper, hergestellt aus Suspensionen mit 56 Vol.-% Cu-Pulver, weisen eine Packungsdichte von 65,7 Vol.-% ($\pm 0,5$ %) auf. Alle dazwischenliegenden Füllgrade folgen einem linearen Trend, was durch die 95 %-Konfidenzintervalle (siehe gestrichelte blaue Linien in 5.3) gezeigt ist. 56 Vol.-% ist dabei der maximale Füllgrad, bei dem noch gießbare und homogene Suspensionen hergestellt werden können. Bei weiterer Zugabe von Metallpulver entsteht eine zähe, feste Masse, die nicht mehr homogenisierbar ist und zudem nicht mehr in die Silikonformen gegossen werden kann. Für die folgenden Untersuchungen des Sinterverhaltens wurden jeweils Grünkörpern verwendet, die aus Suspensionen mit 56 Vol.-% Cu-Pulver hergestellt wurden.

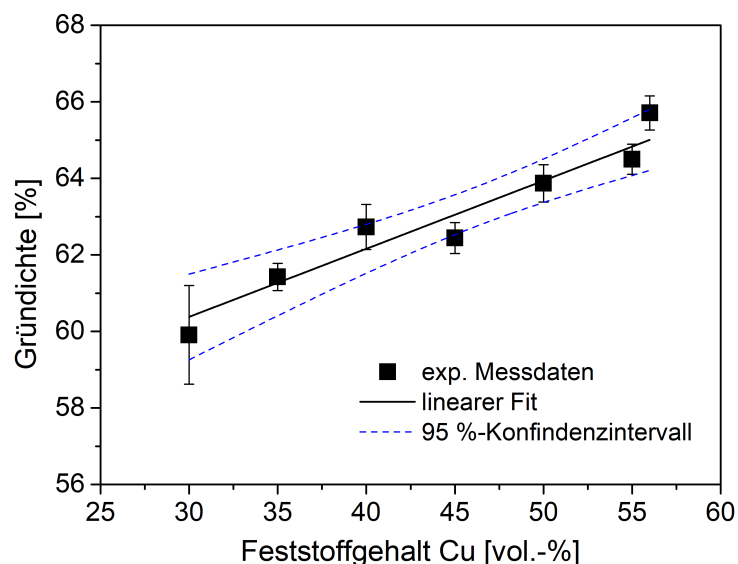


Abbildung 5.3: Einfluss des Feststoffanteils in der Cu-Pulversuspension auf die Gründichte nach dem Trocknungsprozess. Das Cu-Pulver wurde zuvor 30 Tage an Luft gelagert.

5.1.3 Einfluss der Pulverlagerung auf die Gründichte

Das Cu-Pulver für die Herstellung der Cu-Pulversuspensionen wurde in einer mit Ar gefüllten Handschuhbox gelagert und für die Versuche in eine Glasflasche abgefüllt, welche für die Versuche an Luft gelagert wurde. Bei Folgeversuchen konnte beobachtet werden, dass Cu-Pulver, welches längere Zeit an Luft in einer Glasflasche gelagert wurde, ein verbessertes Dispersionsverhalten zeigte. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Lagerzeit an Luft auf die Packungsdichte der Grünkörper systematisch untersucht. Die Abhängigkeit der Gründichte von der Lagerzeit des Pulvers an Luft ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Hierbei wurden alle Proben über die Suspensionsroute mit einem Feststoffgehalt von 56 Vol.-% hergestellt. Die Grafik zeigt, dass eine längere Lagerzeit des Pulvers an Luft die Packungsdichte der Grünkörper erhöht. Mit Cu-Pulver, welches durchgängig in Ar gelagert wurde (0 Tage an Luft), ist mit 61,7 % ($\pm 1,3$ %) die geringste Gründichte bei der Herstellung von Grünkörpern mit der zuvor beschriebenen Suspensionsroute erreichbar. Im Gegensatz dazu sind Gründichten von über 70 % erreichbar, wenn das Pulver zuvor länger als 75 Tage an Luft gelagert wurde. Bei noch längeren Lagerzeiten nimmt der Einfluss der Lagerzeit jedoch ab und es ist keine wesentliche Steigerung der Gründichte mehr zu erkennen. Die Datenpunkte in Abbildung 5.4 sind durch eine Fitfunktion mit logistischem Wachstum und einer oberen Schranke von 72,1 % angenähert. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt für diese Funktion 0,96.

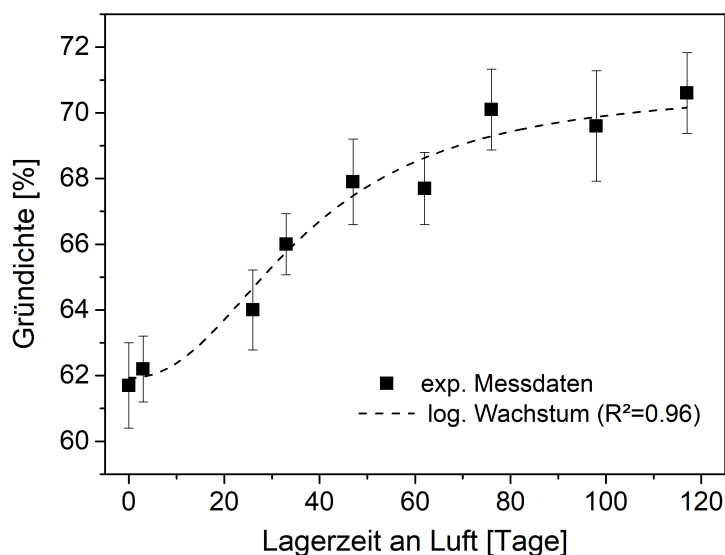


Abbildung 5.4: Einfluss der Lagerzeit des Cu-Pulvers an Luft auf die Packungsdichte von Grünkörpern, hergestellt durch die in Kapitel 4.2 beschriebenen Suspensionsroute. Alle Suspensionen wurden mit 56 Vol.-% Cu-Pulver hergestellt.

Die Packungsdichte der Grünkörper, die über die Suspensionsroute hergestellt werden, kann somit durch die Variation des Füllgrades und der Lagerbedingungen des Cu-Pulvers eingestellt werden. Dadurch sind Gründichten von knapp unter 60 % bis ca. 70 % möglich.

5.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Das in Kapitel 4.2 eingeführte suspensionsbasierte Verfahren zur Herstellung von Cu-Pulvergrünkörpern ermöglicht die Fertigung von organikarmen Grünkörpern mit unterschiedlichen Packungsdichten. Durch die Variation der Lagerbedingung des Cu-Pulvers und des Feststoffgehaltes in der Suspension kann die Gründichte gezielt eingestellt werden, was in Kapitel 5.1.2 dargestellt ist. Die genaue Beeinflussung durch diese beiden Faktoren wird im Folgenden diskutiert.

Einfluss des Füllgrads auf die Sedimentation

Abbildung 5.3 zeigt den Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Gründichte nach der Trocknung der in die Silikonformen gegossenen Suspensionen. Die experimentellen Daten zeigen einen linearen Zusammenhang der Gründichte nach dem Trocknen mit dem Feststoffgehalt in der Suspension. Dieser Einfluss des Feststoffgehalts kann über die Stabilität der Suspension erklärt werden, die in kolloidalen Systemen oder Metallpulversuspensionen maßgeblich durch die Wechselwirkungen der Partikel untereinander und mit dem Suspensionsmedium bestimmt ist. Der Aufbau des Sediments, und damit die Grünkörpermorphologie, ist dabei wesentlich durch die Geschwindigkeit des Sedimentationsvorgangs beeinflusst [126]. Eine hohe Instabilität der Suspension führt zu einer schnellen Sedimentation der Partikel. Setzen sich die Partikel aufgrund einer geringeren Stabilisierung rasch ab, so bildet sich ein lockeres Sediment, das auch größere Hohlräume zwischen den Partikeln beinhaltet. Dies äußert sich in einer geringeren Gründichte der Grünkörper. In einer stabileren Suspension ist die Absinkgeschwindigkeit deutlich reduziert und das Sediment kann sich langsamer und kontrollierter bilden. Das Resultat nach dem Trocknen ist ein dichteres Sediment und damit ein Grünkörper mit einer höheren Packungsdichte [42, 127, 128]. Abbildung 5.5 zeigt den Einfluss der Sedimentationsgeschwindigkeit auf die Struktur des Sediments, die nach der Trocknung der des Grünkörpers entspricht.

Neben der schnellen Sedimentation kann sich die Instabilität einer Suspension auch in Form von Agglomeration der Partikel äußern, welche durch attraktive Wechselwirkungen der Partikel untereinander bedingt ist. Die Wechselwirkungen der Partikel innerhalb eines Suspensionsmediums ist ein Zusammenspiel aus anziehenden und abstoßenden Kräften, was durch die DLVO-Theorie beschrieben wird [129]. Für mehr Details zu den Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen sei insbesondere auf Referenz [42] verwiesen. Überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen agglomerieren die Partikel. Setzen sich Agglomerate ab, führt dies wiederum zu größeren Hohlräumen im Sediment [46], wie Abbildung 5.6 verdeutlicht.

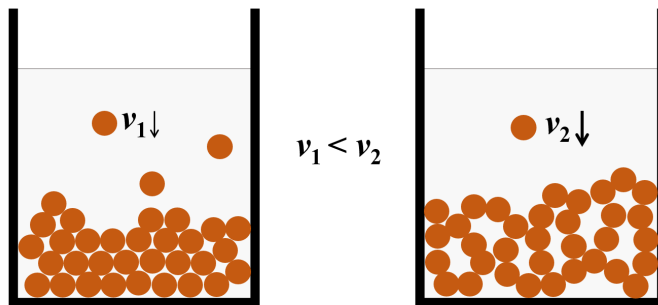


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Einflusses der Sedimentationsgeschwindigkeit v dispersierter Partikel auf die Struktur und Packungsdichte des Sediments (nach [42]).

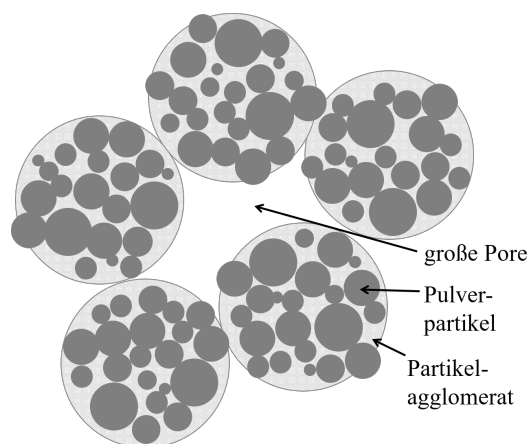


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung von Agglomeraten bestehend aus Pulverpartikeln. Durch die Anhäufung von Agglomeraten entstehen große Hohlräume, die eine Verdichtung während des Sinterns erschweren.

Um die Stabilität der Suspension zu erhöhen, werden organische Additive, sogenannte Dispergatoren, verwendet. Die Dispergatormoleküle belegen die Partikeloberfläche und beeinflussen damit die Wechselwirkung der Partikel untereinander und sollen insbesondere den attraktiven Wechselwirkungen entgegenwirken [130]. Diese Abschirmung kann durch sterische oder elektrostatische Stabilisierung der Partikel erreicht werden. Auch eine Kombination beider Wirkungsweisen ist möglich. Da die Stabilität wässriger Metallpulversuspensionen aufgrund der hohen Partikelmasse nicht sehr hoch ist, wurde mit TODS ein Dispergator verwendet, um Agglomeration der Cu-Partikel zu verhindern. Durch die Erhöhung des Füllgrads befinden sich mehr Partikel pro Volumen, was eine stärkere Interaktion der Partikel untereinander erzwingt. Durch die Verwendung des Dispergators und den hohen Füllgrad stabilisieren sich die Partikel gegenseitig, was sich in einer erhöhten Viskosität auswirkt [131], wodurch die Suspension einen eher glasartigen Zustand erhält. Die Erhöhung der Viskosität von Cu-Pulversuspensionen mit steigendem Füllgrad konnte

Sadja in ihrer Masterarbeit, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde, zeigen [132]. Die langsamere und damit kontrolliertere Sedimentation bei hohem Füllgrad erklärt das Erreichen größerer Packungsdichten im Vergleich zu Suspensionen mit geringerem Füllgrad. Dieser Trend ist jedoch für das hier beschriebene suspensionsbasierte Verfahren begrenzt, da bei höheren Füllgraden als 56 Vol.-% keine homogene und damit auch keine gießbare Metallpulversuspension mehr hergestellt werden kann. Bei geringem Füllgrad befinden sich deutlich weniger Partikel pro Volumen, wodurch die mittlere Distanz zwischen den Partikeln größer ist. Die Partikel interagieren weniger miteinander und die Fließeigenschaften der Suspension entsprechen eher den einer Flüssigkeit. Ein schnelles und unkontrolliertes Absetzen der Pulverpartikel bewirkt eine ungeordnete Stapelung der Partikel, was sich in einer geringen Packungsdichte nach dem Trocknen widerspiegelt.

Einfluss der Oberflächenoxidation auf das Dispersionsverhalten

Neben dem Feststoffgehalt der Suspension konnte die Packungsdichte der getrockneten Grünkörper auch durch die Lagerungsbedingungen des Cu-Pulvers verändert werden. Dies zeigt sich durch die großen Unterschiede der Pulvereigenschaften von Pulvern, die in Ar-Atmosphäre oder an Luft gelagert wurden. Unbehandeltes und rein in Ar gelagertes Cu-Pulver erwies sich als schwer dispergierbar. Bei einem Feststoffgehalt von 56 Vol.-% in der Suspension konnten Gründichten von lediglich 61,7 % (+/- 1,3 %) erreicht werden. Pulver, das an Luft gelagert wurde, zeigte bereits nach wenigen Tagen einen positiven Effekt auf die Dispergierbarkeit und eine damit verbundene Steigerung der Packungsdichte im getrockneten Grünkörper. Auch die Rieselfähigkeit der an Luft gelagerten Pulver verbesserte sich mit zunehmender Lagerzeit an Luft. Durch das Verfahren XPS können Informationen aus oberflächennahen Atomlagen gewonnen werden. Abbildung 5.1 zeigt die Messergebnisse der XPS-Analyse von rein in Ar und an Luft gelagerten Pulverproben. Die Ergebnisse zeigen, dass der Sauerstoffanteil in Oberflächennähe der an Luft gelagerten Pulver (45,2 und 46,3 %) deutlich größer ist, als bei der unter Schutzgas gelagerten Probe (32,8 %). Die C-Konzentration ist bei allen drei Proben gleich und damit unabhängig von der Lagerzeit an Luft. C-Verbindungen sind typische Verunreinigung, die auch bei bereits kurzen Expositionszeiten in Luft auf Oberflächen vorhanden sind [133]. Die geringe Menge an In in der für 71 Tage an Luft gelagerten Probe ist auf die In-Folie zurückzuführen, auf die die Pulverproben gepresst wurden. Sollte die Exposition der Probe in der sauerstoffreichen Luft zur Bildung einer Oxidationsschicht führen, so müsste sich dies auch in der thermogravimetrischen Untersuchung äußern, bei der unterschiedlich gelagerte Pulver kontrolliert oxidiert und wieder reduziert werden. Die Ergebnisse, die in Abbildung 5.2 dargestellt sind, zeigen, dass die relative Massezunahme während der Oxidation der unterschiedlich gelagerten Pulver von der Lagerzeit an Luft abhängt. Mit steigender Expositionszeit des Pulvers an Luft nimmt die maximal erreichbare relative Massezunahme während der Oxidation ab, was durch die bereits vorhandene Oxidationsschicht beim eingewogenen Pulver zu erklären ist. Dementsprechend müsste die bereits zuvor vorhandene Oxidationsschicht

während des Reduktionsschritts reduziert werden, was zu einem Masseverlust relativ zur Einwaage führen müsste. Mit 99,98 % (3 Tage an Luft) und 99,95 % (96 Tage an Luft) der relativen Masse im Vergleich zur Einwaage zeigt sich ein geringer Massenverlust durch die TGA, während das rein in Ar gelagerte Pulver mit 100,03 % eine leicht höhere Masse im Vergleich zur Einwaage aufweist. Bedingt durch den Messfehler der Waage von $10 \mu\text{g}$ ($\pm 0,01 \%$) bezogen auf geeichte Referenzmessungen liegen die finalen Massen der drei Pulverproben sehr nahe beieinander. Dass selbst die in Ar gelagerte Probe nach der Oxidation und Reduktion eine etwas höhere Masse als die Einwaage aufweist, kann durch eine nicht vollständige Reduktion erklärt werden. Selbst unter der Berücksichtigung dieses möglichen Fehlers ist dennoch ein Trend mit steigender Lagerzeit an Luft zu erkennen, der auf einen unterschiedlichen Oxidationsgrad im Ausgangspulver abhängig von der Lagerzeit an Luft schließen lässt.

Unter der Annahme, dass die Massendifferenz zur Einwaage einer Oxidschicht zuzuordnen ist, kann die Dicke der bei der Lagerung an Luft gebildeten Oxidschicht durch eine vereinfachte geometrische Betrachtung abgeschätzt werden. Für das Volumen einer Kugelschale bzw. das Volumen der Oxidschicht V_o auf einem sphärischen Pulverpartikel gilt:

$$V_o = \frac{4}{3}\pi(r_o + r_p)^3 - \frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (5.1)$$

r_o ist dabei die Dicke der Kugelschale, bzw. der Oxidschicht, und r_p der Radius des von der Hülle umgebenen Partikels. Aufgelöst nach r_o ergibt sich folgende Gleichung, mit der die Oxidschichtdicke bei einer bekannten Partikelgröße und einem bekannten Oxidvolumen berechnet werden kann:

$$r_o = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot V_o + r_p^3} \quad (5.2)$$

Aus der Differenz der Einwaage vor und nach der Reduktion der TGA, kann die Masse der Oxidschicht bestimmt werden, die unter Berücksichtigung der Dichte von Cu_2O ($6,00 \text{ g/cm}^3$) auf das Gesamtvolumen des Oxids schließen lässt. Da sich bei der Oxidation von Cu zunächst eine Cu_2O -Schicht bildet, welche im weiteren Verlauf der Oxidation bei höheren Temperaturen von einer CuO -Schicht bedeckt wird, wird mit der Dichte von Cu_2O gerechnet [134]. Für diese grobe Abschätzung wird das verwendete Cu-Pulver auf seine mittlere Partikelgröße mit einem Radius r_p reduziert, welche aus der Partikelgrößenverteilung bestimmt wurde und $6,345 \mu\text{m}$ beträgt. Aus der Einwaage der Pulverprobe und des damit verbundenen Gesamtvolumens kann die Anzahl an Partikeln in der Einwaage berechnet werden und das Oxidvolumen pro Partikel bestimmt werden. Für die Einwaage von 75 mg und einer darin enthaltenen Oxidmasse von $38 \pm 10 \text{ mg}$, berechnet aus der relativen Masse von $99,95 \%$ nach der Reduktion der TGA (Probe für 96 Tage an Luft gelagert), ergibt sich eine mittlere Oxidschicht von $12,3 \pm 3,2 \text{ nm}$. In Abbildung 5.7 sind die

abgeschätzten Oxidschichtdicken in Abhängigkeit der Lagerzeit an Luft aufgetragen. Die berechneten Daten folgen einem parabolischen Trend, der die Oxidschichtdicke d_o in Abhängigkeit der Lagerzeit t mit folgender Funktion abbildet:

$$d_o = 3,66 \cdot t^{0,266} \quad (5.3)$$

Die Bildung einer nicht-passivierenden und stabilen Oxidschicht folgt typischerweise einem parabolischen Oxidationsgesetz [135]. Das Oxidationsverhalten von Cu ist in einem breiten Temperaturbereich bereits weitreichend untersucht worden und es ist bekannt, dass sich bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) eine nicht-passivierende amorphe Oxidschicht ausbildet, die eine fortschreitende Oxidation nicht verhindert [136–141]. Die Bildung der Oxidschicht folgt dabei bei hohen und niedrigen Temperaturen einem parabolischem Verlauf [136, 142, 143]. White et al. [142] untersuchten die Oxidbildung von Cu_2O bei Raumtemperatur und beschreiben in ihrer Veröffentlichung eine Oxidschicht von 5 nm Dicke, die sich bereits nach 20 Stunden ausgebildet hat. Campbell und Thomas [144] studierten ebenfalls die Bildung von Cu_2O auf einer zuvor in H_2 reduzierten Cu-Oberfläche für einen Zeitraum von insgesamt 21 Monaten. Bereits nach mehreren Stunden waren in Übereinstimmung mit White et al. wenige nm Oxid gebildet, dessen Schichtdicke bis zum Ablauf der vollen 21 Monate noch auf 9 nm anwuchs. Diese Ergebnisse stimmen mit den unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen für die in dieser Arbeit berechneten Oxidschichtdicke überein und zeigen, dass sich bereits nach wenigen Tagen eine Oxidschicht bildet, die sich auch im Verlauf von mehreren Monaten noch weiter, jedoch sehr langsam, ausbildet. Die Lagerung des Cu-Pulvers an Luft wirkt sich demnach auch im Verlauf von einigen Tagen und Monaten noch auf die Bildung einer Oxidschicht, die das Dispersionsverhalten des Pulvers beeinflusst, aus.

Der Reduktionsschritt während der TGA in wasserstoffhaltigem Formiergas zeigt, dass eine nahezu vollständige Reduktion von Kupferoxiden in H_2 auch bei relativ geringen Temperaturen von 350 °C innerhalb von weniger als 30 Minuten gewährleistet ist. Übertragen auf den Sinterprozess der Cu-Proben in H_2 bedeutet dies, dass kein separater isothermer Reduktionsschritt während des Sinterns notwendig ist, da die Cu-Oberfläche bereits während der Aufheizphase - deutlich vor Einsetzen der für die Verdichtung erforderlichen Diffusionsprozesse - vollständig reduziert wird. Die beiden Analyseverfahren XPS und TGA beweisen damit die Existenz einer Oxidschicht, die sich bei der Lagerung in Luft ausbildet. Die sich mit der Lagerzeit ändernden Pulvereigenschaften (siehe Ergebnisse in 5.1.1 und Abbildung 5.4) können daher mit der Ausbildung einer nicht passivierenden Oxidschicht auf der Pulveroberfläche erklärt werden, die im Verlauf der untersuchten Lagerzeit (bis 120 Tage) weiter wächst und das Dispersionsverhalten der Partikel verbessert. Reines Cu besitzt mit 1520 mJ/m² [145] eine relativ hohe Oberflächenenergie, die durch steigenden Sauerstoffgehalt herabgesetzt werden kann, wie Bauer et al. experimentell zeigen konnten [146]. Die Wechselwirkung der Partikel untereinander hängt stark von der jeweiligen Oberflächenenergie ab. So wirkt sich die Oberflächenenergie der Partikel innerhalb einer Suspension auf das

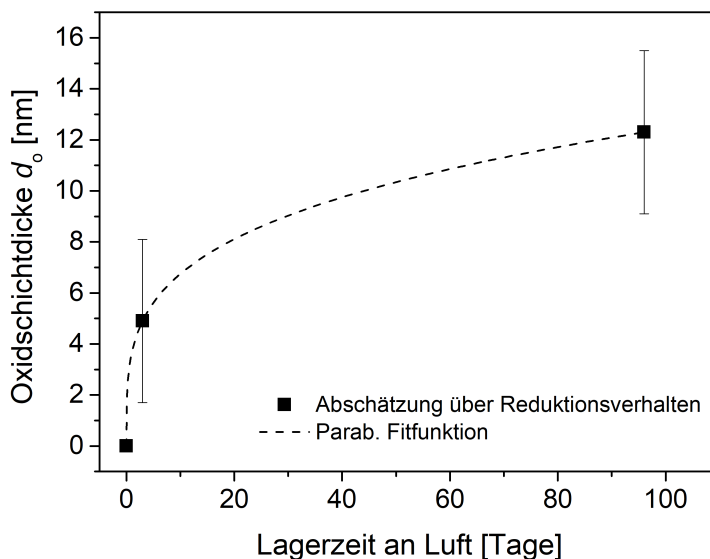


Abbildung 5.7: Einfluss der Lagerzeit des Cu-Pulvers bei Raumtemperatur an Luft auf die Oxidschichtdicke.

Zeta-Potential aus, das die Potentiale der geladenen Oberflächen beschreibt und ein Maß für die Dispergierbarkeit ist [147]. Hohe Oberflächenenergien sind energetisch ungünstig, weshalb das System die freie Oberfläche möglichst minimieren will. Partikel mit hohen Oberflächenenergien ziehen sich daher gegenseitig an, weshalb es zur Agglomeration kommt. Dies wiederum erklärt die geringere Rieselfähigkeit des nicht-oxidierten Cu-Pulvers. Durch die Oxidation der Partikeloberfläche wird die spezifische Oberflächenenergie des Cu-Pulvers herabgesetzt und das System tendiert weniger zur Agglomeratbildung. Dies zeigt sich neben der besseren Rieselfähigkeit des Pulvers auch in einem verbesserten Dispersionsverhalten, das trotz der Verwendung eines Dispergators von der Oberflächenstruktur des Pulvers abhängig zu sein scheint. Der verwendete Dispergator TODS zeigt eine sehr gute Dispersionswirkung bei oxidischen Keramiken [116, 117], was eine Erklärung dafür sein könnte, dass die Wirksamkeit des Dispergators und damit die Stabilität der Suspensionen mit dem Oxidationsgrad des Pulvers zunimmt.

Durch die Dispergierung der Cu-Partikel in wässriger Umgebung können zudem Cu-Ionen in Lösung gehen, die die Ladungsverhältnisse in der Suspension stark beeinflusst [148]. Die Löslichkeit der Cu-Ionen einer Partikeloberfläche hängt dabei stark davon ab, ob die Oberfläche oxidiert ist oder nicht, wie Viera et al. [125] zeigen. Die veränderten Ionenkonzentrationen in Lösung können sich auf die Oberflächenladungen der Partikel auswirken, was die Wechselwirkungen der Partikel untereinander beeinflusst.

Wie die Versuche gezeigt haben kann durch die Oxidation des Cu-Pulvers, neben dem gesteigerten Dispersionsverhalten auch das allgemeine Pulverhandling verbessert werden. Von einer verbesserten Rieselfähigkeit des Pulvers könnten bspw. auch pulverbettbasierte Fertigungsverfahren, wie SLM und BJ, wo das Auftragen von trockenem Metallpulver eine entscheidende Rolle für die Güte des Pulverbetts spielt, profitieren [93, 149]. Die gezielte Oxidation wäre speziell für BJ im weiteren Verlauf der Prozesskette nicht störend, da die Reduktion der Oxide während des Sinterprozesses durch die Verwendung von H_2 gewährleistet ist.

Fazit zur Herstellung von Cu-Grünkörpern über Metallpulversuspensionen

Grundsätzlich ermöglicht die gewählte Herstellungsrouten von Cu-Pulvergrünkörpern über das Suspensionsgießen die gezielte Steuerung der Packungsdichte. Darüber hinaus sind mit dieser Verarbeitung von Metallpulvern deutlich größere Packungsdichten zu erzielen, was auch auf andere Fertigungsverfahren übertragen werden kann. Diese Vorteile werden bereits bei dem etablierten MIM-Prozess, bei dem das Metallpulver in einer Polymerschmelze zusammen mit organischen Additiven zu einem Feedstock mit Packungsdichten über 60 % verarbeitet wird, genutzt. Die pulverbettbasierten additiven Fertigungsverfahren wie SLM, EBM und BJ verwenden üblicherweise ein trocken aufgerakeltes oder aufgeschüttetes Pulverbett. Dadurch ist die Packungsdichte des Pulverbettes durch die geringe Schüttdichte begrenzt, was sich negativ auf die Bauteilqualität auswirkt. Im Fall von BJ hängt die Sinterdichte stark von der Gründichte ab, wodurch bei einem lockeren Pulverbett keine hohe Qualität erreicht werden kann. Bedingt durch den Schmelzvorgang bei SLM bestimmt die Packungsdichte des Pulverbetts den Schrumpf und damit die Genauigkeit des Prozesses. Durch den Aufbau eines Pulverbettes über den Weg der hochgefüllten Metallpulversuspensionen könnte hier eine weitreichende Verbesserung der Pulverbettqualität erreicht werden.

5.2 Sinterverhalten von Cu

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse des Sinterverhaltens von Cu-Pulver aufgeführt. Neben dem Einfluss der Gründichte werden Faktoren wie die Temperatur und die Haltezeit auf die resultierende Sinterdichte beschrieben. Die Entwicklung des mikrostrukturellen Gefüges während des Sinterprozesses wird anhand von metallographischen Schliffen präsentiert und ein neuer Parameter zur Bewertung gesinterter Mikrostrukturen eingeführt. Anhand dieser Ergebnisse werden die Grenzen der konventionellen Sinterung durch die mikrostrukturelle Entwicklung diskutiert.

5.2.1 Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte

Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss der durch das Suspensionsgießverfahren variierbaren Gründichte (siehe vorheriges Kapitel) auf die resultierende Sinterdichte nach dreistündigem Sintern bei

1080 °C in Wasserstoff. Für diese Auftragung wurden alle gesinterten Einzelproben bzgl. ihrer Gründichte sortiert und zu einer ganzzahligen Prozentangabe zusammengefasst. Jeder Datenpunkt besteht somit aus mehreren Einzelproben mit einer Spanne der Gründichte von $\pm 0,5\%$, die aufgrund der besseren Übersichtlichkeit zusammengefasst dargestellt sind. Die Fehlerbalken in x- und y-Richtung ergeben sich aus der Abweichung aller Einzelproben von der mittleren Grün- bzw. Sinterdichte einer Datengruppe. Der Bereich der Gründichte auf der Abszisse ist durch das Suspensionsgießverfahren (schwarze Quadrate) begrenzt, wodurch Gründichten von 58-72 % möglich sind. Die Auftragung zeigt, dass mit größeren Gründichten die Sinterdichte steigt. So sind bei einer Gründichte von unter 60 % Sinterdichten von ca. 95-96 % erreichbar. Im Gegensatz dazu sind bei Gründichten von knapp über 70 % Sinterdichten von ca. 98 % zu erreichen. Der rote runde Datenpunkt in 5.8 zeigt das Ergebnis einer reinen Pulverschüttung gesintert in einem Keramiktiegel. Bei einer Schüttdichte von 56,5 % ($\pm 1,2\%$) wurde eine Sinterdichte von 94,8 % ($\pm 0,2\%$) erreicht, was dem Trend des Einflusses der Gründichte auf die Sinterdichte folgt. Die Pulverschüttung stellt damit das untere Ende der Auftragung mit der geringsten Packungs- und Sinterdichte dar.

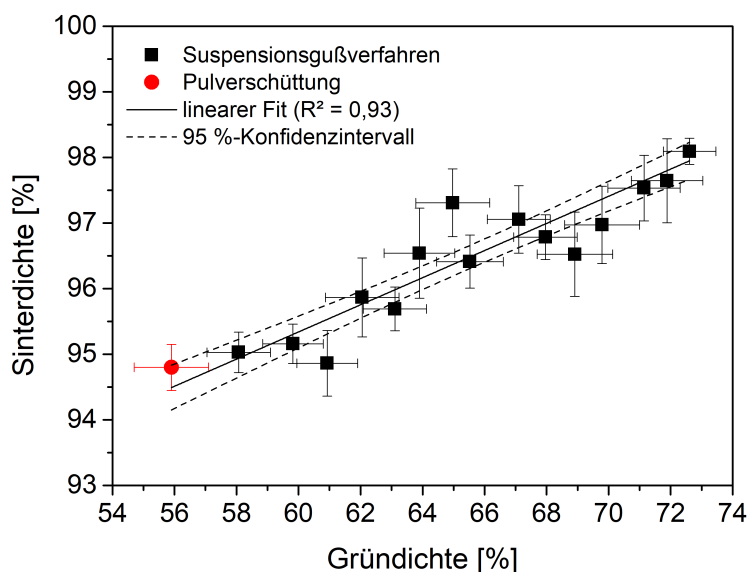


Abbildung 5.8: Einfluss der Gründichte von Cu-Pulvergrünkörpern auf die Sinterdichte nach drucklosem Sintern bei 1080 °C für 3 h in H₂. Jeder Datenpunkt wurde aus mindestens drei Einzelproben generiert.

Die Ausgleichsgerade weist eine Steigung von 0,21 auf. Dies entspricht bei Erhöhung der Gründichte um 1 % einer Steigerung der Sinterdichte um 0,21 %. Mit einer Steigerung der Packungsdichte von 56 %, was einer Pulverschüttung entspricht, auf eine Gründichte von ca. 70 %, was über Suspensionen erreicht werden kann, lassen sich ca. 3 % höhere Sinterdichten erreichen.

5.2.2 Verdichtungsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und Haltezeit

Der klassische Sinterprozess findet üblicherweise bei hohen Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes statt. Dabei werden Heiz- und Abkühlrampen von mehreren K/min gefahren und die maximale Temperatur für mehrere Stunden isotherm gehalten. Für Kupfer mit einem Schmelzpunkt von 1084 °C sind Sintertemperaturen von ca. 1000 - 1080 °C üblich [4, 97, 150, 151]. Zur Untersuchung des Sinterverhaltens von Kupfer wurde zunächst bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes gesintert. Im Anschluss werden weitere Temperaturen angefahren und für unterschiedliche Zeiten gehalten, um den Einfluss der Sintertemperatur zu untersuchen.

Sinterkurve

Die Charakterisierung des Sinterprozesses wurde über die zeitliche Änderung der Dichte, die durch die Volumenänderung bedingt ist, durchgeführt. Abbildung 5.9 zeigt die Sinterkurve (Dichte gegen Zeit) einer drucklosen Sinterung bei 1075 °C von Cu-Grünkörpern, die über die zuvor beschriebene Suspensionsroute (siehe 4.2) hergestellt wurden. Die maximale Haltezeit bei 1075 °C betrug 3 h. Das Temperaturprofil ist durch die rote gestrichelte Linie dargestellt. Die Heizrate betrug dabei 5 K/min, sodass nach 215 Minuten die maximale Sintertemperatur von 1075 °C erreicht wurde. Die maximale Sintertemperatur wurde auf 1075 °C festgelegt, um den Schmelzpunkt des Kupfers von 1084 °C nicht durch leichte Temperaturschwankungen im Ofen zu überschreiten. Für die Abbruchversuche in Abbildung 5.9 wurde an Luft gelagertes Pulver und Grünkörper mit Gründichten von ca. 70 % verwendet. Für jeden Sinterabbruchversuch wurden drei Grünkörper mit bekannter Gründichte verwendet und die Ergebnisse der drei Proben für jeden Datenpunkt gemittelt. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Streuung der Grün- und Sinterdichte einer Charge bzw. ist unter Berücksichtigung der Messfehler berechnet. Details zur Fehlerbetrachtung sind dem Anhang A.3 zu entnehmen. Alle Versuche wurden durch die Schnellkühlung beendet. Lediglich die Proben des letzten Datenpunkts bei 610 Minuten wurden durch das vollständige Temperaturprofil inklusive einer Abkühlrate von 5 K/min gesintert. Charakteristische Gefügebilder bei 900 °C, nach 2 h Haltezeit bei 1075 °C, sowie am Ende des Sinterprozesses sind jeweils als runde Ausschnitte im Diagramm dargestellt.

Der erste Datenpunkt bei einer Sinterzeit von 0 min steht für die Grünkörper mit einer Gründichte von 69,5 % ($\pm 1,4$ %) und war Ausgangszustand für alle Sinterungen dieser Sinterreihe. Zu Beginn der Aufheizphase bis zu einer Temperatur von 700 °C ist keine Verdichtung zu erkennen. Erst bei Erreichen von 800 °C nach einer Sinterzeit von 160 min ist ein Anstieg der Dichte zu erkennen (71,4 % $\pm 0,8$ %). In den folgenden Minuten steigt die Verdichtung rasant an und erreicht bei 895 °C nach 179 min eine maximale Verdichtungsrate von 0,63 %/min. Bei Erreichen der maximalen Sintertemperatur von 1075 °C nach 215 minütiger Aufheizphase weisen die Proben bereits

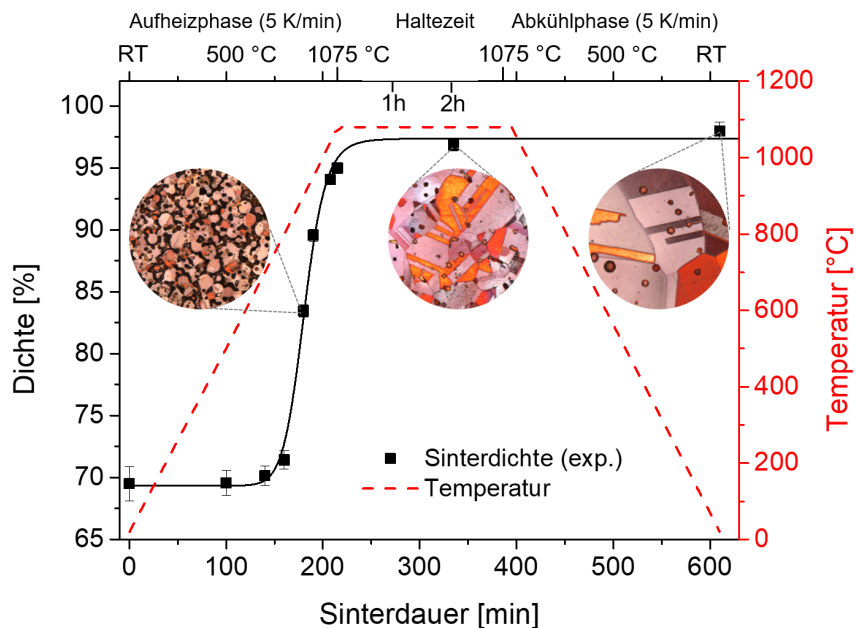


Abbildung 5.9: Sinterkurve und Mikrostrukturen von drucklos in H_2 gesinterten Cu-Grünkörpern mit einer Gründichte von 70 %, die über eine Suspensionsroute hergestellt wurden. Die maximale Sintertemperatur betrug 1075 °C bei einer Heizrate von 5 K/min. Das Temperaturprofil ist in rot dargestellt. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

eine Dichte von 94,9 % ($\pm 0,4$ %) auf. Während der verbleibenden dreistündigen Haltezeit bei maximaler Temperatur und der anschließenden Abkühlphase verändert sich die Dichte nur noch um wenige Prozent, sodass am Ende eine finale Sinterdichte von 98,0 % ($\pm 0,7$ %) erreicht wird. Der Einfluss der initialen Gründichte auf die Sinterdichte wurde im vorherigen Kapitel 5.2.1 gezeigt. Um den Einfluss der anfänglichen Gründichte auf den Verlauf der Verdichtungskurve im Detail zu untersuchen, wurde eine weitere Sinterkurve mit geringeren Ausgangsdichten aufgenommen. Abbildung 5.10 zeigt die Sinterkurve von Grünkörpern mit Gründichten von 62,6 % ($\pm 1,2$ %). Analog zur Sinterkurve mit größeren Ausgangsdichten (siehe Abbildung 5.9) verändert sich die Dichte bis 700 °C (140 min) nicht. Erst bei größeren Temperaturen beginnt die Verdichtungsrate deutlich zu steigen und erreicht auch hier zwischen 800 (66,1 %) und 1000 °C (83,5 %) das Maximum. Bei Erreichen der maximalen Sintertemperatur nach 215 Minuten weisen die Proben eine Dichte von 90,8 % ($\pm 0,5$ %) auf, was ca. 4 % unterhalb der Sinterkurve mit der höheren Gründichte liegt. Im weiteren isothermen Sinterverlauf steigt die Dichte innerhalb der 3h Haltezeit um weitere 4,3 % auf die maximale Sinterdichte von 95,8 % ($\pm 0,6$ %). Die Sinterdichte von Grünkörpern mit 62,5 % Gründichte liegt damit 2,2 % unterhalb der von Grünkörpern mit 70 % Gründichte.

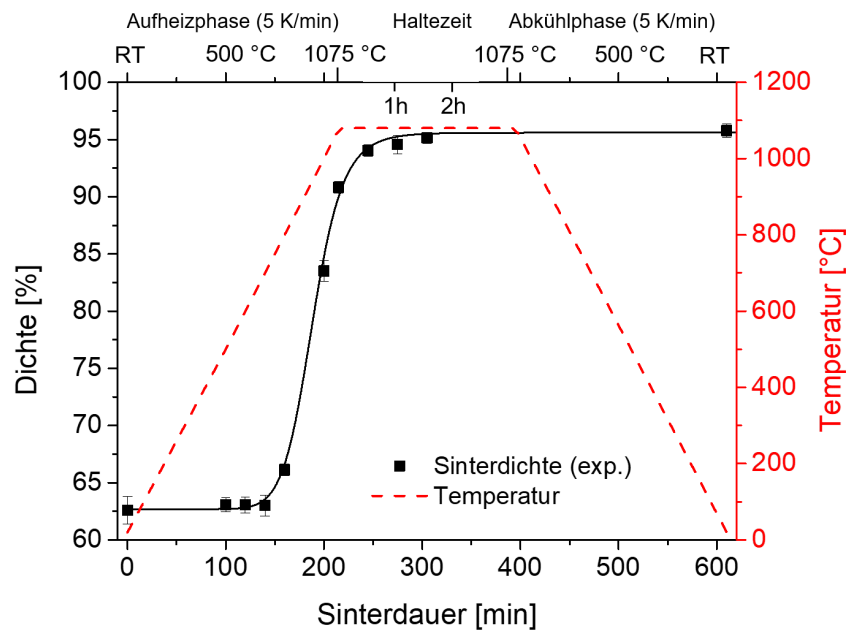


Abbildung 5.10: Sinterkurve von drucklos in H_2 gesinterten Cu-Pulvergrünkörpern mit einer Gründichte von 62,6 % ($\pm 1,2$ %), die über eine Suspensionsroute hergestellt wurden. Die maximale Sintertemperatur betrug 1075 °C bei einer Heizrate von 5 K/min. Das Temperaturprofil ist in rot dargestellt.

Abbildung 5.11 zeigt die Mikrostrukturen von vier (teilweise) gesinterten Cu-Grünkörpern mit Gründichten > 65 % mit Angabe der jeweiligen Dichte. In den Bildern a-c sind die Mikrostrukturen während der Aufheizphase bei 800 °C (Bild a), 900 °C (Bild b) bzw. bei Erreichen der maximalen Sintertemperatur von 1075 °C (Bild c) zu sehen. Bild d zeigt das finale Gefüge mit einer Dichte von 98,0 % nach 3 h Sinterung bei 1075 °C. Während bei 800 °C (71,4 %) noch die einzelnen Pulverpartikel zuordenbar und durch kleine Kontaktstellen miteinander verbunden sind, besteht die Probe bei 900 °C (81,8 %) bereits aus einem stark vernetzten, unregelmäßigen Gefüge mit einem Porenanteil von 18,2 %. Die Poren sind schlauchförmig und erstrecken sich im zweidimensionalen Schliffbild teilweise über mehr als 20 μm . Bei Erreichen der maximalen Sintertemperatur (Bild c) sind die Poren deutlich kleiner und voneinander abgeschlossen und das Gefüge weist eine Dichte von 92,6 % auf. Die Porenform ist jedoch noch immer unregelmäßig und nur selten kreisförmig. Nach 3 h Sinterung sind alle Poren sphärisch und bis zu 10 μm groß. Die Porenanzahl hat sich im Vergleich zu den vorherigen Sinterstadien deutlich reduziert (siehe folgendes Kapitel).

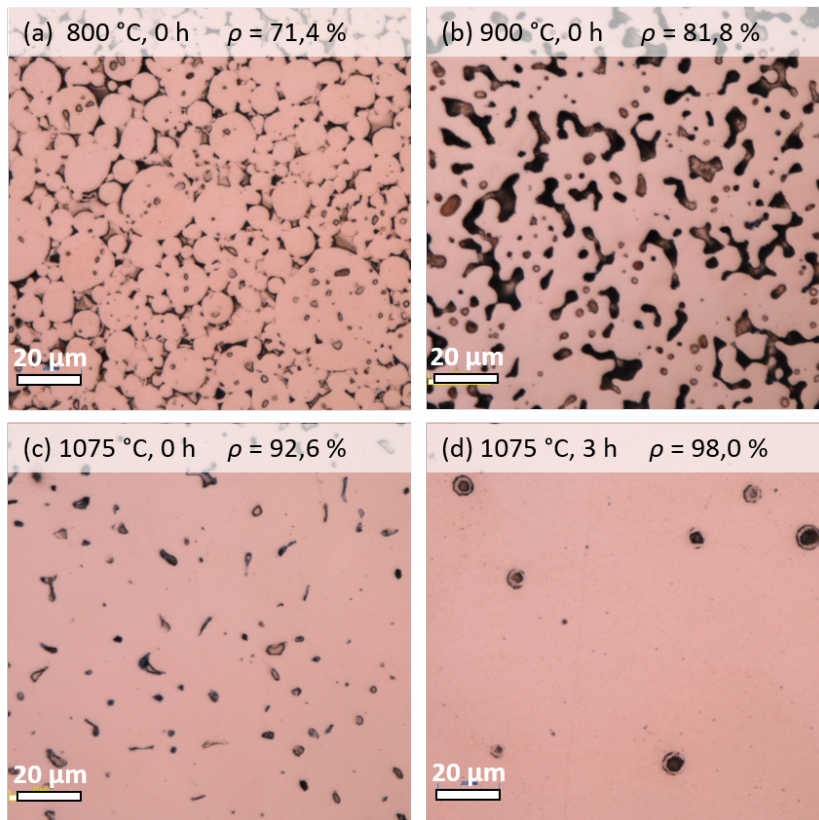


Abbildung 5.11: Mikrostrukturen mit Dichteangabe während des Sinterns von Cu-Grünkörpern in H_2 . Die Abbildungen a-c zeigen die Gefügebilder während der Aufheizphase (5 K/min) bei Erreichen von 800 °C (a), 900 °C (b) und 1075 °C (c). Abbildung d zeigt das Gefüge nach 3 h Sinterung bei 1075 °C.

Einfluss der Sintertemperatur auf die Verdichtung

Um den Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung der Mikrostruktur von Kupfer während des Sinterns zu untersuchen, wurden isotherme Sinterungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Da eine langsame Aufheizphase große mikrostrukturelle Veränderungen schon vor Erreichen der maximalen Sintertemperatur zur Folge haben kann, wurde mit 15 K/min eine möglichst große Aufheizrate gewählt. Nur dadurch kann gewährleistet werden, dass lediglich der Einfluss der Sintertemperatur auf die mikrostrukturelle Entwicklung des Gefüges untersucht wird. Für alle folgenden Kapitel wird das Erreichen der isothermen Sintertemperatur jeweils als Startpunkt der Sinterung ($t = 0$) angegeben. Abbildung 5.12 zeigt die Sinterkurven von isothermen Sinterungen bei 800, 850, 900, 1000 und 1075 °C. Gesintert wurden jeweils Cu-Grünkörper mit einer Dichte von $69,6 \% \pm 0,7 \%$, die mit an Luft gelagertem Cu-Pulver über das Suspensionsverfahren hergestellt wurden.

Bezogen auf die Verdichtungsrate und die finale Enddichte sind die fünf Sintertemperaturen in drei Gruppen einzuordnen. Die 800 °C-Kurve (schwarz) zeigt die geringste Verdichtungsrate und weist

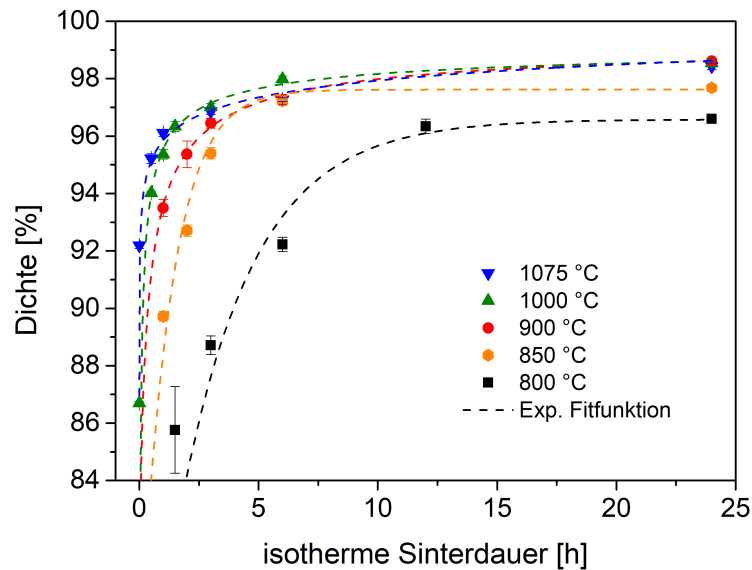


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Sinterkurven von isotherm und drucklos in H_2 gesinteren Cu-Grünkörpern. Gesintert wurden Cu-Grünkörper mit einer Gründichte von $69,6\% (\pm 0,7\%)$, die über das Suspensionsgießverfahren hergestellt wurden. Die gestrichelten Linien sind exponentielle Fitfunktionen nach Gleichung 5.4.

mit $96,6\% \pm 0,1\%$ auch die geringste Enddichte nach 24 h Sinterung auf. Die Verdichtungsrate bei 850 °C liegt deutlich über der bei 800 °C und auch die Enddichte liegt bei 850 °C Sintertemperatur mit $97,7\% \pm 0,1\%$ über der gesinterten bei 800 °C . Alle Kurven ab 900 °C münden mit $98,6\% \pm 0,1\%$ (900 °C), $98,5\% \pm 0,1\%$ (1000 °C) bzw. $98,4\% \pm 0,1\%$ (1075 °C) in einer ähnlichen Sinterdichte nach 24 stündiger Sinterung und liegen allesamt innerhalb der jeweiligen Fehlertoleranz. Auf dem Weg dorthin unterscheiden sich die drei Kurven bzgl. ihrer Verdichtungsrate innerhalb der ersten 5 h in dem mit steigender Temperatur auch eine größere Verdichtungsrate vorliegt. Bei allen Temperaturen ab 900 °C ist bereits mit Erreichen der isothermen Sintertemperatur nach der Aufheizphase (15 K/min) die 85% -Marke übertroffen. Gemäß der Regressionskurven (siehe gestrichelte Linien) sind bei allen Temperaturen innerhalb der letzten 12 h nur noch Verdichtungen von weniger als 1% zu verzeichnen. Die isothermen Verdichtungskurven sind nach [43] durch eine vereinfachte Exponentialfunktion der Form

$$\rho = \rho_s + A \cdot \exp(-B(T) \cdot t) \quad (5.4)$$

gefittet, wobei sich ρ_s auf die finale Sinterdichte nach 24 h bezieht und die Variablen A und B empirische Fitparameter darstellen, die vom Material, der Korngröße und der Temperatur abhängen. Da bei allen Sinterungen dasselbe Ausgangspulver und damit dieselbe Korngröße verwendet wurde, zeigen A und B die Temperaturabhängigkeit. Die Fitparameter der isothermen Sinterungen

Tabelle 5.2: Fitparameter der isothermen Sinterkurven von Cu nach Gleichung 5.4.

Temperatur [°C]	ρ_s [-]	$A(T)$ [-]	$B(T)$ [s ⁻¹]
800	0,966	-0,24	0,33
850	0,977	-0,19	0,74
900	0,986	-0,16	0,90
1000	0,985	-0,11	1,74
1075	0,984	-0,05	1,76

von Cu im Temperaturbereich von 800 - 1075 °C sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Parameter A und B steigen mit der Temperatur von 0,33 bei 800 °C bis zu einem Wert von 1,76 bei 1075 °C kontinuierlich an, was in den Sinterkurven in den unterschiedlichen Steigungen zu erkennen ist. Mit steigender Temperatur verdichtet das Cu-Gefüge schneller.

Eine Aussage über den Zusammenhang der Sintertemperatur mit der erreichbaren Enddichte kann über diese Darstellung jedoch nicht getroffen werden, da die Verdichtung bei 900 °C zwar langsamer abläuft als bei 1000 und 1075 °C, jedoch dieselbe Enddichte nach 24 h erreicht wird. Die Mikrostrukturen der 800, 900, 1000 und 1075 °C Proben nach jeweils 24 h Sinterung sind in Abbildung 5.21 zu sehen. Die Gefüge unterscheiden sich hinsichtlich der Kornstruktur und der Porosität stark voneinander. Welchen Einfluss die Temperatur auf die mikrostrukturelle Entwicklung hat und was genau die erreichbare Enddichte begrenzt, bedarf weiterer Untersuchungen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

5.2.3 Mikrostrukturelle Entwicklung

Wie die vorherigen Ergebnisse zeigen, scheint eine vollständige Verdichtung unabhängig von der Temperatur und den untersuchten Haltezeiten nicht möglich zu sein. Um dies zu verstehen ist die mikrostrukturelle Entwicklung (Porosität, Kornstruktur) während des Sinterprozesses entscheidend. Die Entwicklung der Porosität und der Gefügestruktur wird im Folgenden näher betrachtet.

Porosität

Wie in Abbildung 5.11 gezeigt, zeichnet sich der Sinterprozess durch eine stetige Änderung der Porenstruktur und des Porenanteils aus. Das Abschließen der offenen Porosität beschreibt den Übergang vom mittleren zum finalen Sinterstadium. Informationen über die Porosität können unter anderem über die Infiltration der Probe mit einem geeigneten Medium gewonnen werden (siehe Kapitel 4.4). Ob die in den Sintergefügen vorhandene Porenstruktur offen oder geschlossen ist,

kann je nach Anwendung von wesentlicher Bedeutung sein, da keine offene Porosität mehr vorliegen sollte, wenn bspw. das gesinterte Bauteil mit flüssigen oder gasförmigen Medien in Kontakt kommt und nicht durchdrungen werden soll. Um den Übergang vom mittleren zum finalen Sinterstadium genauer zu beschreiben, wurde der Verlauf der offenen und geschlossenen Porosität während des Sinterns untersucht. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Porosität während des Sinterns von Grünkörpern mit einer anfänglichen Dichte von 62,6 % ($\pm 1,2$ %). Zu Beginn des Sintervorgangs ist die gesamte Porosität offen und auch kurz vor Erreichen der maximalen Sinter-temperatur bei 1000 °C nach 200 min überwiegt der Anteil an offener Porosität (15,1 %) gegenüber der geschlossenen (1,4 %) deutlich. Doch bereits 15 Minuten später nach Erreichen der maximalen Temperatur von 1075 °C hat sich das Verhältnis zwischen offener und geschlossener Porosität vollständig gedreht. Mit 8,2 % geschlossener und 1,0 % offener Porosität ist nunmehr fast die gesamte Porosität abgeschlossen. Weitere 60 Minuten später, bei einer Dichte von 94,6 %, haben sich alle offenen Poren abgeschlossen. Die Schließung der offenen Porosität beginnt demnach bei ca. 90 % Dichte und ist spätestens beim Erreichen von 95 % vollständig abgeschlossen.

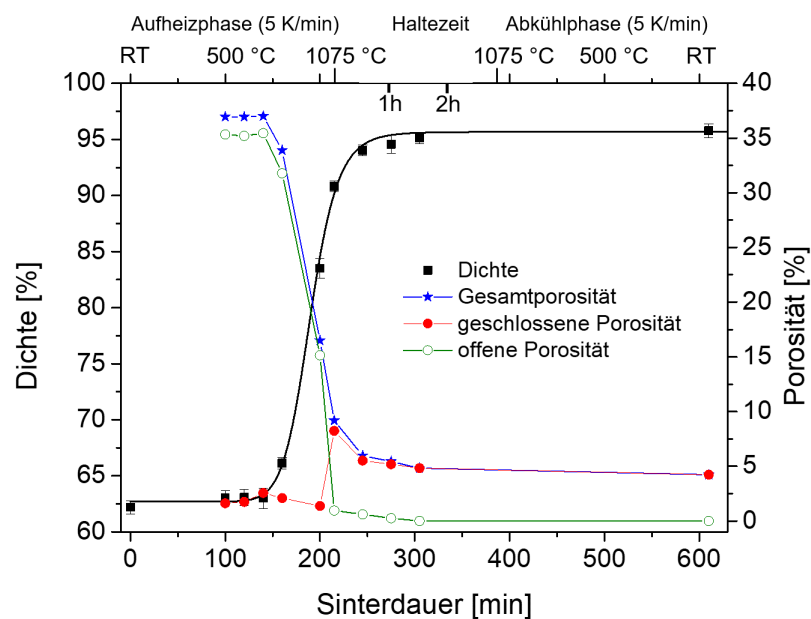


Abbildung 5.13: Verlauf der Porosität und Dichte während des Sinterns eines Cu-Grünkörpers mit einer Gründichte von 62,6 % ($\pm 1,2$ %), der über das Suspensionsgießverfahren hergestellt wurde. Gesintert wurde bei 1075 °C für insgesamt 3 h in H_2 . Die maximale Dichte beträgt 96,5 %. Die korrespondierende Gesamtporosität (blau) ist die Summe aus der offenen (grün) und der geschlossenen Porosität (rot).

Abbildung 5.14 zeigt den Verlauf der Porosität während des Sinterns von Grünkörpern mit einer Gründichte von 69,5 % ($\pm 1,4$ %). Die erreichte Enddichte nach Beendigung des vollständigen Sinterprogramms beträgt 98,0 %. Auch hier bestimmt die offene Porosität zunächst die Gesamtporosität vollständig. Nach Erreichen von 950 °C und bei einer Dichte von 89,6 % beginnt der

Anteil an geschlossener Porosität zu steigen und erreicht bei 1040 °C und einer Dichte von 94,0 % mit 5,7 % das Maximum. Das Schließen der offenen Porosität findet daher wie bei der Sinterung der Grünkörper mit geringerer Gründichte (siehe Abbildung 5.13) zwischen 89 und 94 % statt, im Falle der größeren Ausgangsdichte jedoch bereits vor Erreichen der maximalen Sintertemperatur.

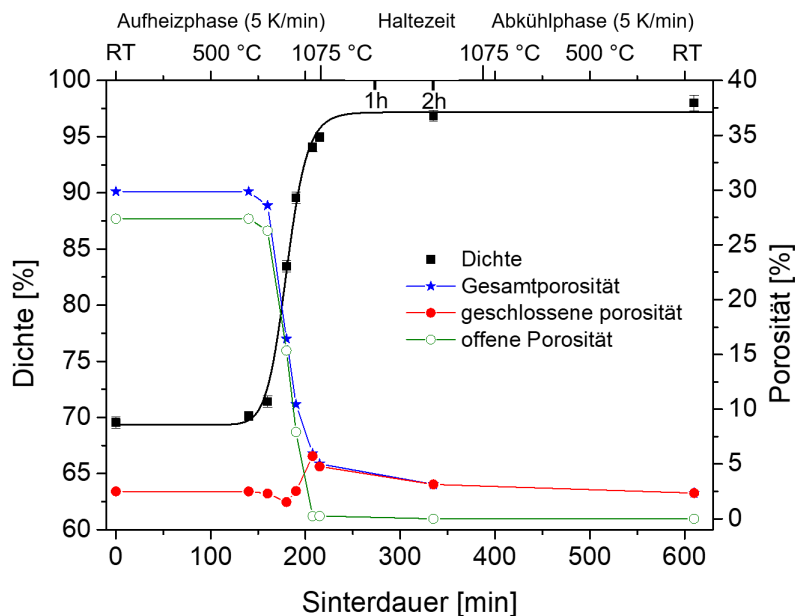


Abbildung 5.14: Verlauf der Porosität und Dichte während des Sinterns eines Cu-Grünkörpers mit einer Gründichte von 69,5 % ($\pm 1,4$ %), der über das Suspensionsgießverfahren hergestellt wurde. Gesintert wurde bei 1075 °C für insgesamt 3 h in H₂ und die maximale Dichte beträgt 98,0 %. Die korrespondierende Gesamtporosität (blau) ist die Summe aus der offenen (grün) und der geschlossenen Porosität (rot).

Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der geschlossenen Porosität während des Sinterns von Grünkörpern mit unterschiedlicher Gründichte. Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf der geschlossenen Porosität bei Grünkörpern mit einer Gründichte von 69,5 % ($\pm 1,4$ %) und die rote Kurve mit Gründichten von 62,6 % ($\pm 1,2$ %). Trotz unterschiedlicher Gründichten sind die Verläufe der beiden Kurven sehr ähnlich. Beide Kurven beginnen bei ca. 1,5-2,5 % geschlossener Porosität. Zum Ende der Aufheizphase nach ca. 200 Minuten (1000 °C) steigt die geschlossene Porosität unabhängig von der Gründichte steil an. Das Maximum der Kurve von den Grünkörpern mit der höheren Dichte liegt unterhalb des Maximums der Kurve mit der geringeren Gründichte. Im Verlauf der isothermen Sinterung bei 1075 °C fallen beide Kurven stetig ab, jedoch liegt die Kurve der dichteren Grünkörper stets tiefer.

Maßgebend für die Gesamtporosität im finalen Sinterstadium sind die geschlossenen Poren, die sich nach dem Abschließen des offenen Porositätsnetzwerks verkleinern und im Idealfall vollständig verschwinden. Die Porenanzahl und die Porengröße bestimmen die gesamte Porosität und sind damit entscheidend für die erreichte Dichte nach dem Sintervorgang. Wie effizient Poren während

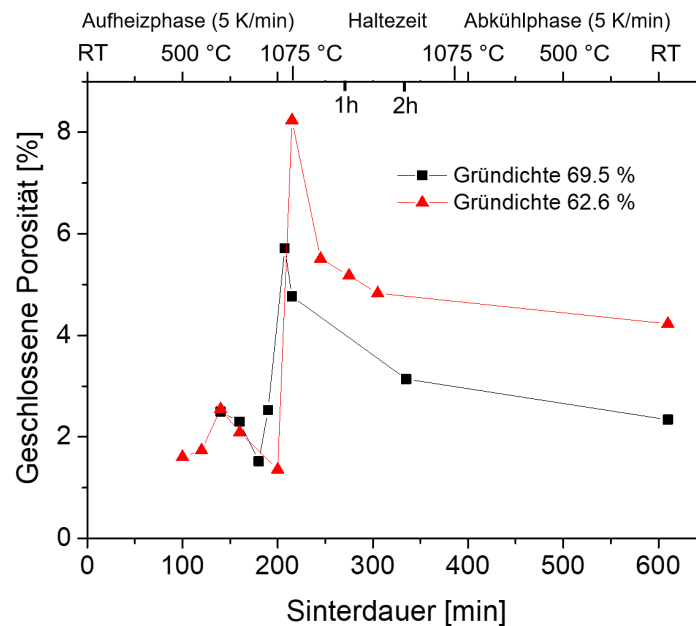


Abbildung 5.15: Verlauf der geschlossenen Porosität während des Sinterns von Cu-Pulvergrünkörpern.

der Sinterung verkleinert und vollständig beseitigt werden, darüber kann eine detaillierte Porenanalyse Auskunft geben. Die Porenanalyse wurde wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben durchgeführt. Bei der quantitativen Auswertung der binären lichtmikroskopischen Aufnahmen spielt die Randschärfe der einzelnen Phasen (metallische Matrix = hell, Pore = dunkel) eine entscheidende Rolle. Die Randschärfe, und damit die Genauigkeit der Analyse der Poren, ist von der Vergrößerung des Bildausschnitts abhängig, weshalb alle Porenanalysen bei derselben Vergrößerung aufgenommen wurden und jeweils ein Gefügeausschnitt mit gleicher Fläche ausgewertet wurde. Nur so ist ein qualitativer Vergleich der einzelnen Proben untereinander gewährleistet. Kleine Verunreinigungen der Probenoberfläche, bedingt durch den Schleif- und Polierschritt, sowie kleinste Pixelfehler, bilden eine sehr große Gruppe der Poren mit Durchmesser kleiner $0,5 \mu\text{m}$. Daher werden alle Poren mit Durchmesser kleiner als $0,5 \mu\text{m}$ für die hier gezeigten Porengrößenverteilungen nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.16 zeigt die Entwicklung der Porengrößenverteilung (Größenangaben entsprechen dem kreisäquivalentem Radius) während des Sinterns bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen 1 h (Bild a) und 24 h (Bild d). Aus jeder Probe wurden drei Schliffbilder mit gleicher Auflösung mit einer gesamten Fläche von $0,19 \text{ mm}^2$ ausgewertet. Während zu Beginn der Sinterung die meisten Poren in einem Größenbereich von $1\text{-}3 \mu\text{m}$ vorliegen, ist dies nach 24 h nicht mehr der Fall. Das Maximum der Größenverteilung ist zu größeren Poren verschoben und liegt zwischen $3 \text{ und } 5 \mu\text{m}$. Nach 1 h Sinterung liegt eine typische Gaußverteilung vor, die ihr Maximum bei $1,5 \text{ - } 2 \mu\text{m}$ aufweist. Die typische Gaußverteilung verliert sich im weiteren Sinterverlauf und das Maximum verteilt sich auf mehrere Größengruppierungen und verschiebt sich zu größeren Porengrößen. Im weiteren

Sinterverlauf steigt die relative Anzahl an kleinen Poren im Bereich von $0,5 - 1 \mu\text{m}$, die erst nach Erreichen von 6 h wieder abnimmt. Werden die sehr kleinen Poren nicht berücksichtigt, so liegt nach 24 h Sinterung erneut eine Gaußverteilung mit einem Maximum bei $2,5 - 3 \mu\text{m}$ vor und nur ein sehr geringer Anteil an Poren weist eine Größe von $1-2 \mu\text{m}$ auf.

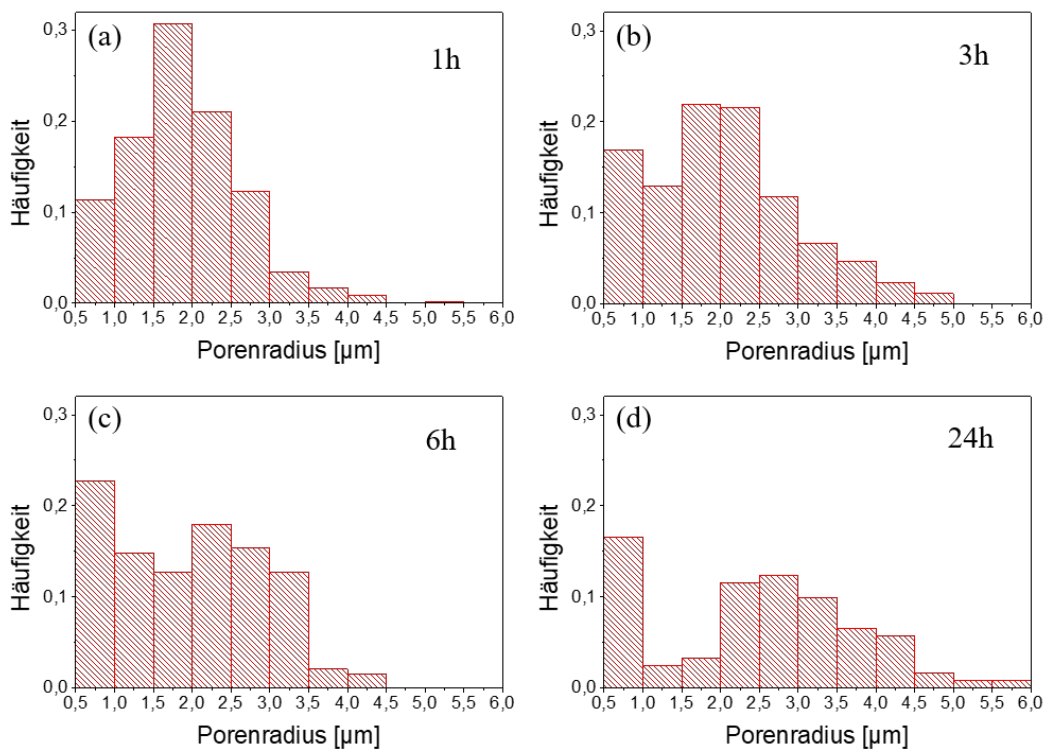


Abbildung 5.16: Entwicklung der Porengrößenverteilung während des Sinterns von Cu-Grünkörpern bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nach (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 6 h und (d) 24 h Sinterung. Die Daten jeder Auftragung wurden jeweils aus drei Gefügeausschnitten mit einer gesamten Probenfläche von $0,19 \text{ mm}^2$ gewonnen.

Abbildung 5.17 zeigt die Porengrößenverteilungen nach 24 h isothermer Sinterung bei den Temperaturen $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bild a), $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bild b), $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bild c) und $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bild d). Mit zunehmender Temperatur ist ein Trend zu größeren Poren zu erkennen. Während bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ die Häufigkeit der Poren mit steigendem Porendurchmesser abnimmt und nur sehr wenige Poren Durchmesser größer $4 \mu\text{m}$ aufweisen, nimmt die Häufigkeit der Poren mit größeren Durchmessern bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits zu. Hier liegt ein lokales Maximum bei Poren mit $1,5-2,5 \mu\text{m}$ Durchmesser. Das globale Maximum liegt, wie bei allen anderen Temperaturen auch, bei der kleinsten Durchmessergruppe mit $0,5-1,0 \mu\text{m}$. Jedoch nimmt die Häufigkeit der Poren mit $1,0-1,5 \mu\text{m}$ im Gegensatz zu $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Dieser Trend setzt sich bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ noch deutlicher fort und es liegen nur sehr wenige Poren im Bereich von $1-2 \mu\text{m}$ vor. Das Maximum liegt nun bei Poren mit Durchmessern von $2-3 \mu\text{m}$ und es liegen größere Poren mit Durchmessern bis $6 \mu\text{m}$ vor. Eine weitere Verschiebung zu größeren Poren ist bei

1075 °C zu erkennen. Ausgenommen von der kleinsten Durchmessergruppe bei 0,5-1 μm , liegen nur sehr wenige Poren mit kleineren Durchmessern von 1,0-2,5 μm vor. Die meisten Poren messen einen Durchmesser von 3-5 μm .

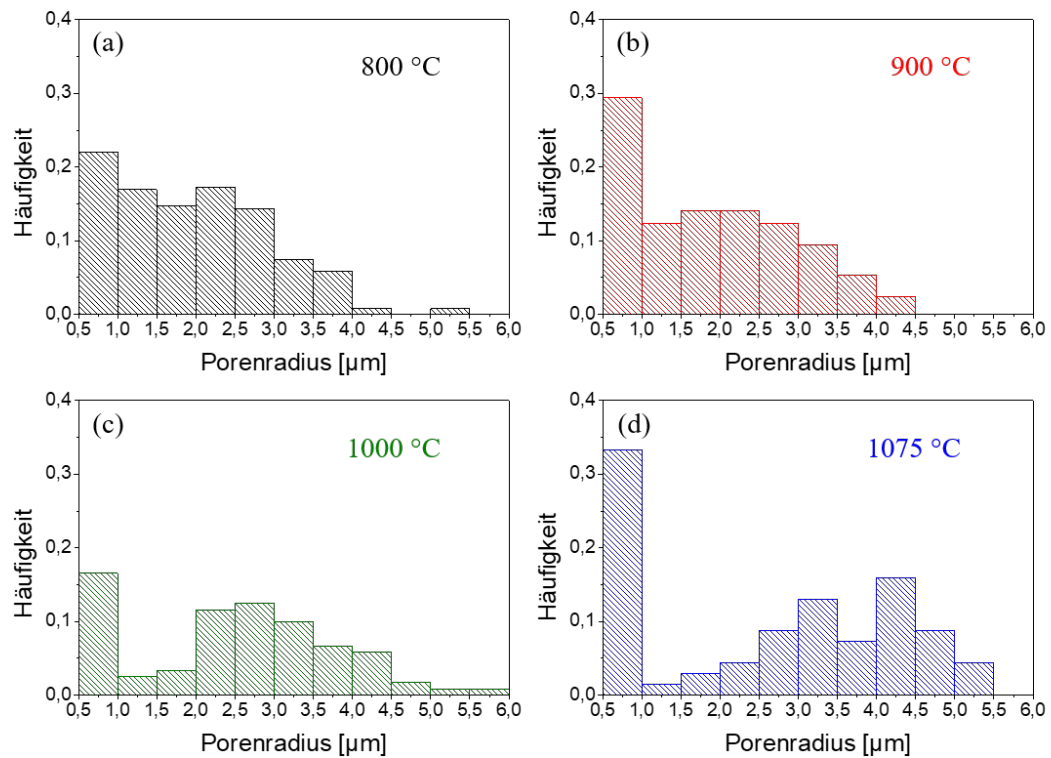


Abbildung 5.17: Porengrößenverteilungen von gesintertem Cu nach 24 h Sinterung in H_2 bei 800 (Bild a), 900 (Bild b), 1000 (Bild c) und 1075 °C (Bild d).

Die Porendichte im Verlauf des Sinterns ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Bei allen vier Temperaturen nimmt die Porendichte im Verlauf des Sinterns stark ab. Mit 359 Poren/ mm^2 weist das Gefüge nach 24 h Sinterung bei 1075 °C die geringste Porendichte auf. Im Vergleich dazu liegen bei 800 °C mit 1416 Poren/ mm^2 knapp viermal so viele Poren pro Fläche vor.

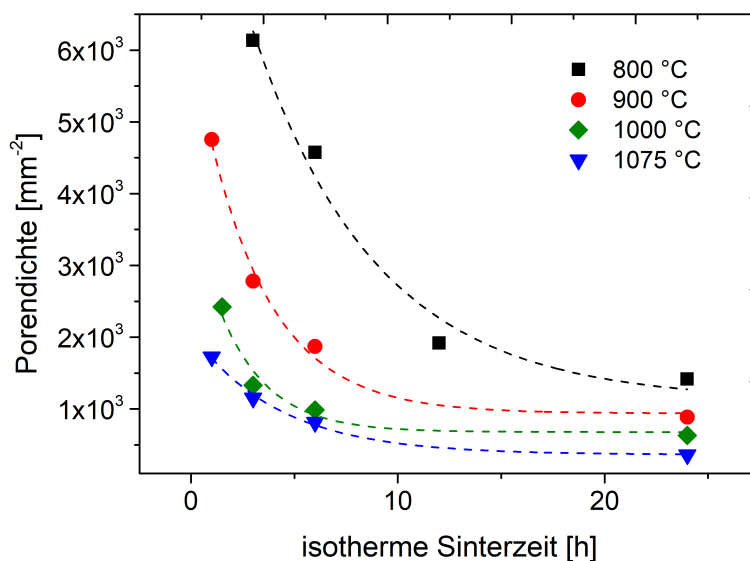


Abbildung 5.18: Porendichte im Verlauf des Sinterns von Cu bei 800, 900, 1000 und 1075 °C.

Entscheidend für eine schnelle und vollständige Verdichtung ist nicht nur die Größe der Poren [152, 153], sondern auch deren Lage zu den Korngrenzen [154]. Abbildung 5.19 zeigt den mittleren Abstand der Poren von der nächstliegenden Korngrenze. Für die Erfassung dieser Daten wurden alle Poren eines Gefügebildes je Probe ausgewertet. Die Distanz der Poren, die in direktem Kontakt mit der Korngrenze sind, wurde als Null gewertet. Während die Distanz zwischen den Poren und der Korngrenze bei 800 °C stets unter $5 \mu\text{m}$ ist, steigt die Distanz bei Temperaturen $> 800 \text{ °C}$ kontinuierlich an. Bei 1075 °C beträgt der mittlere Abstand nach 24 h Sinterung bereits mehr als $60 \mu\text{m}$, was wesentlich größer ist als die Partikelgröße im Ausgangspulver. Um die Bewegung der Korngrenzen zu analysieren, ist eine nähere Betrachtung der mittleren Korngröße notwendig, was im folgenden Unterkapitel untersucht wird.

Kornwachstum

Die intrapartikuläre Korngröße innerhalb der polykristallinen Pulverpartikel wird als Ausgangskorngröße G_0 angenommen. Diese wurde anhand angesinterter Grünkörper bestimmt und beträgt $5,6 \mu\text{m}$. Abbildung 5.20 zeigt die Entwicklung des mittleren Korndurchmessers in Abhängigkeit der Sinterdauer und Sintertemperatur. Die Auftragung zeigt, dass die Korngröße mit steigender Temperatur stark zunimmt. So hat sich die mittlere Korngröße nach 1 h Sinterung bei 1075 °C im Vergleich zum Ausgangspulver mit $119 \mu\text{m}$ bereits mehr als verzwanzigfach. Im Gegensatz dazu beträgt die Korngröße nach 24 h Sinterung bei 800 °C lediglich $14 \mu\text{m}$, was knapp einer Verdreifachung entspricht. Bei den Temperaturen unterhalb von 850 °C ist kein wesentliches Kornwachstum zu erkennen. Nach 24 h Sinterung beträgt die jeweilige Korngröße mit $14,2 \mu\text{m}$ (800 °C)

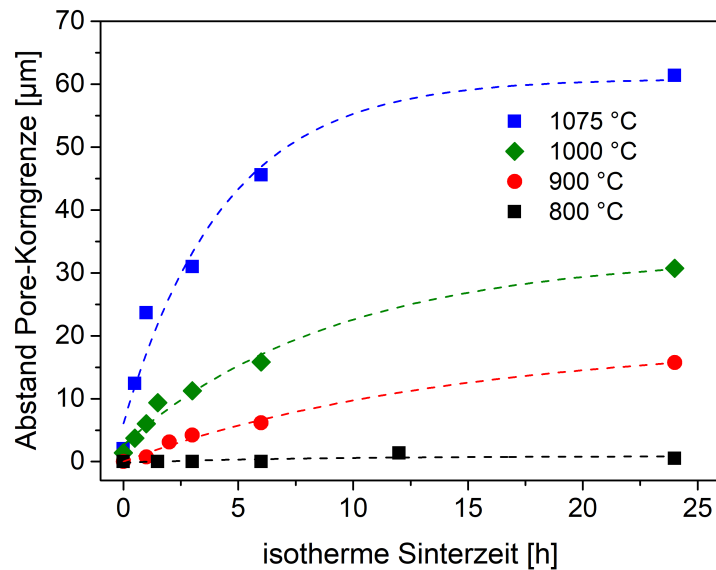


Abbildung 5.19: Mittlerer Abstand der Poren zur nächstliegenden Korngrenze im Verlauf des Sinterns von Cu.

bzw. $16,4 \mu\text{m}$ ($825 \text{ }^\circ\text{C}$) ungefähr das Dreifache der Ausgangskorngröße. Bei allen Temperaturen oberhalb von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Korngröße während des isothermen Sinterns jeweils stark an. Die Wachstumsrate nimmt bei allen Temperaturen während des Sinterns ab, was durch das Abflachen der Kurven gezeigt ist. Ab $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Wachstumsrate so stark an, dass sich der mittlere Korndurchmesser bereits nach wenigen Stunden verzehnfacht hat. Der maximale Korndurchmesser ist nach 24 h Sinterung bei einer Temperatur von $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen. Mit $170,3 \mu\text{m}$ beträgt die Korngröße nach dem Sintern das 67-fache der Ausgangskorngröße. Die Verläufe der mittleren Korngröße (Abbildung 5.20) und der Distanz der Poren zu den Korngrenzen (Abbildungen 5.19) während des Sinterns, zeigen ein sehr ähnliches Bild. Mit steigender Temperatur nimmt neben der Korngröße auch die Distanz der Poren zu den Korngrenzen stärker zu. Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vergrößern sich die Körner maximal um Faktor 3 und auch die Distanz der Poren zu den Korngrenzen bleibt auch nach 24 h mit knapp $1 \mu\text{m}$ sehr gering.

Abbildung 5.21 zeigt vier Mikrostrukturen mit Angabe der Korngröße nach jeweils 24 h isothermer Sinterung bei $800, 900, 1000$ und $1075 \text{ }^\circ\text{C}$. Neben den Korngrößen unterscheiden sich auch die Porositäten wesentlich voneinander. Während bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ alle Poren in Kontakt mit Korngrenzen stehen, befinden sich bei den höheren Temperaturen nahezu alle Poren im Korninneren. Speziell bei 1000 und $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ verteilen sich die Poren durch ein Anhäufen im Bereich der Kornmitte sehr inhomogen in der Probe. Die Porenform ist jedoch in allen vier Mikrostrukturen nahezu sphärisch. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums ist die Berechnung der temperaturabhängigen kinetischen Konstanten k notwendig. Abbildung 5.22a zeigt den zeitlichen

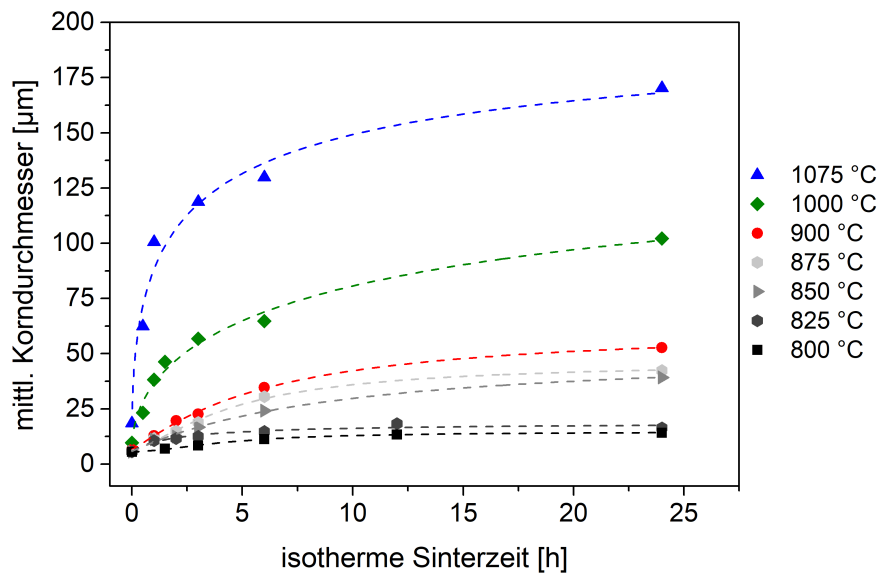


Abbildung 5.20: Einfluss der Sinterdauer und Temperatur auf die Korngröße G während des isothermen Sinterns von Cu-Grünkörper in H_2 . Die anfängliche Korngröße G_0 ist dabei die intrapartikuläre Korngröße des polykristallinen Pulvers und beträgt $5,6 \mu\text{m}$.

Verlauf der Differenz der quadratischen Korngröße G^2 zur quadratischen Ausgangskorngröße G_0^2 in Abhängigkeit der Temperatur. Aus den Steigungen der einzelnen Kurven lassen sich die temperaturabhängigen kinetischen Konstanten $k(T)$ berechnen, die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendig sind. Die aus dieser Darstellung erhaltene Temperaturabhängigkeit von k ist in Abbildung 5.22b dargestellt, woraus die Aktivierungsenergie aus der Steigung bestimmt werden kann (siehe Gleichung 2.14). Der Fehler ergibt sich aus dem Konfidenzintervall. Die dadurch bestimmte Aktivierungsenergie Q_a des Kornwachstums von Cu beträgt $106,7 \text{ kJ/mol}$ ($\pm 5,9 \text{ kJ/mol}$).

Ziel des Sintervorgangs ist eine möglichst vollständige Verdichtung. Da aus der Literatur bekannt ist, dass das Kornwachstum einen erheblichen Einfluss auf die Verdichtung haben kann [49, 155–157], ist der Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Verdichtung während der isothermen Sinterungen von Interesse. In Abbildung 5.23 ist die relative Korngröße gegen die relative Dichte von gesintertem Cu aufgetragen, die durch isotherme Sinterversuche bei Temperaturen zwischen 800 und 1075 °C generiert wurde. Die Dichte ρ und Korngröße G sind jeweils auf die Ausgangsgrößen ρ_0 und G_0 normiert. Für die Ausgangsdichte ρ_0 wurde die Packungsdichte der Grünkörper von 70 % herangezogen und als Anfangskorngröße G_0 wurde die intrapartikuläre Korngröße des polykristallinen Cu-Pulvers verwendet ($5,6 \mu\text{m}$). Die Auftragung zeigt, dass unabhängig von der

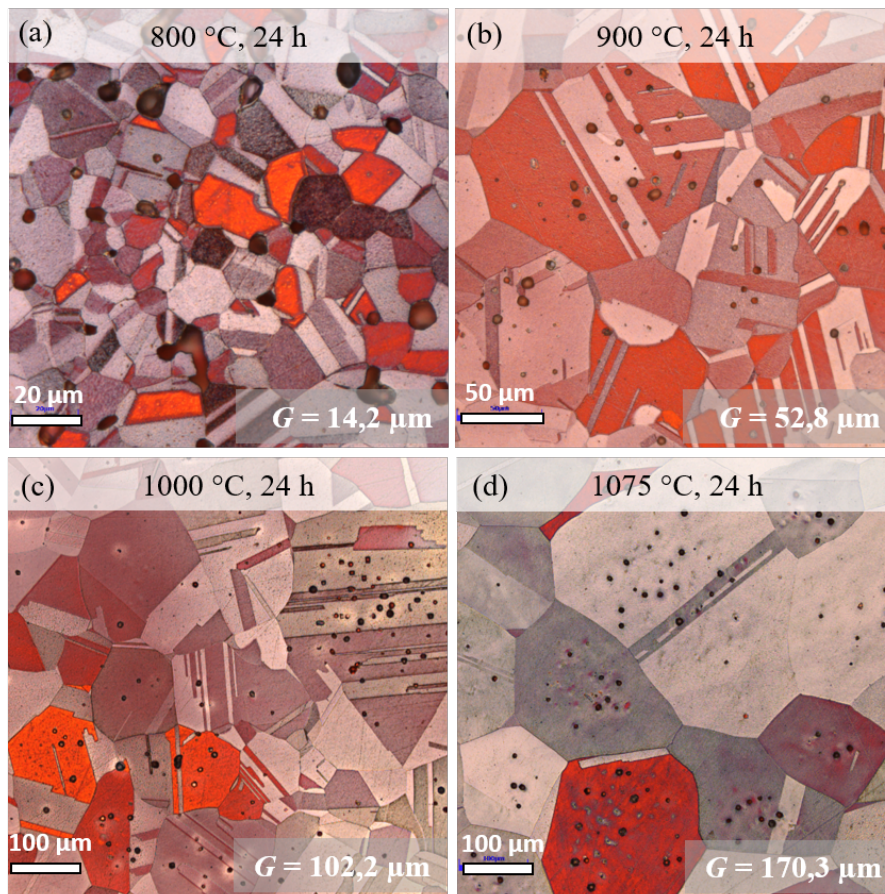


Abbildung 5.21: Mikrostrukturen von isotherm in H_2 gesinterten Cu-Pulvergrünkörpern, die über das Suspensionsgießverfahren hergestellt wurden. Die vier Schlifffbilder zeigen die nach Klemmfarbiggeätzte Mikrostruktur nach dem isothermen Sintern bei (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C und (d) 1075 °C für jeweils 24 h. Der mittlere kreisäquivalente Korndurchmesser beträgt (a) 14,2 μm (800 °C), (b) 52,8 μm (900 °C), (c) 102,2 μm (1000 °C) und (d) 170,3 μm (1075 °C).

Sintertemperatur kein wesentliches Kornwachstum bis zu einer Dichte von 92 % zu verzeichnen ist. Erst nach Überschreiten dieser Dichte trennen sich die Kurvenverläufe und zeigen den Einfluss der Temperatur auf das Kornwachstum. Bei 800 °C (schwarze Kurve) ist trotz Verdichtung auf über 95 % nur eine sehr geringe Steigung zu sehen, während das Kornwachstum bei den höheren Temperaturen mit steigender Dichte weiter zunimmt. Die gestrichelten Linien in Abbildung 5.12 sind Iso-Zeit-Linien, die die Verdichtung nach 1, 3, 6 und 24 h zeigen. Auffällig ist hierbei, dass die Verdichtung bei 1000 °C (grüne Kurve) nach 3 und 6 h Sinterung vor allen anderen Temperaturen liegt, was durch die Nasenform der Iso-Zeit-Linien zu sehen ist. Bei 24 h ist dieser Vorsprung jedoch wieder aufgeholt und die Dichten der 900, 1000 und 1075 °C Kurven liegen wieder gleichauf.

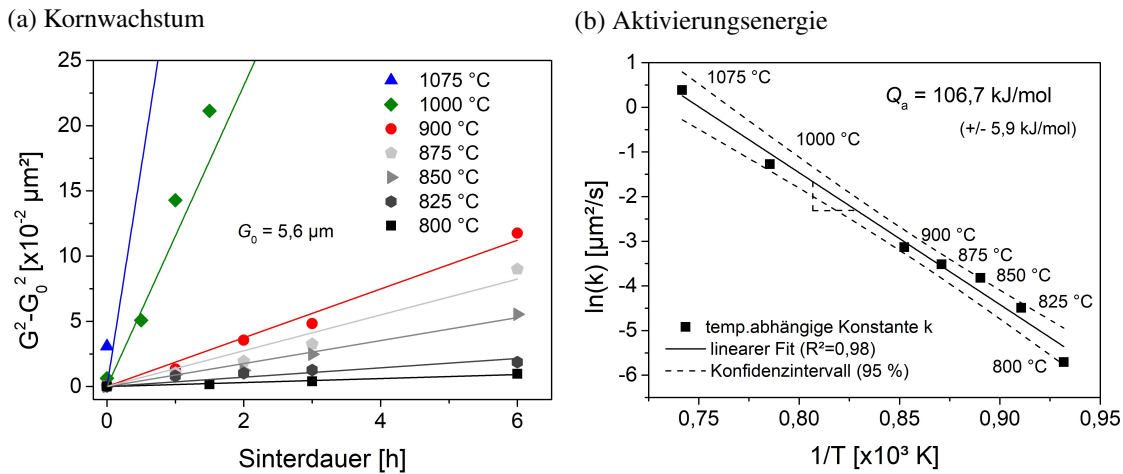


Abbildung 5.22: a) Auftragung der Differenz der quadratischen Korngrößen ($G^2 - G_0^2$) im Ausgangszustand und während des isothermen Sinterns bei Temperaturen zwischen 800 und 1075 °C in Abhängigkeit der Sinterzeit ($G_0 = 5,6 \mu\text{m}$). b) Logarithmische Auftragung der temperaturabhängigen Konstante k gegen die reziproke Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q_a des Kornwachstums von Cu während des Sinterns.

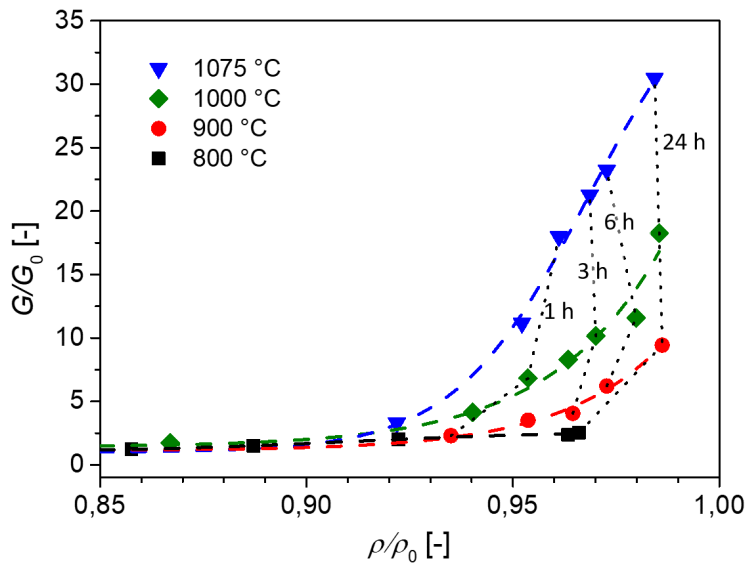


Abbildung 5.23: Zusammenhang zwischen der Dichte ρ und der Korngröße G während des isothermen Sinterns von Cu-Grünkörpern in Abhängigkeit der Temperatur. Die Dichte und Korngröße ist dabei jeweils auf den Grünzustand normiert. Als anfängliche Dichte ρ_0 wurde die Gründichte von 70 % verwendet. G_0 ist dabei die intrapartikuläre Korngröße des polykristallinen Pulvers und beträgt $5,6 \mu\text{m}$.

5.2.4 Einführung eines Parameters zur Bewertung der Mikrostruktur

Die Analyse der mikrostrukturellen Entwicklung zeigt, dass eine vollständige Verdichtung während des drucklosen Sinterns selbst bei sehr langen Sinterzeiten nicht vollständig zu erreichen ist. Entscheidend für eine effiziente Verdichtung im finalen Sinterstadium ist die Interaktion der geschlossenen Poren mit den Korngrenzen, wie Kuczynski [50] und Sun [154] zeigen konnten. Für die maximale Geschwindigkeit zur Verkleinerung der Pore müssten die Poren (Leerstellenquelle) in möglichst kurzer Distanz zu den Korngrenzen (Leerstellensenke) liegen, um kurze Diffusionswege zu gewährleisten [50, 153, 154, 158]. Idealerweise sollten die Poren daher in direktem Kontakt zu den Korngrenzen sein, wie dies zu Beginn der Sinterung der Fall ist. Durch die Beweglichkeit der Korngrenzen (Kornwachstum) und der Poren (Porenwanderung) kann sich die Lage der Poren und der Korngrenzen jederzeit verändern. Prozesse wie die Porenwanderung mit den Korngrenzen (pore drag), aber auch die Separation der Poren von den Korngrenzen sind typische Vorgänge im Gefüge, die erheblichen Einfluss auf die Verkleinerung der Poren während der Sinterung haben. Um die Interaktion der Poren mit den Korngrenzen im Verlauf des Sinterns näher zu untersuchen, reicht die reine Betrachtung des Kornwachstums nicht aus, um die mikrostrukturelle Entwicklung zu bewerten, da sich eine Porenmitnahme mit den Korngrenzen, trotz Kornwachstum, nicht negativ auf die Verdichtung auswirken würde. Um die Veränderung der Poren-Korngrenzen-Interaktion genauer zu betrachten, wird im Folgenden ein neuartiger Parameter eingeführt, der die Bewertung der Poren-Korngrenzen-Interaktion in Mikrostrukturen qualitativ und quantitativ ermöglicht (siehe dazu die eigene Veröffentlichung [107]).

Die sogenannte Korngrenzen-Hit-Rate (KG-Hit-Rate) ist definiert durch den Anteil derjenigen Poren, die sich in direktem Kontakt mit einer Korngrenze befinden. Dazu werden in einem Gefügeausschnitt eines Querschliffs alle Poren markiert und bzgl. ihrer Lage ausgewertet. $p_{KG,n}$ beschreibt die n -te Pore mit direktem Kontakt zu einer Korngrenze und $p_{K,m}$ alle Poren die sich im Korninnern befinden und sich daher nicht in direktem Kontakt mit einer Korngrenze befinden. P_{KG} ist die Summe aller Poren in direktem Kontakt mit einer KG:

$$P_{KG} = \sum_{n=1}^N p_{KG,n} \quad (5.5)$$

Analog dazu ist P_K die Summe aller Poren des Bildausschnitts, die nicht in direktem Kontakt mit einer KG sind:

$$P_K = \sum_{m=1}^M p_{K,m} \quad (5.6)$$

Die Korngrenzen-Hit-Rate H ist nun als der Quotient aus P_{KG} und der Summe aller Poren P_{ges} definiert:

$$H = \frac{\sum_{n=1}^N P_{KG,n}}{\sum_{n=1}^N P_{KG,n} + \sum_{m=1}^M P_{K,m}} = \frac{P_{KG}}{P_{ges}} \quad (5.7)$$

H kann daher Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Befinden sich alle Poren in direktem Kontakt mit einer Korngrenze, so ist $P_{KG} = P_{ges}$ und $H = 1$. Haben sich jedoch alle Poren von der Korngrenze gelöst und befinden sich im Korninnern, dann ist $H = 0$. Abbildung 5.24 verdeutlicht die Bestimmung der Hit-Rate anhand schematischer Gefügestrukturen, sowie realer Mikrostrukturen von gesinterem Cu.

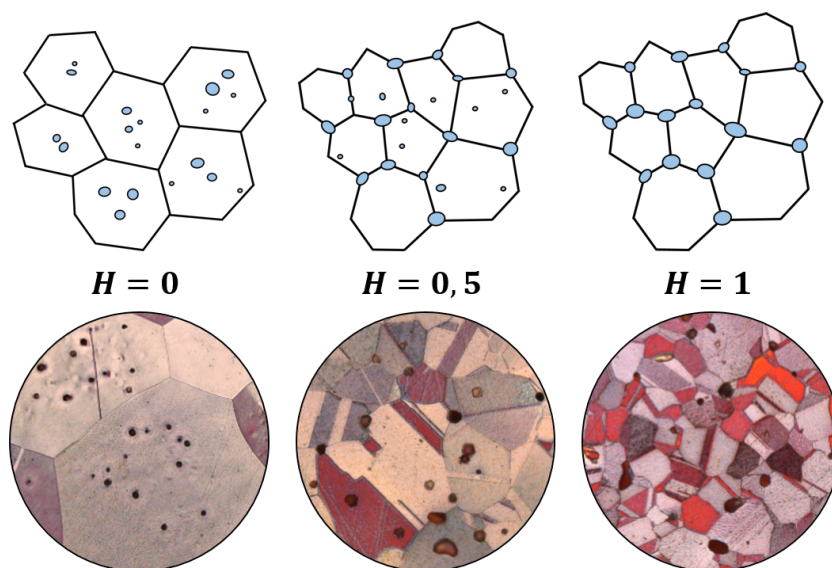


Abbildung 5.24: Darstellung der Korngrenzen-Hit-Rate anhand schematischer Kornstrukturen und gesinterter Cu-Gefüge. Befinden sich alle Poren innerhalb eines Korns ohne Kontakt zu einer Korngrenze, so ist die Hit-Rate gleich 0 (links). Sind alle Poren in direktem Kontakt mit einer Grenzfläche, so ist die Hit-Rate 1 (rechts) (siehe dazu die eigene Veröffentlichung [107]).

Um den Einfluss der Sintertemperatur und der Haltezeit auf die Poren-Korngrenzen-Interaktion zu charakterisieren, wurden die Mikrostrukturen der isothermen Sinterungen bei 800, 825, 850, 875, 900, 1000 und 1075 °C ausgewertet. Für die Bestimmung der Hit-Rate nach Formel 5.7 wurde von jeder Probe drei Aufnahmen bei einer 1000-fachen Vergrößerung aufgenommen und die Poren hinsichtlich ihrer Lage charakterisiert. Abbildung 5.25 zeigt die Ergebnisse der ausgewerteten Hit-Rate aller isotherm gesinterter Cu-Proben in Abhängigkeit der Sinterdauer zwischen 0 und 24 h. Der erste Datenpunkt jeder isothermen Sinterreihe ($t = 0$) beschreibt den Zustand unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur. Die Aufheizrate bis zum Erreichen dieser Temperatur betrug jeweils 10 K/min. Die schnellste Abnahme von H ist bei der maximalen Temperatur von 1075 °C (blaue Kurve) zu erkennen. Bereits zum Start der isothermen Sinterung nach Beendigung der Aufheizphase hat H mit 0,69 bereits den geringsten Wert aller Temperaturen zum Zeitpunkt $t = 0$. Innerhalb der ersten Stunde sinkt dieser Wert weiter auf unter 0,2 und nähert sich

im folgenden Verlauf 0 an. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Kurve bei 1000 °C (grüne Kurve) und erreicht nach 24 h Sinterung mit 0,07 einen Wert knapp über 0. Deutlich langsamer fällt H bei 875 und 900 °C, die sich nach 24 h mit 0,22 und 0,17 nicht deutlich unterscheiden und deren Kurven über die gesamte Haltezeit sehr ähnlich verlaufen. Auch bei 850 °C fällt H stetig, liegt aber zu jederzeit oberhalb von 0,5 und erreicht nach 24 h mit einem Wert von 0,59 das Minimum. Im Gegensatz zu den Temperaturen ab 850 °C zeigen die Kurven von 800 und 825 °C deutlich andere Verläufe. Beide Kurven sinken innerhalb der ersten Stunden zunächst leicht und erreichen nach 12 h mit 0,89 (800 °C) und 0,72 (825 °C) ihr Minimum. Im Anschluss steigen die Kurven jedoch wieder an und weisen nach 24 h Sinterung mit 0,90 (800 °C) bzw. 0,96 (825 °C) wieder einen Wert H von knapp 1, wie zu Beginn der Sinterung.

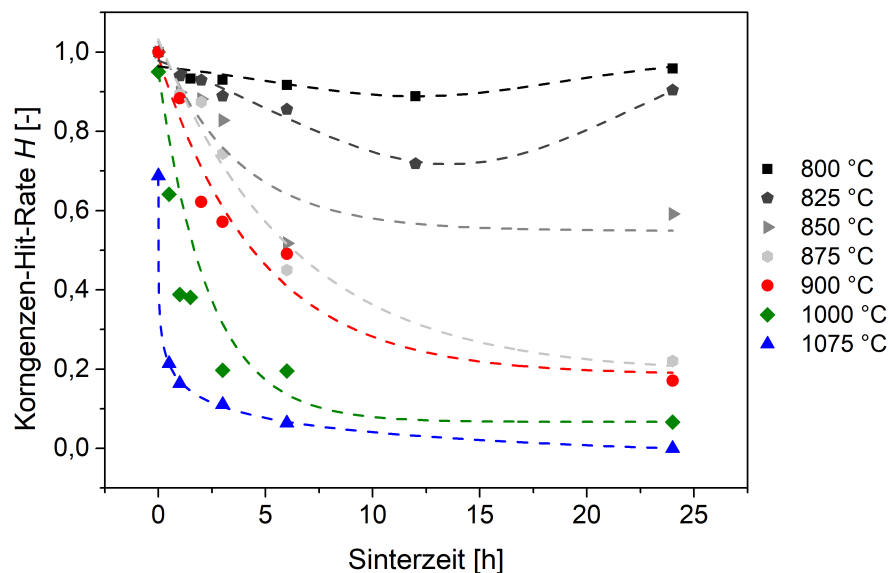


Abbildung 5.25: Auswertung der Korngrenzen-Hit-Rate von isotherm gesinterten Cu-Pulvergrünkörper bei 800, 825, 850, 875, 900, 1000 und 1075 °C bei Haltezeiten von 0-24 h.

Die Auswertung der Hit-Rate während der isothermen Sinterung von Cu zeigt, dass sich die Poren ab Temperaturen von 850 °C stetig von den Korngrenzen lösen. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Temperatur zu, sodass sich nach 24 h Sinterung bei Temperaturen ≥ 1000 °C nahezu alle Poren von den Korngrenzen gelöst haben. Lediglich bei Temperaturen kleiner als 875 °C ist die Ablösung der Poren von der Korngrenze begrenzt und auch nach 24 h Sinterung befindet sich der Großteil der Poren direkt an den Korngrenzen. Ob dieser Effekt mit einer möglichen Porenwanderung zusammen hängt, ist aus Abbildung 5.25 nicht ersichtlich. Daher bedarf es einer Korrelation der Hit-Rate mit der Korngröße. Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf der Hit-Rate H der einzelnen isothermen Sinterungen in Abhängigkeit der Korngröße. Die Korngröße ist dabei logarithmisch

aufgetragen. Die gestrichelt eingezeichnete Ausgleichskurve bezieht sich auf die Datenpunkte bei einer Temperatur von 1075 °C (blau). Der magentafarbene und sternförmige Datenpunkt steht für eine zweistufige Sinterung, welcher zu je 3 h bei 900 und 1075 °C gesintert wurde. Insbesondere bei großen Korngrößen streuen fast alle Datenpunkte in der logarithmischen Auftragung um die Ausgleichsgerade. Auffallend ist jedoch, dass alle Datenpunkte bei Korngrößen bis zum Dreifachen der Ausgangskorngröße G/G_0 oberhalb der exponentiellen Ausgleichskurve liegen.

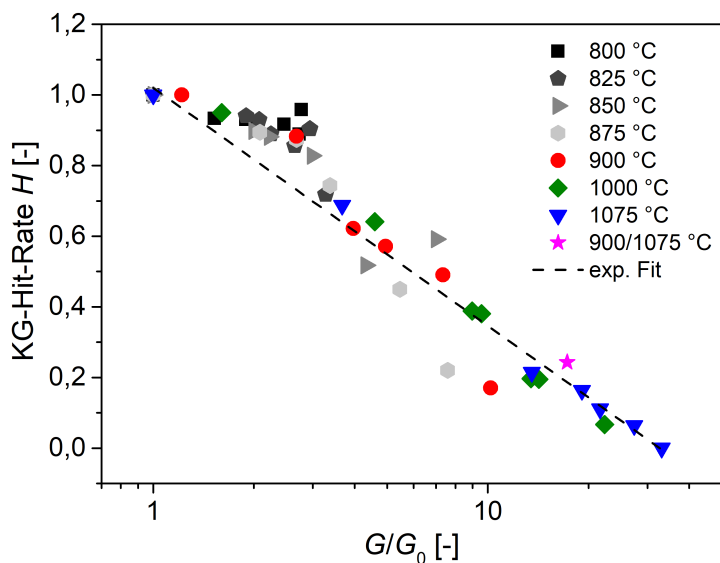


Abbildung 5.26: Auswertung der Korngrenzen-Hit-Rate H von isotherm gesinterten Cu-Pulvergrünkörpern bei 800, 825, 850, 875, 900, 1000 und 1075 °C in Abhängigkeit der normierten Korngröße. Die Korngröße ist dabei auf die Ausgangskorngröße von $5,6 \mu\text{m}$ normiert und logarithmisch dargestellt [107].

Die Überlagerung aller Datenpunkte, unabhängig von der Temperatur, lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Hit-Rate eine Funktion der Korngröße ist und die Porenablösung von den Korngrenzen im Wesentlichen durch das Kornwachstum bestimmt ist. Die Abhängigkeit der Hit-Rate H von der Korngröße G kann durch die folgende Exponentialfunktion aus den experimentellen Daten abgeleitet werden:

$$H = 1,0892 + 0,0040 \cdot \exp\left(-0,1227 \cdot \frac{G}{G_0}\right) \quad (5.8)$$

Diese dadurch gezeigte Abhängigkeit zwischen H und g zeigt, dass die Poren im Cu-Gefüge bei den durchgeführten isothermen Sinterexperimenten zumindest bei großen Korngrößen keine ausreichende Mobilität aufweisen, die zu einer Porenwanderung mit den sich bewegenden Korngrenzen führt. Die temperatur- und größenabhängige Mobilität der Poren würde sich in einer Darstellung wie in Abbildung 5.26 durch eine Abweichung von der Ausgleichsgerade hin zu höheren

Hit-Rate-Werten bei gleichzeitig großen Korngrößen äußern. Eine solche Abweichung ist lediglich im oberen Bereich der Auftragung durch eine Anhäufung vieler Datenpunkte zu erkennen. Im Bereich von einer normierten Korngröße von ca. 1-3, was Korngrößen von ca. $6\text{-}17\ \mu\text{m}$ entspricht, liegt die Hit-Rate aller Datenpunkte oberhalb der Ausgleichsgerade.

Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung könnte das intrapartikuläre Kornwachstum sein. Bereits die gasverdünnten Cu-Pulverpartikel bestehen aus mehreren Körnern, sind also polykristallin. Zu Beginn des Sintervorgangs dominieren die großen Poren zwischen den einzelnen Partikeln, wodurch flächiges Kornwachstum aufgrund des großen Porenanteils und der offenen Porenschläuchen noch nicht stattfinden kann. Lediglich innerhalb eines Partikels kann Kornwachstum unabhängig von den Poren zwischen den Pulverpartikeln stattfinden und die anfängliche Korngröße von $5,6\ \mu\text{m}$ vergrößern. Abbildung 5.27 veranschaulicht das intrapartikuläre Kornwachstum mehrerer Pulverpartikel unabhängig von der eingeschlossenen Pore zwischen den Partikeln. Das intrapartikuläre Kornwachstum ist jedoch auf die Größe der Partikel beschränkt, was eine maximale Korngröße von ca. $20\ \mu\text{m}$ ermöglicht. Die mittlere Partikelgröße des verwendeten Cu-Pulvers lässt sich aus der Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 4.1) ableiten und beträgt $12,7\ \mu\text{m}$. Dies ist ungefähr das zweifache der Ausgangskorngröße von $5,6\ \mu\text{m}$. Gerade im Anfangsstadium des Sintervorgangs ist daher ein Kornwachstum um Faktor 2 erklärbar, ohne dass bereits abgeschlossene Poren vorliegen müssen, die auch ein globales Kornwachstum zwischen den einzelnen Partikeln zulassen. Da sich die Poren zwischen den einzelnen Partikeln befinden, ändert sich die Hit-Rate trotz intrapartikulären Kornwachstums nicht, was die Abweichung der Datenpunkte in Abbildung 5.27 bei geringen Korngrößen erklärt.

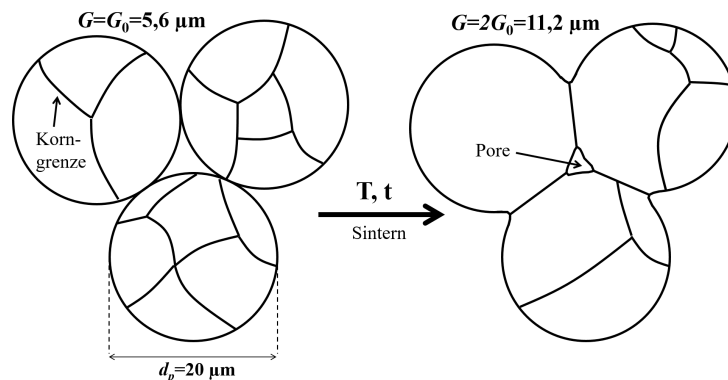


Abbildung 5.27: Veranschaulichung eines intrapartikulären Kornwachstums während des Sintervorgangs von drei Pulverpartikeln mit einem Durchmesser von $5,6\ \mu\text{m}$. Der mittlere Korndurchmesser G ist zu Beginn der Sinterung durch den Partikeldurchmesser d_p begrenzt.

Eine weitere mögliche Erklärung könnte hier die Porenwanderung, d.h. die Bewegung der Poren zusammen mit den Korngrenzen, sein. Dieser Effekt ist in der Vergangenheit speziell bei keramischen polykristallinen Gefügen untersucht worden, da hier möglichst feinkörnige Gefüge gewünscht sind, um maximale Festigkeiten zu erzielen. Die Porenanhaftung an den Korngrenzen soll

die Bewegung der Korngrenzen verlangsamen. Hötzer et al. [51] veranschaulichen die Porenablösung in ihrer Veröffentlichung anhand einer idealisierten hexagonalen Kornstruktur mit definierten Poren an den Tripellinien zwischen den Körnern. Durch die thermodynamische Betrachtung kann der Zeitpunkt der Porenablösung unter Vorgabe der idealisierten Randbedingungen berechnet werden. Yu und Suo [159] entwickelten ein auf der Finiten Elemente Methode basierendes Modell, um die stationäre und transiente Bewegung der Poren-Korngrenzen-Separation zu beschreiben. Jing et al. [160] simulierten die Mikrostruktur durch die Phasenfeld-Methode, die die von der Kristallorientierung abhängige elastische Spannungsenergie der Grenzfläche und die Rückhaltekraft der Pore berücksichtigt. Ein Übertrag der Simulationsergebnisse auf reale Mikrostrukturen ist bislang jedoch nicht gelungen. Zum einen werden für die Simulationen Materialparameter zu vereinfachten Größen zusammengefasst, die in realen Systemen nicht bekannt sind, und zum anderen gestaltet sich die experimentelle Betrachtung der Porenablösung als große Herausforderung. Eine wesentliche Erkenntnis der theoretischen Betrachtung der Porenseparation durch Hsueh et al. [161] ist jedoch, dass die Poren eine kritische Porengröße unterschreiten müssen, um eine Ablösung von den Korngrenzen zu verhindern. Da das Cu-Gefüge gerade zu Beginn der Sinterung große Poren aufweist, die im weiteren Sinterverlauf zunächst schrumpfen, müsste eine Porenwanderung mit den Poren eher im finalen Sinterstadium zu beobachten sein. Doch auch die zweistufig gesinterte Probe (siehe sternförmige Markierung), die nicht isotherm gesintert wurde (Herleitung mehrstufiger und optimierter Sinterprofile siehe Kapitel 5.3) liegt nahe der exp. Ausgleichskurve. Diese Ergebnisse der Hit-Rate Auswertung beweisen, dass die Abweichung der Datenpunkte bei geringen Korngrößen durch intrapartikuläres Kornwachstum und nicht durch Porenwanderung erklärt werden kann.

Wie bereits diskutiert deutet eine sinkende Hit-Rate auf eine Separation der Poren von den Korngrenzen hin. Dieser Effekt wird durch zunehmendes Kornwachstum bei höheren Temperaturen verstärkt. Auch bei den relativ niedrigen Sintertemperaturen von 825 und 850 °C sinkt die Hit-Rate in den ersten 12h (siehe Abbildung 5.26). Danach steigt die Hit-Rate jedoch wieder an, was für einen zunehmenden Kontakt von Poren und Korngrenzen spricht. Dies kann durch ein Wiedereinfangen der bereits abgelösten Poren erklärt werden. Die sich durch das Kornwachstum bewegendenden Korngrenzen erreichen nach einigen Stunden Sinterung Poren, die zu einem früheren Stadium der Sinterung nicht mit einer Korngrenze in Kontakt waren. Diese neu gebildeten Kontakte zwischen Korngrenzen und Poren lassen die Hit-Rate wieder ansteigen.

Grundsätzlich zeigt die Hit-Rate-Auswertung der gesinterten Cu-Gefüge, dass bei gesintertem Cu mit dem verwendeten Ausgangspulver keine Porenwanderung der für die Restporosität verantwortlichen Poren stattfindet. Welche Auswirkungen diese Erkenntnisse für die Beseitigung der Restporosität während des finalen Sinterstadiums hat, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

5.2.5 Diskussion und Grenzen der konventionellen Sinterung

In den vorherigen Kapiteln wurden die Ergebnisse des drucklosen Sinterprozesses von Cu vorgestellt und der Einfluss der Gründichte, der Temperatur und der Haltezeit auf die Gefügeentwicklung erläutert. Diese Ergebnisse zum drucklosen Sintern werden im Folgenden diskutiert und Gründe für die begrenzte Verdichtung bei isothermen und damit konventionellem Sintern herausgearbeitet.

Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte

Durch die gezielte Variation der Suspensionsparameter bei der Herstellung von Cu-Pulvergrünkörpern lassen sich Grünkörper mit Packungsdichten im Bereich von 58-73 % herstellen. Die in Kapitel 5.2 beschriebenen Ergebnisse zeigen den Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte. Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen jeweils eine Sinterkurve mit unterschiedlichen Gründichten im Ausgangszustand. Die Packungsdichten der Grünlinge unterscheiden sich mit 62,5 % und 69,6 % um ca. 7 %. Diese Differenz im Ausgangszustand äußert sich nach 3-stündiger Sinterung bei 1075 °C in einer unterschiedlichen Sinterdichte von 1,5 % (96,5 % bzw. 98,0 %). Für das Erreichen hoher Sinterdichten sind daher hohe Packungsdichten im Grünkörper notwendig. Grünkörper mit geringen Packungsdichten weisen neben einem großen Porenanteil auch eine größere Inhomogenität auf, wie Majauskaite in ihrer Abschlussarbeit [162] zeigen konnte, welche im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde. Dadurch sind einzelne Hohlräume zwischen den Partikeln wesentlich größer, wodurch im diffusionsgetriebenen Sinterprozess deutlich mehr Materialfluss notwendig ist, um eine vollständige Verdichtung zu erzielen. Zudem sind die Krümmungsradien in größeren Poren größer, wodurch die Oberflächenspannung und damit die Sinteraktivität verringert ist. Außerdem ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis in großen Poren geringer als in kleineren Poren, wodurch die für den Abtransport der Leerstellen aus den Poren erforderliche Grenzfläche einen geringeren Anteil aufweist. Große Poren, bedingt durch Inhomogenitäten oder geringe Packungsdichten, sind daher schwerer und langsamer zu beseitigen, was die Sinterdichte beschränkt.

Die Problematik, dass Poren, die einen kritischen Radius überschreiten während des Sinterns nicht mehr zu beseitigen sind, ist bereits mehrfach in der Literatur diskutiert [163, 164]. Kingery und Francois [164] postulieren in ihrer in diesem Zusammenhang häufig zitierten Veröffentlichung, dass eine kritische Koordinationszahl einer Pore existiert, die vom Dihedralwinkel des Materials abhängig ist und bei Überschreiten dieser Zahl kein weiteres Schrumpfen der Pore stattfindet. Als Koordinationszahl ist hier die Anzahl angrenzender Körner gemeint, welche durch Kornwachstum herabgesetzt werden kann. Diese Aussage wird in einigen daraufhin veröffentlichten Artikeln kritisch betrachtet [153, 165] und teilweise auch durch experimentelle Daten widerlegt, wie z.B. durch Flinn et al. [166], die auch bei großen Poren bis 125 μm eine durchgehende Verkleinerung der Pore in einem feinkörnigen Gefüge (Körngröße ca. 1 μm) beobachten konnten. Auch bei großen Poren liegt zwar eine thermodynamische Triebkraft zugrunde, die die Schwindung

während des Sinterns vorantreibt, jedoch soll die Kinetik der Porenverkleinerung auch durch die Diffusionslänge zwischen Pore und Korngrenze bestimmt sein [152, 154, 167]. Durch größere Packungsdichten im Grünzustand werden damit auch die Hohlräume verkleinert, wodurch sich auch die Anzahl an Kontaktstellen zwischen den einzelnen Partikeln wesentlich erhöht. Dies führt zu einem deutlich beschleunigten Masseaustausch durch Diffusion, was gerade im Anfangsstadium des Sinterprozesses zu höheren Verdichtungsraten führt.

Um sehr hohe Sinterdichten (> 98 %) durch den drucklosen Sinterprozess von Cu zu erreichen, was bei den sinterbasierten Fertigungsverfahren wie BJ, FFF oder MIM von Cu bislang nicht gelungen ist, sind Gründichten von über 70 % notwendig.

Entwicklung der Porenstruktur

Da mit Abschluss des offenen Porennetzwerks das finale Sinterstadium beginnt, ist ein für die Porosität während des Sinterprozesses entscheidendes Phänomen das Schließen der offenen Porosität [168–170]. Durch die Unterscheidung zwischen offener und geschlossener Porosität mithilfe der Infiltration der Proben mit Wasser in Vakuum (siehe Kapitel 4.4.1) kann das finale Abschließen offener Porenstrukturen untersucht werden. Wie die Porositätskurven (siehe Abbildungen 5.13 und 5.14) während des Sinterns zeigen, beginnt der Anteil an geschlossener Porosität, unabhängig von der Ausgangsdichte, erst ab ca. 90 % zu steigen (siehe auch den direkten Vergleich der geschlossenen Porosität in Abbildung 5.15). Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Gesamtporosität ausschließlich durch die offene Porosität bestimmt. Der Anteil an offener Porosität nimmt jedoch ab Überschreiten der 90 % Dichte, im Austausch gegen ein Ansteigen der geschlossenen Porosität, stark ab und fällt bei Erreichen von ca. 94 % auf Null. Von nun an sind alle Poren abgeschlossen und es liegt kein Porennetzwerk mehr vor. Der Porenschluss zeigt sich dabei als unabhängig von der Ausgangsdichte. Die Gründichte hat lediglich einen zeitlichen Einfluss darauf, wann der entscheidende Dichtebereich von 90-94 % erreicht wird. Bei einer höheren Gründichte von 69,6 % wird bereits während der Aufheizphase und vor Erreichen der maximalen Sinter Temperatur von 1075 °C die Grenze von 94 % überschritten. Bei einer geringeren Ausgangsdichte von 62,5 % werden die 94 % im Sinterprozess erst ca. 30 Minuten später überschritten, wobei die maximale Sinter Temperatur bereits erreicht ist. Durch die gezeigte Unabhängigkeit des Porenschlusses von der anfänglichen Gründichte, liegt bei Erreichen von 94 % keine offene Porosität mehr vor. Diese kritische Porosität ist in guter Übereinstimmung mit dem Porenschluss anderer Materialien. Spusta et al. [171] untersuchten den Porenschluss während des Sinterns von vier Keramiken (Al_2O_3 , t- ZrO_2 , c- ZrO_2 und MgAl_2O_4) mit jeweils unterschiedlichen Partikelgrößen (58-300 nm) und Gründichten (44,0-59,7 %). Die relative kritische Dichte, bei der der Porenschluss abgeschlossen ist, zeigt innerhalb eines Materials nur sehr geringe Abweichungen. Auch der Einfluss der Partikelgröße eines Materials hat lediglich einen sehr geringen Einfluss auf die kritische Dichte. So beträgt die kritische Dichte für Al_2O_3 mit Gründichten im Bereich von 56,4 und 59,7 % ca.

94,5 %. Auch die beiden anderen Keramiken ZrO_2 und $MgAl_2O_4$ liegen mit jeweils 93,1 % im Bereich der kritischen Dichte, die in dieser Arbeit für Cu bestimmt wurde.

In Übereinstimmung mit der Literatur [171] kann daher eine kritische Dichte für den Porenschluss von 94-95 % angenommen werden, um bei Sinterprozessen von Cu eine vollständig geschlossene Porosität anzunehmen. Dieser Grenzwert ist damit speziell für Anwendungen von Bedeutung, bei denen gewährleistet werden muss, dass das gesinterte Bauteil nicht von gasförmigen oder flüssigen Medien durchdrungen werden kann. Bei der Verwendung von additiv gefertigten Cu-Kühlern in der Leistungselektronik, die meist mit einem flüssigen Kühlmedium in Kontakt sind, ist diese Dichtigkeit essentiell, um einen Flüssigkeitsaustritt im Bereich der sensiblen Elektronik zu verhindern.

Sinterstadien und Mikrostruktur

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, zeichnet sich der Sinterprozess, welcher in drei Phasen gegliedert werden kann, durch eine starke Veränderung der Mikrostruktur aus. Abbildung 5.11 zeigt vier Gefügebilder von Cu während des Sinterns, die diese Phasen verdeutlichen. Abbildung 5.11 a zeigt das Gefüge zu Beginn der Sinterung während der Aufheizphase bei 800 °C, wobei im Vergleich zur Gründichte (68,2 %) noch keine wesentliche Verdichtung stattgefunden hat. Die einzelnen Pulverpartikel sind noch zuzuordnen, jedoch haben sich erste Sinterhälse zwischen den Partikeln ausgebildet. Dies ist charakteristisch für das Sinteranfangsstadium, in dem durch Oberflächendiffusion eine erste Kontaktbildung stattfindet, jedoch noch keine wesentliche Verdichtung auftritt. Zudem weist die Oberflächendiffusion die geringste Aktivierungsenergie auf, wodurch dieser Mechanismus vor den anderen Mechanismen bereits bei geringeren Temperaturen aktiviert wird [172]. Mit der deutlichen Steigerung der Verdichtungsrate beginnt das zweite Sinterstadium, während dessen die wesentliche Verdichtung des gesamten Prozesses stattfindet. Innerhalb kurzer Zeit verändert sich die Porenstruktur stark. Die einzelnen Partikel sind nicht mehr zuordnenbar und lange ovale Porenschläuche bilden ein offenes Porennetzwerk. Abbildung 5.11 b zeigt das Gefüge nur 20 Minuten nach Aufnahme von Bild a bei Erreichen von 900 °C mit einer 10,4 % höheren Dichte (81,8 %) als zuvor (71,4 %). Die Korngrenzendiffusion ist nun der dominante Mechanismus für die Verdichtung [155], die aufgrund der großen Unterschiede der Leerstellenkonzentrationen, abhängig vom Krümmungsradius der freien Oberflächen, eine Abrundung der Poren-Partikel-Grenzflächen bewirken [36]. Wie zuvor beschrieben schrumpfen die Porenschläuche im Verlauf des Sinterns weiter, bis sich diese zu unregelmäßig geformten und länglichen Poren abschließen (siehe Abbildung 5.11 c). Die abgeschlossenen Poren verrunden nun im Verlauf des finalen Sinterstadiums, was nur noch von einer geringen Verdichtung von wenigen Prozent begleitet wird. Das Sinterendstadium ist nun entscheidend dafür, ob eine vollständige Verdichtung, also das Erreichen der maximalen Dichte, möglich ist. Wie die in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Ergebnisse zeigen, ist das Sinterendstadium geprägt durch eine starke Veränderung der Kornstruktur.

Die Interaktion der Poren mit den Korngrenzen ist von großer Bedeutung für das Schrumpfen der Poren, da die Korngrenzen die wesentlichen verbleibenden Fehlstellen im Gefüge sind, die die große Zahl an Leerstellen aus den Poren „vernichten“ können. Die Korngrenzen wirken als Leerstellensenken und sind daher ein wichtiger Mechanismus um die Poren auch im Sinterendstadium zu verkleinern. Da die Ergebnisse in Kapitel 5.2.2 einen großen Einfluss der Temperatur auf das Kornwachstum zeigen, wird darauf im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Kornwachstum

Der große Einfluss der Temperatur auf das Kornwachstum im Cu-Gefüge während des Sinterprozesses ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Selbst geringe Temperaturerhöhungen um 25 °C (bspw. von 825 auf 850 °C) bewirken ein messbar stärkeres Kornwachstum. Wie Gleichung 2.1 zeigt, ist die Triebkraft für Kornwachstum die Reduktion der Grenzflächenenergie γ_{KG} und der Grenzflächenspannung σ_{KG} . Da diese Verschiebung und Eliminierung der Grenzflächen durch Diffusionsvorgänge stattfindet, ist das Kornwachstum ebenfalls ein stark temperaturabhängiger Prozess, der bei steigenden Temperaturen zunehmend aktiver wird, wie Gleichung 2.12 zeigt.

Die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum von Cu wurde mithilfe der Gleichungen 2.13 und 2.14 bestimmt und beträgt $106,7 \text{ kJ/mol} \pm 5,9 \text{ kJ/mol}$ (siehe Kapitel 5.2.3). Tabelle 5.3 zeigt Werte aus bestehender Literatur zur Aktivierungsenergie von Cu, wobei die experimentellen Daten ebenso durch isotherme Auslagerungsversuche bei verschiedenen Temperaturen generiert wurden. Die Werte liegen in einem Bereich von 83 bis 149,6 kJ/mol [173], unterscheiden sich jedoch auch hinsichtlich des untersuchten Temperatur- und Korngrößenbereichs. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse wurden allesamt bei geringeren Temperaturen und teilweise bei anderen Ausgangsgefügen durchgeführt. Die Ergebnisse von [174] zeigen mit 83 kJ/mol die geringste Aktivierungsenergie, wurden jedoch auch an einem deutlich feinkörnigeren Gefüge mit Korngrößen von wenigen nm durchgeführt. Dass die Aktivierungsenergie für Kornwachstum in nanokristallinen Gefügen geringer sein kann, als bei deutlich gröberen Gefügen, erklärt Simones [175] durch die in nanokristallinen Gefügen veränderten Korngreneigenschaften, die durch mehr Versetzungen, mehr Zwillingskorngrenzen und mehr Korngrenzenfläche bedingt sind. Höhere elastische Spannungen führen in nanokristallinen Gefügen zu Ungleichgewichtszuständen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome zwischen zwei Körnern erhöht ist, was sich in einer geringeren Aktivierungsenergie für Kornwachstum in nanokristallinen Gefügen im Vergleich zu Mikrogefügen äußert und bereits in mehreren Materialsystemen nachgewiesen wurde [175–177].

Begrenzte Verdichtung

Entscheidend für die Verdichtung während des Sinterprozesses ist die Entwicklung der Mikrostruktur mit dem Fokus auf der Verkleinerung und schlussendlich auch vollständiger Beseitigung der Poren. Ist durch einen Sinterprozess auch nach sehr langer Zeit keine vollständige Verdichtung möglich, wie es bei den isotherm gesinterten Cu-Proben in dieser Arbeit der Fall ist, ist ein

Tabelle 5.3: Vergleich der Aktivierungsenergie Q_a des Kornwachstums von Cu in bestehender Literatur und dem Ergebnis dieser Arbeit.

Korngröße [μm]	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Q_a [kJ/mol]	Ref.
6-200	800-1075	$106,7 \pm 5,9$	diese Arbeit
$3 \cdot 10^{-3}$	75-150	83	[174]
0,5-21,5	100-500	149,6	[173]
10-102	600-750	84,0	[178]

genauerer Blick auf die Entwicklung der Porosität notwendig. Die Gefügestrukturen der bei unterschiedlichen Temperaturen isotherm gesinterten Proben unterscheiden sich nicht nur bzgl. der Korngröße sondern auch hinsichtlich der räumlichen Verteilung der Poren, wie in den Abbildungen 5.21 und 5.17 zu erkennen ist. So unterscheiden sich die Porengrößenverteilungen nach 24 h Sinterung bei 900, 1000 und 1075 $^{\circ}\text{C}$ (siehe 5.17) deutlich voneinander. Mit steigender Sintertemperatur verschiebt sich die Porengrößenverteilung zu größeren Poren. Obwohl die Sinterdichten bei 900 $^{\circ}\text{C}$ (98,6 % +/- 0,1 %), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (98,5 % +/- 0,1 %) und 1075 $^{\circ}\text{C}$ (98,4 % +/- 0,1 %) nach 24 h Sinterung nahezu identisch sind, unterscheiden sich die Porendichten mit 885 Poren/ mm^2 (900 $^{\circ}\text{C}$), 630 Poren/ mm^2 (1000 $^{\circ}\text{C}$) und 359 Poren/ mm^2 (1075 $^{\circ}\text{C}$), und damit die mittlere Porengröße, stark (siehe 5.18). Bei steigender Temperatur verteilt sich die Restporosität daher auf weniger, dafür aber größere Poren. Diese Porenvergrößerung kann durch das Porenwachstum größerer Poren auf Kosten kleinerer erklärt werden (Ostwald-Reifung der Poren) [179] und ist eine Folge der bei hohen Temperaturen stark aktivierten Volumendiffusion [50]. Die Porenvergrößerung ist die Folge einer Leerstellendiffusion zwischen den Poren, die aufgrund der fehlenden Korngrenzen im finalen Sinterstadium nur durch Volumendiffusion stattfinden kann [37]. Je stärker die Volumendiffusion mit steigender Temperatur aktiviert wird, desto größer ist der Effekt der Porenvergrößerung, wie der Anstieg der mittleren Porengröße mit steigender Temperatur zeigt. Größere Poren sind entsprechend ihres kleineren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses stabiler und damit schwerer zu eliminieren. Die Restporosität nach dem Sintern bei höheren Temperaturen ist demnach im Wesentlichen durch wenige große Poren bestimmt.

Maßgeblich für die Eliminierung der Poren und der damit einhergehenden Verdichtung des Gefüges ist die Interaktion der Korngrenzen mit den Poren [44, 152, 154, 167]. Auffällig ist, dass sich die Poren bei längeren Sinterzeiten und hohen Temperaturen überwiegend im Korninneren befinden und sich so gut wie alle Poren von den Korngrenzen gelöst haben, wie der Verlauf der Hit-Rate zeigt. Bei fortlaufendem Kornwachstum im weiteren Sinterverlauf nimmt damit die Distanz der Poren zur Korngrenze kontinuierlich zu (siehe Abbildung 5.19). Abbildung 5.28 verdeutlicht die Anhäufung der Poren im Korninnern nach 6, 24 und 32 h Sinterung bei einer maximalen Temperatur von 1075 $^{\circ}\text{C}$. Diese Porenanhäufung ändert sich auch im weiteren Verlauf der Sinterung

nicht mehr. Nach 32 h Sinterung (Abbildung 5.28 c und d) und einem weiteren Fortschreiten des Kornwachstums sind die Porengruppen im Korninnern teilweise von einem bis zu 100 μm breiten porenfreien Ring umgeben und die Distanz zur nächsten Korngrenze daher sehr groß. Ausgehend von der Annahme, dass die Korngrenzen für die weitere Verdichtung durch Leerstellendiffusion und Beseitigung von Leerstellen notwendig sind, ist der zu überwindende Diffusionspfad sehr lang. Im weiteren Verlauf des Sinterns bleibt lediglich die Vergrößerung der Poren als Mittel zur Reduktion der freien Oberfläche übrig [50], was die Porengrößenverteilungen in den Abbildungen 5.16 und 5.17 verdeutlichen.

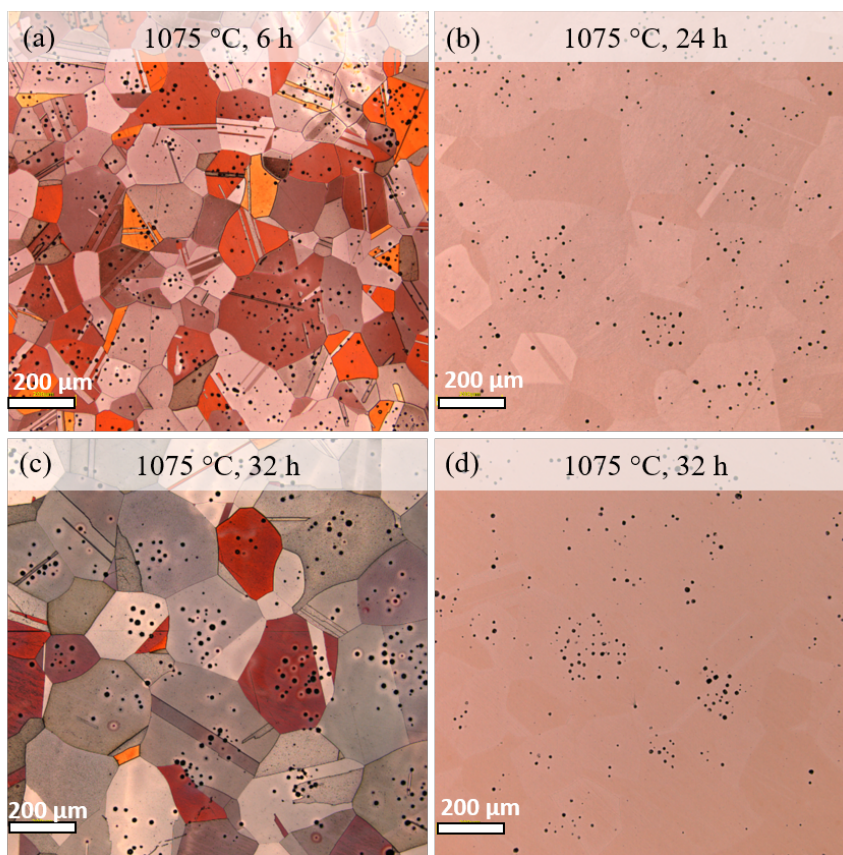


Abbildung 5.28: Mikrostrukturen von isotherm gesinterten Cu Grünkörpern bei 1075 °C für (a) 6 h, (b) 24 h und (c,d) 32 h. Die Abbildungen a und c zeigen geätzte Cu-Schliffflächen (Klemm-Ätzung). Bei allen 3 Proben häufen sich die Poren im Korninnern ohne Kontakt zu Korngrenzen.

Wie die Auswertung der Hit-Rate in Kapitel 5.2.4 zeigt, ist die Ablösung der Poren von den Korngrenzen lediglich durch das Kornwachstum bestimmt. Wie die Gleichungen 2.12 und 2.13 zeigen, scheint der Grund für die Restporosität demnach das Kornwachstum zu sein, das sich aufgrund der Diffusionsabhängigkeit speziell bei hohen Temperaturen stark auswirkt. Auch in der Literatur wird dem Kornwachstum während Sinterprozessen eine große Bedeutung zugesprochen

[155, 180]. Kang [36] beschreibt in seinem Buch das Zusammenspiel aus Kornwachstum und Verdichtung während des Sinterprozesses von porösen Gefügen (siehe Kapitel 2.2.1). Demnach spielt die Interaktion aus den sich fortbewegenden Korngrenzen mit den Poren eine entscheidende Rolle bei der Beseitigung der Restporosität. Gemäß den Gleichungen 2.15 bis 2.17 kann diese Interaktion durch den Vergleich der beiden Geschwindigkeiten v_p und v_b thermodynamisch beschrieben werden. Die Wahrung kurzer Diffusionswege zwischen den Korngrenzen und den Poren kann nur gewährleistet werden, wenn sich die Poren nicht von den Korngrenzen lösen. Zur Porenablösung kommt es, sobald sich die Korngrenzen deutlich schneller bewegen als die Pore ($v_b > v_p$) [36, 51]. In Abbildung 5.29 sind die Poren- und Korngrenzengeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Porenradius bzw. des Korndurchmessers dargestellt. Der dargestellte Bereich der Korngrößen (5-200 μm) und der Porengrößen (0-5 μm) orientiert sich dabei an den realen Größen, die in gesintertem Cu gemessen wurden. Die roten Kurven beziehen sich jeweils auf die Porengeschwindigkeit, die in Abhängigkeit der Porengröße dargestellt ist. Die Materialparameter zur Berechnung der Geschwindigkeiten sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

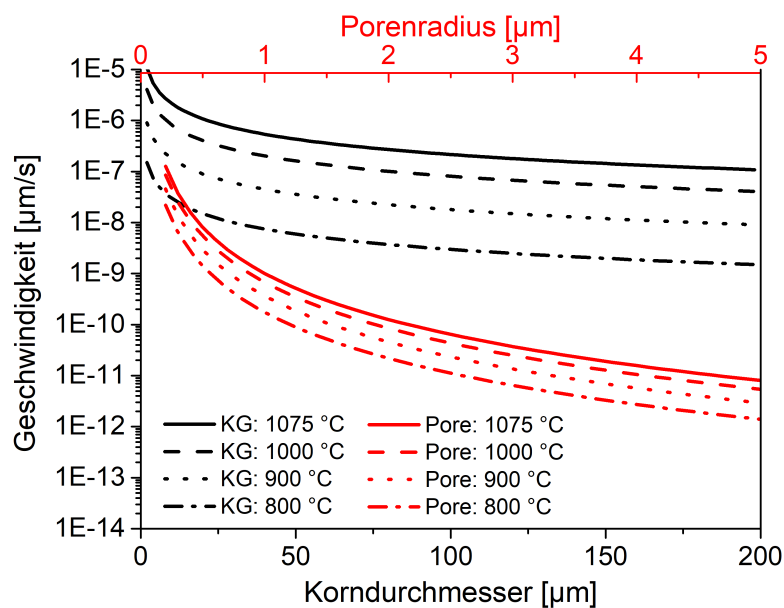


Abbildung 5.29: Modellierung der Poren (rot)- und Korngrenzen-Geschwindigkeit (schwarz) in Cu in Abhängigkeit der Poren- und Korngröße bei den Temperaturen 800, 900, 1000 und 1075 °C. Die Ablösung der Poren von einer Korngrenze ist möglich, sobald die Porengeschwindigkeit deutlich geringer ist als die Korngrenzengeschwindigkeit.

Die Kurven zeigen, dass die Porengeschwindigkeit mit steigendem Porenradius und mit sinkender Temperatur abnimmt. Gleiches gilt für die Geschwindigkeit der Korngrenze, die mit sinkender Temperatur und größeren Korndurchmessern kleiner wird. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C ist die berechnete Korngrenzengeschwindigkeit für den angegebenen Korngrößenbereich bis 200 μm stets höher als die Porengeschwindigkeit in einem porengößenbereich von 0,2 - 5 μm .

Tabelle 5.4: Parameter für die Berechnung der Poren- und Korngrenzengeschwindigkeit in Cu. Daten zusammengestellt aus [14, 15, 181, 182]

Eigenschaft	Wert
$D_{0,b}$	200 mm ² /s
Q_b	197,2 kJ/mol
$D_{0,s}$	26 mm ² /s
Q_s	86,6 kJ/mol
a	$3,62 \cdot 10^{-7}$ mm
δ	$2,56 \cdot 10^{-7}$ mm
γ_b	$6,36 \cdot 10^{-12}$ J/mm ²
Ω	7143 mm ² /mol

Nur bei einer Kombination aus großen Korngrößen ($> 50 \mu\text{m}$), Porengrößen deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ und bei Temperaturen unterhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen die Porengeschwindigkeiten in der Größenordnung der Geschwindigkeit der Korngrenzen. Für das realistische Szenario von $10 \mu\text{m}$ Korngröße, $2 \mu\text{m}$ Porendurchmesser und einer Temperatur von $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Geschwindigkeit der Korngrenze ($v_b = 2,15 \cdot 10^{-5} \mu\text{m/s}$) um vier Größenordnungen größer als die der Poren ($v_p = 1,47 \cdot 10^{-9} \mu\text{m/s}$). Da die meisten Poren einen Durchmesser von mehreren μm aufweisen, ist ein geringer Geschwindigkeitsunterschied zwischen den Korngrenzen und den Poren lediglich bei sehr niedrigen Temperaturen möglich. Selbst bei hohen Packungsdichten und damit kleinen Porengrößen sind die Korngrenzen in Cu wesentlich mobiler als die Poren, was zu Porenablösung führt. Einziges Mittel um eine Porenablösung zu verhindern, ist diesen Erkenntnissen zur Folge die Unterdrückung des Kornwachstums durch Sinterung bei geringen Temperaturen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Gründe für die begrenzten Verdichtung während des Sinterprozesses festhalten:

- Geringe Gründichten und Inhomogenitäten des Grünkörpers führen zu großen Poren, die stabiler und damit schwerer durch Diffusionsprozesse zu beseitigen sind.
- Kornwachstum führt unabhängig von der Sintertemperatur zur Porenablösung von den Korngrenzen.
- Porenablösung und die weitere Entfernung der Korngrenze von den Poren durch Kornwachstum verlängert die Diffusionswege, was die Verkleinerung der Restporosität im weiteren Sinterverlauf verlangsamt.
- Porenvergrößerung bleibt aufgrund der langen Diffusionswege zwischen Poren und Korngrenzen als einzige Möglichkeit zur Verringerung der inneren Grenzflächen, was die Verkleinerung der Poren weiter hemmt.

Aus diesen Erkenntnissen und mit Hilfe der neuartigen Betrachtung der Poren-KG-Interaktion durch die Korngrenzen-Hit-Rate in Abhängigkeit der Temperatur sollen neue Ansätze zur Optimierung des Sinterprozesses abgeleitet werden. Die Herleitung der systematischen Optimierung des Sinterprozesses, sowie erste Ergebnisse optimierter Sinterprofile werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

5.3 Verbesserung des Sinterprozesses

Wie die Ergebnisse der konventionellen, isothermen und drucklosen Sinterung von Cu zeigen, ist eine Verdichtung des Cu-Gefüges auf porenfreie 100 % Dichte selbst nach 24 h Sinterung nicht erreichbar. Bei hohen Temperaturen ist die Verdichtung aufgrund von Kornwachstum und der dadurch bedingten Separation der Poren und Korngrenzen begrenzt. Bei geringen Temperaturen reichen die Diffusionsgeschwindigkeiten nicht aus, um die Porosität in wirtschaftlich relevanten Sinterzeiten zu beseitigen. Durch die Einführung der Hit-Rate konnte gezeigt werden, bei welcher Temperatur und Haltezeit die Porenseparation startet und die Verdichtung somit beschränkt wird. Aus diesen Erkenntnissen sollen Änderungen der Prozessführung abgeleitet werden, die die Verdichtung während des Sinterprozesses optimieren und größere Sinterdichten in kürzerer Zeit ermöglichen. In diesem Kapitel werden neue Ansätze zur Optimierung des Sintervorgangs vorgestellt und erste vielversprechende Ergebnisse diskutiert, die die Grenzen der Verdichtung von Cu während des drucklosen Sinterns zu höheren Dichten verschieben.

5.3.1 Anpassung des Temperaturprofils

Die idealen Bedingungen für eine vollständige Verdichtung während des Sinterprozesses ist die Unterdrückung des Kornwachstums bei gleichzeitig hoher Temperatur, um maximale Diffusionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Diese zwei Voraussetzungen stehen jedoch bei der Entwicklung der Mikrostruktur im Widerspruch, was zu einer begrenzten Verdichtung führt. Wie die Ergebnisse zeigen, kann das Kornwachstum zwar bei geringeren Temperaturen verlangsamt werden, gleichzeitig sind die für die Verdichtung notwendigen Materialtransportmechanismen aufgrund der Temperaturabhängigkeit bei geringen Temperaturen weniger aktiviert und die Verdichtung kommt vor einer vollständigen Beseitigung der Poren nahezu zum Erliegen. Um Cu vollständig zu verdichten, ist eine Anpassung des Sinterprofils notwendig.

Optimierte Sinterprofile wurden zwar in der Literatur bereits diskutiert (siehe Kapitel 2.2.2), wurden bislang jedoch ausschließlich bei keramischen Materialien angewendet [60, 61, 64, 67]. Das ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Sinterprozesse von keramischen Materialien historisch bedingt weitaus häufiger Gegenstand der Forschung sind. Zum anderen zeigen pulvermetallurgisch relevante Materialien wie z.B. die Edelstähle 316l und 17-4PH auch beim drucklosem

Sintern eine deutlich schnellere Verdichtung mit höheren Enddichten [183–185], was eine Optimierung bislang nicht erfordert hat. Kupfer ist dagegen ein Werkstoff, der erst durch die neuesten Entwicklungen in der pulverbasierten Fertigung (SLM, BJ, MIM, FDM, etc.), und damit auch für Sinterprozesse relevant wird. Eine auf der mikrostrukturellen Analyse basierende Optimierung des Sinterprozesses durch Anpassung des Temperaturprofils von Cu wurde bislang nicht veröffentlicht und soll im Folgenden näher erläutert werden.

Durch die Sinterabbruchversuche und die Einführung der Korngrenzen-Hit-Rate (siehe Abbildung 5.25) konnte gezeigt werden, dass die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die mikrostrukturellen Prozesse, wie die Porenablösung und die Beweglichkeit der Korngrenzen, hat. Die kontrollierte Veränderung der Temperatur während des Sinterprozesses kann die Entwicklung des Gefüges beeinflussen und die sich überlagernden Prozesse wie Verdichtung, Korn- und Porenvergrößerung verknüpfen, wodurch der Verdichtungsprozess optimiert werden könnte. Bodisová [67], Mazaheri [61] und Zhang [64] konnten jeweils erfolgreich das Kornwachstum unterdrücken, in dem sie die Sintertemperatur in einem zweiten Sinterschritt verringerten. Zu Beginn der Sinterung wurde bei allen drei Arbeiten zunächst bei einer höheren Temperatur gesintert, um das finale Sinterstadium, das durch den Abschluss der offenen Porosität eingeleitet wird, mit einer maximalen Verdichtungsrate zu erreichen. Im Falle von Cu ist diese Art der zweistufigen Sinterung nicht geeignet, da die offene Porosität bereits vor Erreichen der maximalen Sintertemperatur geschlossen wird und das Kornwachstum beginnt. Mit dem Beginn des Kornwachstums startet in Cu die Porenseparation innerhalb von kürzester Zeit, wie der Verlauf der Hit-Rate in Abbildung 5.25 zeigt. Das Kornwachstum in den von Bodisová, Mazaheri und Zhang untersuchten Keramiken läuft aufgrund der höheren Aktivierungsenergie auch bei hohen Temperaturen deutlich langsamer ab (z.B. ZnO: $224,16 \pm 16$ kJ/mol [186]; Cu: $106,7 \pm 5,9$ kJ/mol), weshalb die Temperatur nach Abschluss der offenen Porosität in prozessbedingt realistischen Zeiten reduziert werden kann, ohne dass das Kornwachstum bereits zur Porenablösung geführt hat. In Cu startet das Kornwachstum bei hohen Temperaturen unmittelbar nach dem Schließen der offenen Porosität und es bleibt keine Zeit mehr zur Verringerung der Temperatur, um ein erstes Ablösen der Poren von den Korngrenzen zu verhindern.

Um die mikrostrukturelle Entwicklung optimal zu gestalten, müssten die Poren gerade zu Beginn des finalen Sinterstadiums möglichst lange in direktem Kontakt mit den Korngrenzen sein und ein Ablösen der Poren von den Korngrenzen verhindert werden. Eine Hit-Rate nahe eins beschreibt dieses Szenario und soll das entscheidende Kriterium nach dem Abschließen der offenen Porosität für eine optimierte Sinterung sein. Wie die isothermen Sinterungen zeigen, sind diese Voraussetzungen bei Temperaturen < 900 °C über einen längeren Zeitraum erfüllt. Bei diesen Temperaturen kann die Porenseparation zwar verhindert werden, jedoch verlangsamt sich der Verdichtungsprozess aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten bei geringeren Temperaturen. Trotz kürzest möglicher Diffusionswege fehlt die thermische Energie, um die für die Verdichtung relevante Korngrenzendiffusion ausreichend zu aktivieren und damit eine vollständige Verdichtung in wirtschaftlich relevanten Sinterzeiten von wenigen Stunden zu erreichen. Dies äußert sich bspw. bei

800 °C in einer geringen Dichte von 96,3 % selbst nach 24 h Sinterung. Wie die Auswertung der Porendichte und der -größenverteilung in Abhängigkeit der Sinterzeit- und temperatur zeigt, verteilt sich die Porosität bei geringeren Temperaturen zunehmend auf eine Vielzahl an kleinen Poren, die noch überwiegend in direktem Kontakt zu den Korngrenzen sind. Um die bei geringen Temperaturen stark eingeschränkten Diffusionsprozesse zu beschleunigen, bleibt lediglich die Erhöhung der Temperatur als Möglichkeit, um die Verdichtung im weiteren Verlauf der Sinterung zu beschleunigen. Eine Erhöhung der Temperatur führt zwar zu Kornwachstum (siehe Abbildung 5.20), jedoch sind die Diffusionswege aufgrund der bislang unterdrückten Porenseparation minimal und auch die Porengrößen sind aufgrund der geringeren Sintertemperatur zu Beginn kleiner, was die Porenbeseitigung auch im Falle der Separation von den Korngrenzen ermöglicht. Die Existenz von kleinen Poren mit hohen Krümmungsradien und minimalen Diffusionswegen zu den Leerstellensenken und den maximalen Diffusionsgeschwindigkeiten bei der hohen Temperatur bieten die besten Voraussetzungen für hohe Verdichtungsraten trotz fortgeschrittenem Sinterstadium. Das Kornwachstum ist nun zwar nicht zu verhindern, jedoch kann es sich innerhalb der feinkörnigen Mikrostruktur mit einer Vielzahl an fein verteilten kleinen Poren im weiteren Sinterverlauf auch als Vorteil erwiesen, da bei sehr starkem Kornwachstum bereits ins Korninnere abgelöste und nicht mobile Poren erneut von einer Korngrenze überlaufen werden können. Nach dem ersten Sinterabschnitt bei verringerten Temperaturen < 900 °C soll die Temperatur im folgenden Abschnitt auf das Maximum hochgefahren werden, um maximalen Materialtransport zu ermöglichen. Aus diesen Überlegungen folgt ein mehrstufiges Sinterprofil, das im Folgenden näher erläutert wird. Erste Ergebnisse mehrstufig gesinterter Proben werden gezeigt und diskutiert.

5.3.2 Mehrstufiges Sintern

Wie im vorherigen Kapitel hergeleitet, muss ein optimiertes Sinterprofil aus mehreren Stufen zusammengesetzt werden, das die Vorteile von niedrigeren Temperaturen (< 900 °C) durch Gewährleistung kurzer Diffusionswege ausnutzt und die Nachteile der wenig aktivierten Materialtransportmechanismen in einem zweiten Sinterschritt bei hohen Temperaturen (> 1000 °C) ausgleicht. Um die prinzipielle Wirksamkeit eines mehrstufigen Sinterprofils zu zeigen, werden zunächst Profile mit zwei Temperaturstufen zusammengesetzt. Abbildung 5.30 zeigt schematisch das Temperaturprofil eines zweistufigen Sinterprogramms, wie es für die im Folgenden beschriebenen Sinterungen verwendet wurde. Da bei Temperaturen unterhalb von 800 °C die Diffusionsprozesse nicht ausreichen, um eine wesentliche Verdichtung zu bewirken und um den Einfluss der Aufheiz- und Abkühlphasen zu minimieren, wurden Aufheizraten von 15 K/min verwendet. Mit Erreichen des ersten Temperaturplateaus T_1 beginnt die erste isotherme Haltezeit mit einer Dauer von t_1 . Nach Ablauf von t_1 wird erneut mit einer Heizrate von 15 K/min aufgeheizt, bis das zweite Plateau T_2 erreicht ist. Nach Ablauf der zweiten isothermen Sinterzeit t_2 wird der Sinterprozess mit der

Schnellkühlung beendet und die gesinterten Proben auf ihre Dichte und Mikrostruktur hin untersucht.

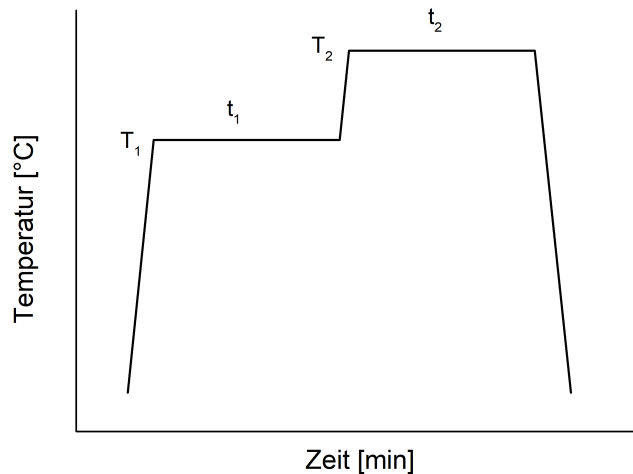


Abbildung 5.30: Mehrstufiges Sinterprofil mit zwei Temperaturplateaus bei den Temperaturen T_1 und T_2 mit den isothermeren Haltezeiten t_1 und t_2 .

Die Auswahl der geeigneten Sinterzeiten- und -temperaturen für das zweistufige Sinterprofil kann anhand der ausgewerteten Schliffbilder getroffen werden. Bei 800 °C ist die Hit-Rate jeweils nahe an einem Wert von eins und erscheint daher für das erste Temperaturplateau als geeignet. Die maximal mögliche Temperatur, bei der 1 h gesintert werden kann und noch kein Kornwachstum zu verzeichnen ist, ist für den ersten Schritt somit 900 °C. Um im anschließenden zweiten Sinterschritt den Materialtransport maximal zu aktivieren, wurde die maximal mögliche Sinter-temperatur von 1075 °C gewählt.

Tabelle 5.5 zeigt die Ergebnisse der zweistufig gesinterten Cu-Grünkörper. Für jedes zweistufige Profil sind jeweils die beiden Temperaturplateaus T_1 und T_2 sowie die jeweiligen Haltezeiten angegeben. Durch Abbruchversuche nach Beenden der ersten Haltezeit auf T_1 wurde die bereits nach dem ersten Sinterschritt erreichte Dichte ρ_1 bestimmt. Die finale Sinterdichte nach Durchlauf des vollständigen Sinterprofils ist mit ρ_2 bzw. ρ_s angegeben. Alle Dichten beziehen sich auf den Mittelwert von mindestens 3 Einzelproben. Als Referenz für die mehrstufigen Sinterprofile sind im oberen Teil von Tabelle 5.5 die Sinterdichten von isotherm gesinterten Proben angegeben. Alle in Tabelle 5.5 angegebenen zweistufig gesinterten Proben weisen eine höhere Sinterendichte auf als die einstufig gesinterten. Nach 12 h bei 800 °C und anschließenden 6 h bei 1075 °C wurde mit 99,3 % die höchste Dichte erreicht. Selbst nach 24-stündigem Sintern bei der maximalen Temperatur von 1075 °C liegt die Dichte mit 98,4 % (+/- 0,1 %) knapp ein Prozent niedriger. Nur durch eine Sinterung mit 32 h Sinterdauer wurden Sinterdichten von 99,0 % (+/- 0,1 %) erreicht. Durch die Reduktion von t_1 auf 6 h und der Erhöhung von T_1 auf 850 °C wurden Dichten von

Tabelle 5.5: Übersicht aller Dichten von ein- und mehrstufig gesinterten Cu-Pulvergrünkörpern. Gesintert wurden Grünkörper mit Gründichten von 69,5 (+/- 1,4 %) in reduzierender H₂-Atmosphäre. Die Aufheizraten betragen jeweils 15 K/min.

T_1	t_1	ρ_1	T_2	t_2	ρ_2 bzw. ρ_s
[°C]	[h]	[%]	[°C]	[h]	[%]
einstufig:					
1075	32				99,0 (+/- 0,1)
1075	24				98,4 (+/- 0,1)
1075	12				97,7 (+/- 0,1)
800	24				96,6 (+/- 0,2)
800	12				96,3 (+/- 0,2)
zweistufig:					
800	12	96,4	1075	6	99,3 (+/- 0,1)
850	6	97,2	1075	6	99,0 (+/- 0,1)
800	6	92,4	1075	6	98,9 (+/- 0,1)
800	3	88,3	1075	6	98,9 (+/- 0,1)
900	1	93,8	1075	6	98,9 (+/- 0,2)
825	6	96,0	1075	6	98,5 (+/- 0,2)

99,0 % (+/- 0,01 %) erreicht. Die kürzeste Gesamtsinterdauer von 7 h, bestehend aus dem ersten Plateau für 1 h bei 900 °C und dem zweiten Plateau für 6 h bei 1075 °C, ermöglichte mit 98,9 % (+/- 0,2 %) dennoch höhere Sinterdichten als eine 24-stündige einstufige Referenzsinterung.

Abbildung 5.31 zeigt ausgewählte Mikrostrukturen von zweistufig gesinterten Proben, sowie die Referenzprobe, die einstufig für 32 h bei 1075 °C gesintert wurde. Die Vergrößerungen aller polierten Gefügestrukturen bzw. aller geätzten Gefügestrukturen sind gleich und erlauben daher den direkten Vergleich untereinander. So ist direkt ersichtlich, dass die bei 800 °C/12h und 1075 °C/6h zweistufig gesinterte Probe (a) den geringsten Porenanteil besitzt. Auffallend ist, dass die Poren der einstufig gesinterten Probe (c) größer als die der zweistufig gesinterten Proben sind, obwohl sich die Dichten der Proben b und c kaum unterscheiden. Außerdem sind die Poren der einstufig gesinterten Probe in Gruppen angehäuft und nicht homogen über die Probe verteilt.

5.3.3 Diskussion angepasster Sinterprofile

Durch die Verwendung von mehrstufigen Sinterprofilen konnten neben höheren Sinterdichten auch die Sinterzeit wesentlich reduziert werden. Der Ansatz von zweistufigen Sinterprofilen zur Optimierung des Verdichtungsverhaltens zeigen erste positive Ergebnisse. Neben der Steigerung der

Sinterdichte sind hohe Dichten in kürzerer Sinterzeit möglich, was die Wirksamkeit der kontrollierten mikrostrukturellen Entwicklung durch Anpassung der Temperatur beweist. Entscheidend für eine vollständige Verdichtung während des drucklosen Sinterns sind die kurzen Diffusionswege, die neben einem schnelleren Leerstellentransport auch die Porenvergrößerung verhindern. Die Verkleinerung der Poren ohne ein Ablösen der Poren von den Korngrenzen durch Sintern bei geringeren Temperaturen schafft optimale Voraussetzungen für eine zielgerichtete Verdichtung im finalen Sinterstadium. Diese Prozessführung verhindert ein Anhäufen der Poren im Korninnern, die sich aufgrund der Distanz zu den Korngrenzen vergrößern und damit durch eine hohe Stabilität die Verdichtungsrate verlangsamen.

Der Kompromiss aus geringerer Diffusionsgeschwindigkeit und der Wahrung kurzer Diffusionswege erweist sich als zielführend. Ausgehend von diesen Erkenntnissen lassen sich weitere Möglichkeiten ableiten, das Temperaturprofil einer Sinterung anzupassen. Das Anheben der Temperatur im zweiten Schritt der Sinterung hat sich als notwendig erwiesen. Trotzdem bewirkt der rasche Temperaturanstieg auf die maximale Temperatur den sofortigen Beginn des Kornwachstums, das die Porenseparation einleitet und den Wettkampf aus sinkender Verdichtungsrate und steigender Diffusionsgeschwindigkeit startet. Ein weniger starkes Kornwachstums bei gleichzeitiger Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit könnte durch ein langsames Aufheizen erreicht werden. Aus diesen Überlegungen kann ein ratenoptimiertes Sinterprofil abgeleitet werden, das das untere Temperaturplateau beinhaltet, im zweiten Sinterschritt jedoch nicht direkt auf das maximale Temperaturniveau angehoben wird, sondern die Aufheizrate kontinuierlich gesteigert wird. Abbildung 5.32 zeigt ein ratenoptimiertes Sinterprofil mit einem ersten isothermen Sinterschritt für 1 h bei 900 °C nach der Aufheizphase mit 15 K/min. Im Anschluss wird innerhalb von drei Schritten die Temperatur jeweils linear erhöht, bis nach 6 h die maximale Sintertemperatur von 1075 °C erreicht ist und die Abkühlphase (Schnellkühlung) beginnt. Die Aufheizphase zwischen 900 °C und 1075 °C wurde prozessbedingt durch drei konstante Heizraten abgebildet (0,33 K/min bis 960 °C, 0,5 K/min bis 1020 °C und 0,92 K/min bis 1075 °C). Durch diese insgesamt 7 h andauernde Sinterung wurde eine Sinterdichte von 98,9 % (+/- 0,1 %) erreicht und ist damit gleich groß wie die ebenfalls 7 h lange zweistufige Sinterung bei 900 °C/1 h und 1075 °C/6 h.

Durch das ratenoptimierte Profil können in 7 h Sinterung höhere Dichten erreicht werden als isotherme Sinterungen mit bis zu 24 h Haltezeit. Im Vergleich zu den zweistufigen Prozessen kann zwar keine weitere Steigerung der Sinterdichte erreicht werden, jedoch ergibt sich aus der Aufheizkurve von 900 bis 1075 °C innerhalb von 6 h ein deutlich geringerer Energieaufwand als ein zweiter isothermer Sinterschritt für 6 h bei 1075 °C. Neben der Sinterdichte und dem Zeitaufwand spielt gerade auch der Energieverbrauch bei industriellen Prozessen eine wesentliche Rolle. Die Verwendung dieser angepassten Sinterprofile ermöglicht eine Optimierung des drucklosen Sinterprozesses von Cu durch Erreichen höherer Sinterdichten in kürzerer Sinterdauer bei geringerem Energieaufwand. Ein Übertrag dieser Sinteroptimierung auf die industriell relevanten sinterbasierten Fertigungsverfahren könnte die Etablierung von Cu als Sinterwerkstoff beschleunigen und damit die Fertigung komplexer Cu-Bauteile für Hochleistungsanwendungen ermöglichen.

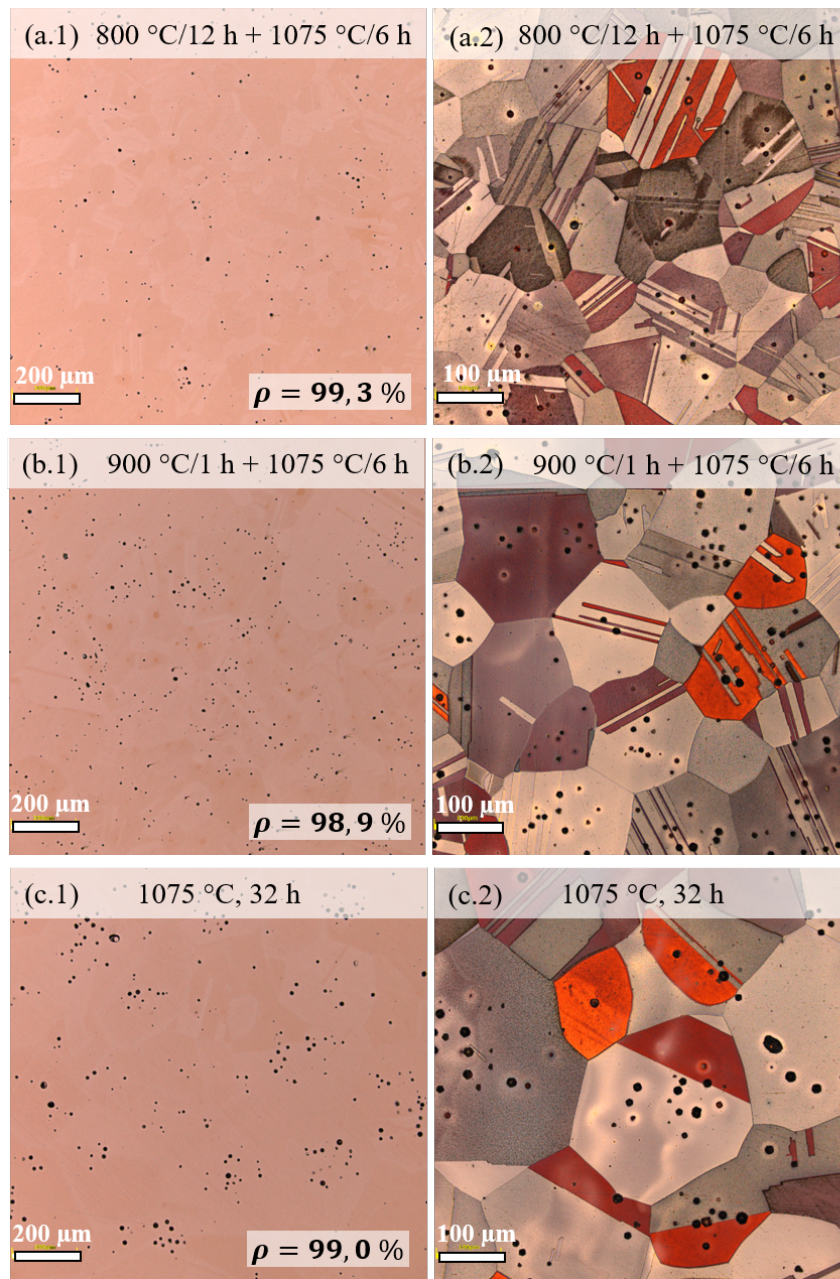


Abbildung 5.31: Mikrostrukturen von gesinterten Cu-Grünkörpern mit einer Gründichte von 69,5 % ($\pm 1,4$ %). Alle Bilder mit Index 1 zeigen geschliffene und polierte Gefüge, während alle Bilder mit Index 2 geätzte Gefüge zeigen (Klemm-Ätzung). Alle Gefüge mit demselben Buchstaben zeigen dieselbe Probe. Die Bilder a und b zeigen mehrstufig gesinterte Proben. Die mit c gekennzeichnete Probe wurde 32 h bei 1075 °C isotherm gesintert und weist eine finale Sinterdichte von 99,0 % auf.

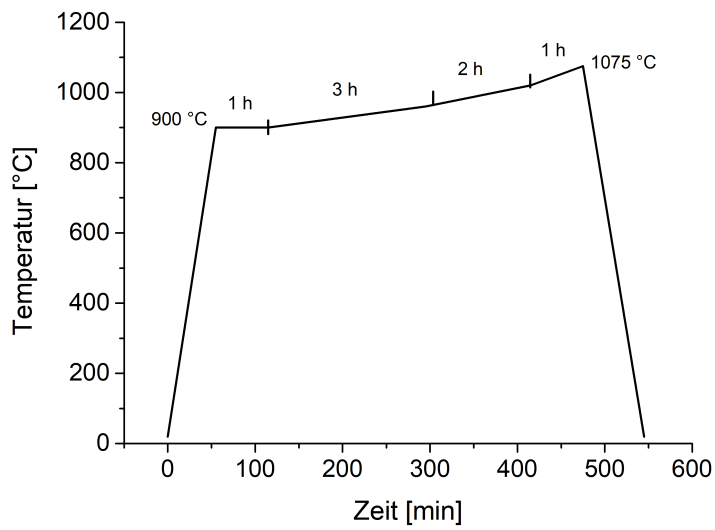


Abbildung 5.32: Ratenoptimiertes Sinterprofil mit einem ersten isothermen Sinterschritt bei 900 °C und einer Haltezeit von 1 h. Der ratenoptimierte restliche Teil des Sinterprofils besteht aus einem dreistufigen Anstieg der Temperatur innerhalb von 6 h auf 1075 °C (3 h mit 0,33 K/min bis 960 °C; 2 h mit 0,5 K/min auf 1020 °C; 1 h mit 0,92 K/min auf 1075 °C). Mit Erreichen der Temperatur von 1075 °C beginnt die Abkühlphase.

5.4 Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu

Wie einige Veröffentlichungen zeigen, ist die effektive Leitfähigkeit eines heterogenen und damit auch die eines porösen Körpers durch die Anteile der Zweitphase bestimmt [73–75]. Dies ist insbesondere für den Werkstoff Kupfer interessant, der aufgrund seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit für viele Anwendungen speziell in der Elektronik relevant ist. Die mechanischen Eigenschaften wie eine geringe Härte und eine hohe Zähigkeit und die damit verbundene einfache plastische Verformbarkeit ermöglichen die konventionelle Fertigung von Cu-Bauteilen durch zerspanende Prozesse oder Schmieden. Der Vorteil dieser konventionellen Fertigungsmethoden ist, dass reines Cu als Ausgangsmaterial verwendet werden kann und das fertige Bauteil Leitfähigkeiten nahe der theoretischen Werte von Cu aufweist. Die pulverbasierten Fertigungsverfahren unterscheiden sich in dieser Hinsicht von den konventionellen Fertigungsmethoden, da sich während des Fertigungsprozesses die finale Mikrostruktur und deren Eigenschaften stark ändern. Insbesondere bei den sinterbasierten Verfahren, wie z.B. FFF und BJ, wird die Mikrostruktur durch die anschließende thermische Behandlung stark verändert, um die typischen metallischen Eigenschaften eines dichten Cu-Bauteils zu erreichen. Dabei gilt die Wärmeleitfähigkeit speziell für thermische Anwendungen als die entscheidende Zielgröße.

Wie die vorherigen Kapitel 5.2 und 5.3 zeigen, ist eine vollständige Beseitigung der Porosität durch einen drucklosen Sinterprozess auch bei langen Haltezeiten nicht erreichbar. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu untersucht. Dazu wird der Einfluss der Porosität analytisch und numerisch betrachtet und durch experimentelle Messergebnisse an gesinterten Cu-Proben ergänzt.

Des Weiteren wird der Einfluss von Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit untersucht und die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit, bedingt durch Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, abgeschätzt. Anschließend wird diese Abschätzung auf mehrere gesinterte Proben übertragen, die aus Pulvern mit unterschiedlichen Verunreinigungsgraden hergestellt wurden.

Aus diesen Ergebnissen wird ein Modell abgeleitet, das die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu mit bekannter Porosität und Verunreinigungen abschätzen lässt.

5.4.1 Einfluss der Porosität

Analytischer und numerischer Ansatz

Zur analytischen Betrachtung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von heterogenen Materialien wurden bereits einige Arbeiten veröffentlicht. Die analytischen Modelle von Maxwell [73], Aivazov [74] und Mayr [75] sind dem Kapitel 2.3.2 zu entnehmen. Abbildung 5.33 zeigt die relative Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität berechnet durch die analytischen Modelle von Maxwell, Aivazov und Mayr. Die einzelnen, durch Sternchen gekennzeichneten Datenpunkte sind die Ergebnisse der numerischen Simulation mit GeoDict, was später näher erläutert wird. Maxwell's

Modell (blaue Linie) zeigt die stärkste Abhängigkeit zwischen der effektiven Wärmeleitfähigkeit und der Porosität. Bei einer Porosität von 30 % reduziert sich demnach die Wärmeleitfähigkeit auf 25 % der theoretischen Leitfähigkeit des reinen Matrixmaterials. Übertragen auf den Werkstoff Cu würde dies eine Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK bedeuten. Das Modell nach Aivazov (grüne Linie) zeigt einen geringeren Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Porosität wird in Mayr's Modell (rote Linien) stark durch die Definition des Geometriefaktors bestimmt, der die Geometrie der Zweitphase berücksichtigt. Unter der Annahme von sphärischen Poren, was einem Geometriefaktor $f = 0$ entspricht, ist der Einfluss der Porosität geringer als bei den anderen Modellen. Bei 30 % Porosität würde so eine maximale Wärmeleitfähigkeit von ca. 70 % berechnet. Je größer der Geometriefaktor definiert ist, desto stärker ist der Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit. Bei einem Geometriefaktor von $f = 0,5$ liegt die Kurve zwischen den Modellen von Aivazov und Maxwell.

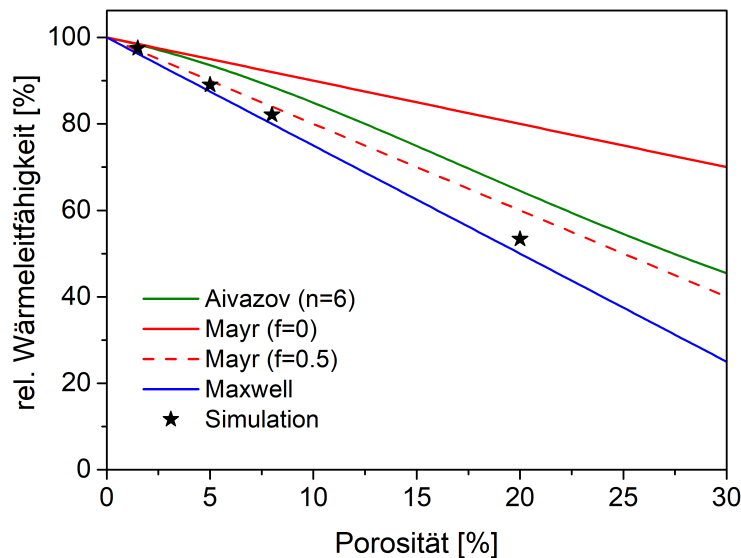


Abbildung 5.33: Einfluss der Porosität auf die effektive Wärmeleitfähigkeit eines porösen Materials, berechnet mit verschiedenen analytischen Modellen (Linien) und einer numerischen Simulation (Sternchen). Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität berücksichtigt weder eine räumliche Verteilung der Porosität, noch eine Verteilung der Porenform und -größe. Um realistischere Strukturen zu untersuchen, wurden wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, numerische Simulationen mit GeoDict durchgeführt. Beispiele der künstlich generierten Sinterstrukturen mit definierter Dichte sind in Abbildung 5.34 dargestellt. Auf diese Weise wurden Mikrostrukturen mit Porositäten zwischen 2 und 30 % erzeugt, die den vollständigen Sinterprozess abbilden und speziell die finale Struktur mit einer Restporosität von 2 % berücksichtigen. Die Ergebnisse der

Simulationen sind in Abbildung 5.33 dargestellt (schwarze Sterne). Alle Datenpunkte der Simulation befinden sich in unmittelbarer Nähe zu den Berechnungen durch das Modell von Maxwell. Im Bereich kleiner Porositäten ($< 5\%$) weichen alle analytische Modelle lediglich wenige Zehntel-% von den Ergebnissen der Simulation ab.

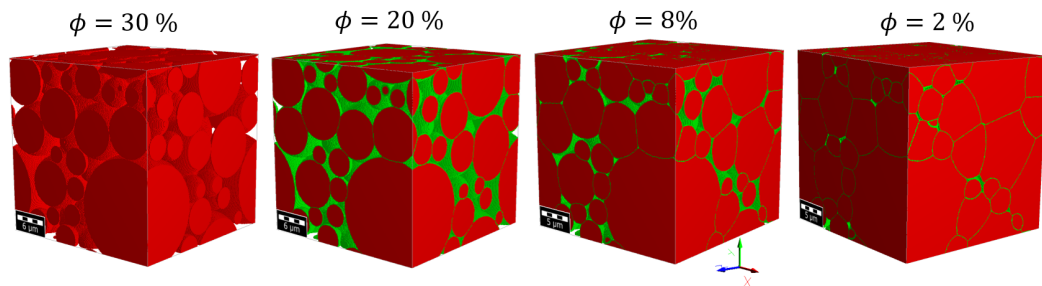


Abbildung 5.34: Mittels der Software GeoDict künstlich generierte gesinterte Mikrostrukturen aus Cu mit definierter Porosität ϕ . Ausgehend von einer Partikelpackung mit 70 % Packungsdichte (siehe Struktur links) wurden die Sintergefüge bis zu einer definierten Dichte simuliert. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Um den Einfluss der Porenanzahl und -größe auf die Wärmeleitfähigkeit bei gegebener Dichte zu untersuchen, wurden weitere Mikrostrukturen erzeugt (siehe dazu Kapitel 4.4.2). Die generisch erzeugten Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Porengößen bei einer konstanten Porosität von 5 % sind in Abbildung 5.35 gezeigt.

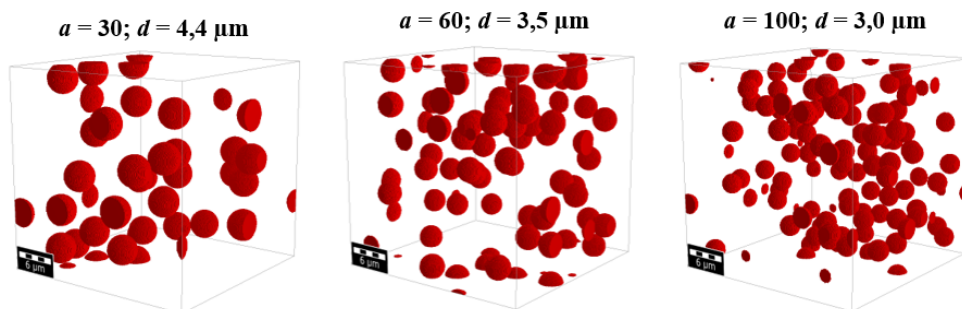


Abbildung 5.35: Künstlich generierte Mikrostrukturen mit zufällig verteilten sphärischen Poren (rot) bei konstanter Porosität von 5 % (a = Anzahl Poren pro Box; d = Porendurchmesser). Die Kantenlänge der Box beträgt jeweils $30 \mu\text{m}$. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Abbildung 5.36 zeigt die Ergebnisse der Simulation für Porendurchmesser im Bereich von 3 und $11 \mu\text{m}$ bei einer konstanten Porosität von 5 %. Mit steigender Porengröße und damit entsprechend sinkender Porenzahl steigt die effektive Wärmeleitfähigkeit. Der Unterschied zwischen Poren mit einem Durchmesser von 3 bzw. $11 \mu\text{m}$ beträgt 1,2 % der relativen Wärmeleitfähigkeit. Bei Cu mit einer Leitfähigkeit von 399 W/mK entspricht dies einer Differenz von ca. $4,8 \text{ W/mK}$.

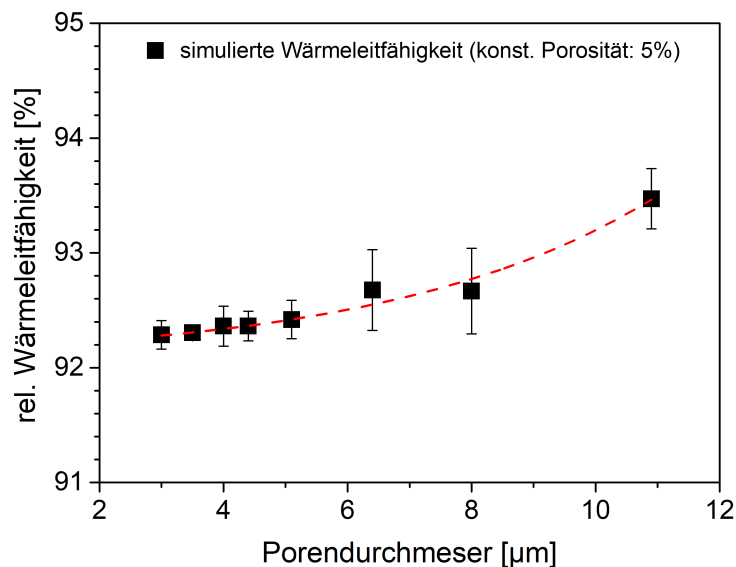


Abbildung 5.36: Einfluss der Porengröße von sphärischen Poren auf die Wärmeleitfähigkeit bei konstanter Porosität von 5 %, simuliert mit GeoDict. Simulierte Mikrostrukturen siehe Abbildung 5.35. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Experimenteller Ansatz

Neben der theoretischen Betrachtung des Einflusses der Restporosität auf die Wärmeleitfähigkeit durch analytische Modelle und einer Simulation wurden auch experimentelle Messungen an gesinterten Cu-Proben durchgeführt. Hierzu wurden gesinterte Cu-Proben mit Porositäten im Bereich von 1,2 bis 19,1 % mittels der Laser Flash Methode untersucht. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Porosität sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die Probe mit der größten Porosität (19,1 %) weist eine Wärmeleitfähigkeit von 245,5 W/mK ($\pm 7,3$ W/mK) auf. Die drucklos gesinterte Probe mit der geringsten Restporosität von 1,2 Prozent zeigt eine maximale Wärmeleitfähigkeit von 343,1 W/mK ($\pm 5,6$ W/mK), was ca. 56 W/mK unterhalb des Literaturwertes von Kupfer liegt. Die grünen Dreiecke präsentieren die Ergebnisse von druckunterstützt gesinterten Proben. Dazu wurden bereits gesinterte Proben mit Restporositäten von ca. 2,5 % bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck für 120 min nachverdichtet. Die durch den HIP-Prozess nachverdichteten Proben weisen eine Dichte von 99,9 % auf. Die Wärmeleitfähigkeit der geHIPten Proben beträgt 346,0 W/mK ($\pm 8,2$ W/mK) und damit 86,7 % des Literaturwertes von Kupfer. Um die Genauigkeit und Korrektheit der Messmethode nachzuweisen, wurden Proben aus reinem OFHC-Kupfer gemessen. Die Messergebnisse betragen 400,7 W/mK ($\pm 4,7$ W/mK) und sind damit in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 399 W/mK (siehe blaue Dreiecke in Abbildung 5.37).

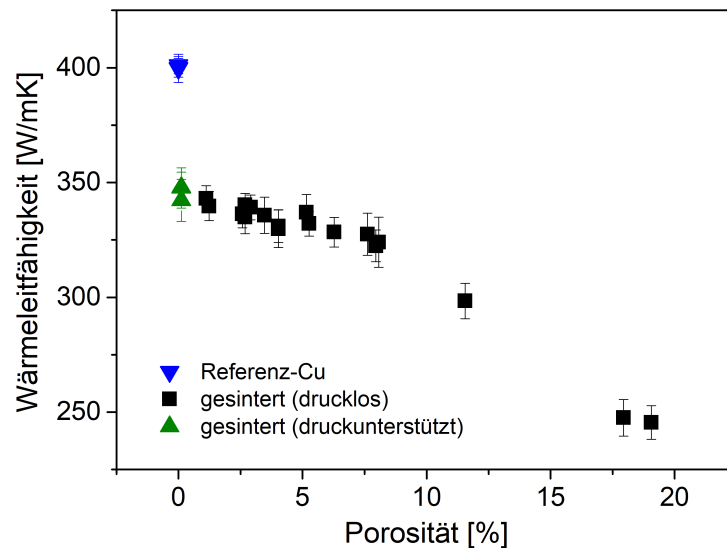


Abbildung 5.37: Experimentelle Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei 25 °C von drucklos gesinterten Cu-Grünkörpern (schwarze Quadrate). Die blauen Dreiecke zeigen die Messergebnisse von porenfreien Referenzproben, bestehend aus hochreinem OFHC Kupfer. Die grünen Dreiecke zeigen die Ergebnisse von druckunterstützt gesinterten Proben bei 950 °C und 1000 bar für 120 min mit einer Dichte von 99,9 %. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Da die Leitfähigkeit der annähernd porenfreien und druckunterstützt gesinterten Proben mehr als 40 W/mK unterhalb des zu erwartenden Literaturwerts liegt, sind weitere Untersuchungen notwendig. Im folgenden Kapitel 5.4.2 sind die Ergebnisse des Einflusses von Verunreinigungen auf die Wärmeleitfähigkeit dargestellt.

5.4.2 Diskussion zum Einfluss der Porosität

Der Einfluss der Porosität auf die Leitfähigkeit war bereits mehrfach Inhalt von theoretischen Untersuchungen und Modellentwicklungen, die oftmals durch experimentelle Daten empirisch angepasst wurden [73–75, 187–190, 190]. Jedoch unterscheiden sich die Modelle sehr stark voneinander und sind oftmals nur auf das untersuchte Material, sowie in einem engen Porositätsbereich gültig. Um die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit von Cu in Abhängigkeit der Porosität während des Sinterprozesses analytisch betrachten zu können, bedarf es einer Anpassung der bereits verfügbaren analytischen Modellen an die experimentellen Daten. Abbildung 5.33 zeigt die Modelle von Maxwell [73], Mayr [75] und Aivazov [74] in einem für den Sinterprozess realistischen Porositätsbereich von 0-30 %. Die Modelle von Aivazov und Mayr können jeweils durch Anpassung der Parameter n und f an experimentelle Daten angepasst werden. Die als Sternchen

markierten Datenpunkte in Abbildung 5.33 wurden wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben durch eine numerische Simulation mit dem Simulationstool GeoDict berechnet. Die Unterschiedlichkeit der Modelle und der Simulation zeigt sich speziell bei höheren Porositäten. Alle analytischen Modelle, aber auch die Simulation nähern sich bei sehr kleinen Porositäten der maximalen Leitfähigkeit des Matrixmaterials linear an. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Durch den drucklosen Sinterprozess sind keine Proben mit 0 % Porosität möglich, weshalb zur Vervollständigung der Kurve mehrere Proben durch heißisostatisches Pressen (HIP) druckunterstützt nachverdichtet wurde (grüne Dreiecke in 5.37). Der Verlauf der experimentellen Daten gleicht sehr stark dem der Modelle. Jedoch erreichen die gesinterten Proben mit maximal 346 W/mK nicht den Literaturwert von Cu, der ebenfalls durch experimentelle Messungen von reinem elektrolytischem Cu bestätigt werden konnte (siehe blaue Datenpunkte in 5.37). Um die experimentellen Daten mit den analytischen Modellen abzugleichen, muss daher zur korrekten Berechnung der Modelle die maximale Leitfähigkeit λ_m bei vollständiger Dichte auf 346 W/mK gesetzt werden. Abbildung 5.38 zeigt die Ergebnisse der analytischen Modelle und der Simulation in einer Grafik mit den experimentellen Daten. Im Bereich kleiner Porositäten bis ca. 10 % liegen die experimentellen Daten sehr nahe an der nach Mayr berechneten Kurve unter Annahme von einem Geometriefaktor von $f = 0$. Bei Porositäten höher als 10 % fällt die Wärmeleitfähigkeit stärker als das Modell von Mayr ($f = 0$) vorher sagt ab. In diesem höheren Porositätsbereich werden die experimentellen Daten vom Modell nach Mayr und einem Geometriefaktor von $f = 0,35$ abgebildet.

Wie Mayr zeigen konnte [75], kann die Geometrie der Zweitphase durch den Geometriefaktor abgebildet werden. Diese Anpassung kann auch auf die gesinterten Cu-Proben übertragen werden, um die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit während des Sinterns von Cu in Abhängigkeit der Porosität zu berechnen.

Wie der Vergleich der experimentellen Daten mit den analytischen Modellen in Abbildung 5.38 zeigt, kann der Geometriefaktor f nicht als konstant angesehen werden, da sich die Geometrie der Poren vor allem bis zum finalen Sinterstadium während des Sinterprozesses stetig ändert (siehe Abbildung 5.11). Der Geometriefaktor f wird daher für eine angepasste analytische Berechnung als Funktion der Porosität $f(\phi)$ dargestellt und berücksichtigt so die unterschiedlichen Porengeometrien im Verlauf des Sinterns:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m + \phi \cdot \frac{\lambda_p - \lambda_m}{1 + f(\phi) \cdot \left(\frac{\lambda_p - \lambda_m}{\lambda_m}\right)} \quad (5.9)$$

- für $0 < \phi < 0,05$ gilt: $f(\phi) = \text{konst.} = 0$
- für $0,05 \leq \phi < 0,15$ gilt: $f(\phi) = -0,175 + 3,5 \cdot \phi$
- für $\phi \geq 0,15$ gilt: $f(\phi) = \text{konst.} = 0,35$

Wie die Mikrostrukturen und die Porenanalyse in Kapitel 5.2 zeigen, nähern sich die Poren einer sphärischen Form an, sobald sich das offene Porennetzwerk abgeschlossen hat und nur noch

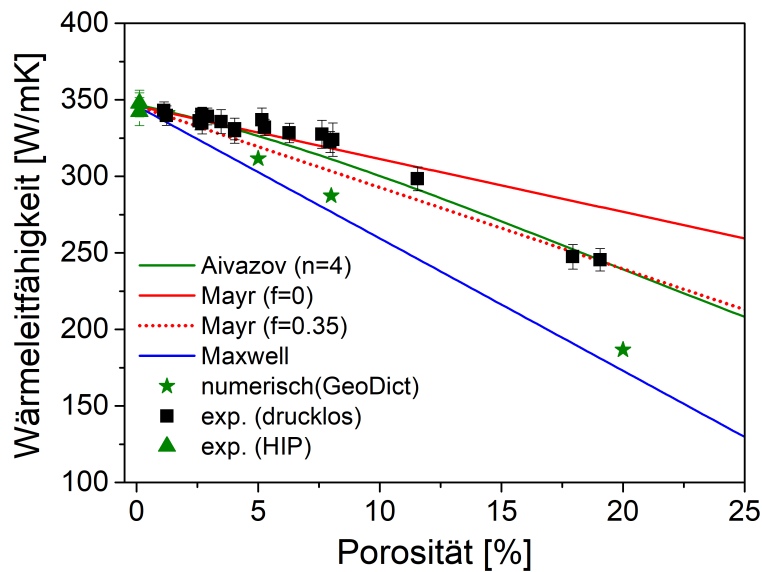


Abbildung 5.38: Einfluss der Porosität auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu. Die Linien wurden mithilfe verschiedener analytischer Modelle berechnet. Die Sternchen beziehen sich auf die Ergebnisse einer numerischen Simulation (GeoDict) von generisch erstellten Sinterstrukturen. Als maximale Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterials (Cu) wurden für die Berechnungen und die Simulation 346 W/mK angenommen, die die maximale Leitfähigkeit der experimentellen Daten (schwarz = drucklos gesintert, grün druckunterstützt gesintert) darstellt. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

geschlossene Poren vorliegen. Für Porositäten $< 5\%$ wird daher ein konstanter Geometriefaktor von $f(\phi) = 0$ angenommen. Für den Porositätsbereich zwischen 5 und 15 %, in dem sich der Wandel der offenen zur geschlossenen Porosität vollzieht, wird $f(\phi)$ als lineare Funktion $f(\phi) = -0,175 + 3,5 \cdot \phi$ beschrieben. Bei Porositäten $> 15\%$ gilt $f(\phi) = 0,35$. Mit dieser Anpassung des Geometriefaktors und der Gleichung 5.9 lassen sich die experimentellen Daten zur Leitfähigkeit von gesintertem Kupfer unter Berücksichtigung der Fehlerabweichung exakt abbilden. Abbildung 5.39 zeigt die experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit der drucklos und druckunterstützt gesinterten Cu-Proben, sowie das angepasste analytische Modell aus Gleichung 5.9. Die Schliffbilder auf der rechten Seite des Graphen zeigen drei Mikrostrukturen der Cu-Proben mit unterschiedlichen Porengeometrien und den jeweiligen Geometriefaktoren. Das Modell mit einem porositätsabhängigen Geometriefaktor ist durch die rote durchgezogene Linie dargestellt, die durch alle experimentellen Datenpunkte läuft. Die konstanten Geometriefaktoren von $f = 0$ bzw. $f = 0,35$ sind durch die gestrichelte bzw. gepunktete Linie abgebildet und stimmen jeweils nur bei geringen Porositäten bzw. hohen Porositäten mit den experimentellen Daten überein. Mit dem angepassten analytischen Modell aus Gleichung 5.9 kann die effektive Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu in Abhängigkeit der Porosität bestimmt werden, ohne weitere experimentelle

Versuche durchführen zu müssen.

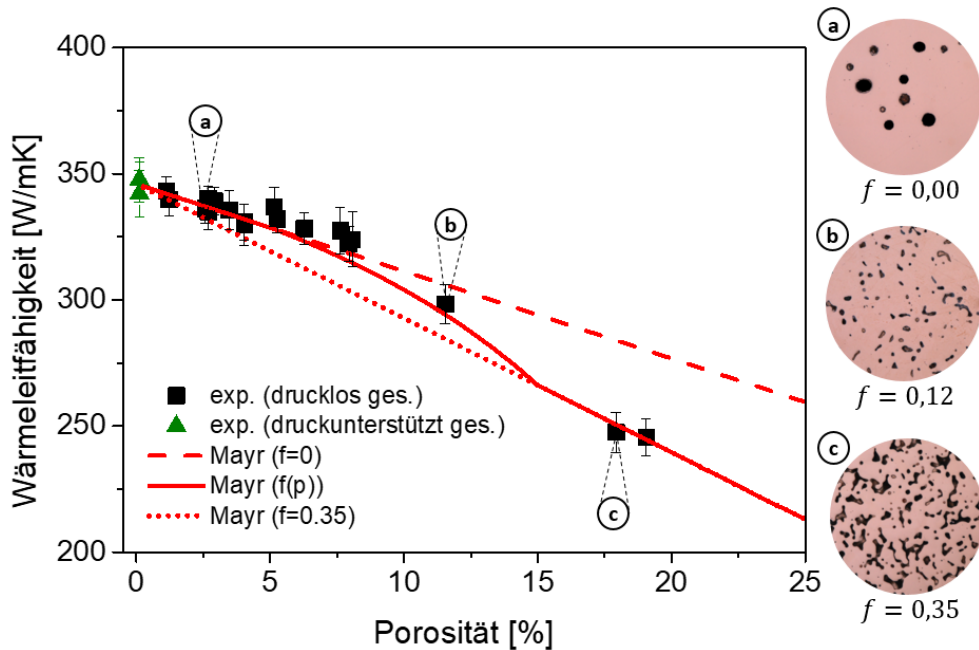


Abbildung 5.39: Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu. Die experimentellen Daten von drucklos gesinterten Cu-Grünkörpern sind in schwarz dargestellt. Die druckunterstützten (HIP) Proben sind in grün dargestellt. Die gestrichelte und gepunktete roten Kurven beziehen sich auf analytische Berechnungen basierend auf dem Modell von Mayr [75]. Die durchgezogene rote Linie beschreibt das abgeleitete analytische Modell nach 5.9 zur Bestimmung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität und der Porengeometrie (siehe Schliffbilder a-c mit Angabe des Geometriefaktors). Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Der große Einfluss der Porenstruktur auf die effektive Leitfähigkeit kann über die freien Grenzflächen zwischen den Poren und dem Matrixmaterial erklärt werden. Grenzflächen und insbesondere Grenzflächen zu Poren sind Barrieren für den Wärmetransport. Gelangt die Wärmewelle an eine Grenzfläche oder Störstelle wird ein Teil gestreut, wodurch sich die mittlere freie Weglänge verringert, was sich in einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit äußert. Der Wärmetransport durch die Pore hindurch ist stark von der Wärmeleitfähigkeit der Porenfüllung abhängig, die im Falle von Gasen wie Luft oder Wasserstoff im Vergleich zur hohen Leitfähigkeit von Cu vernachlässigbar klein ist. Sphärische Poren weisen von allen möglichen Porengeometrien das kleinstmögliche Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf, weshalb der Einfluss der Porosität im Falle von sphärischen Poren am kleinsten ist. Sind die Poren einmal sphärisch, weisen also bereits das minimale Flächen-Volumen-Verhältnis auf, ändert sich auch bei weiterer Verringerung der Porosität die Gesamtgrenzfläche nur

geringfügig, was sich in einer eher flachen Kurve bei Porositäten $< 5\%$ äußert (siehe Abbildung 5.38).

Der simulativ bestimmte Einfluss der Gesamtgrenzfläche auf die Leitfähigkeit ist in Abbildung 5.36 dargestellt und zeigt, dass die Leitfähigkeit bei zunehmender Gesamtgrenzfläche abnimmt. Porenschläuche mit einem großen Aspektverhältnis haben ein deutlich größeres Flächen/Volumen-Verhältnis, weshalb die Leitfähigkeit hier stärker abnimmt. Dies ist bei hohen Porositäten ($> 15\%$) und einer offenen Porosität zu sehen. In der Transformationsphase zwischen offener und geschlossener Porosität verkleinern sich die Porenschläuche und schließen nach und nach ab. Das Abschließen eines Porenschlauches geschieht durch Kontaktbildung gegenüberliegender Porenoberflächen, was zu einer schnellen Vermehrung von Diffusionspfaden für den Elektronen- bzw. Wärmetransport führt. Dies erklärt den relativ starken Anstieg der Leitfähigkeit bei abnehmender Porosität im Bereich von mittleren Porositäten zwischen 5 und 15 %.

Die dargestellten Ergebnisse zur Porosität können allerdings nicht erklären, wieso auch bei einer druckunterstützt gesinterten Probe mit annähernd 100 % Dichte die theoretische Wärmeleitfähigkeit von Cu nicht erreicht wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass Verunreinigungen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit nehmen. Dies wird im Folgenden Kapitel näher diskutiert.

5.4.3 Einfluss von Verunreinigungen

Aus bestehender Literatur ist bekannt, dass Verunreinigungen durch Fremdatome oder Ausscheidungen auch in Cu einen erheblichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben können [18] (siehe Kapitel 2.1). Für die Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu ist demnach neben der Porosität, auch der Grad an Verunreinigungen von Bedeutung. Aus diesem Grund wurden die verwendeten Cu-Pulver sowie eine gesinterte Probe auf metallische Verunreinigungen und Sauerstoff analysiert. Die Ergebnisse der ungesinterten Ausgangspulver sind in Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1.1 dargestellt. Der Vergleich der Verunreinigungen des Ausgangspulvers Cu01 vor der Sinterung und einer gesinterten Probe, welche mit demselben Pulver (Cu01) hergestellt wurde, ist in Tabelle 5.6 aufgelistet. Das Pulver und die gesinterte Probe weisen mit Co, Cr, Fe, Mo, Ni und O dieselben verunreinigenden Elemente auf, die bis auf die O-Konzentration in sehr ähnlichen Konzentrationen vorliegen. So wurden bspw. im Ausgangspulver 175 mg/kg Fe detektiert und die Fe-Konzentration im gesinterten Zustand liegt mit 200 mg/kg in der selben Größenordnung. Lediglich die Sauerstoffkonzentration unterscheidet sich stark. Während im Pulver eine Sauerstoffkonzentration von 2000 mg/kg gemessen wurde, befindet sich in der gesinterten Probe mit 66 mg/kg lediglich ein Bruchteil davon.

Der Einfluss von verunreinigenden Elementen auf die elektrische Leitfähigkeit von Cu ist in Kapitel 2.1 beschrieben und in Abbildung 2.1 dargestellt. Über die Steigung der einzelnen Kurven lassen sich die Einflüsse der jeweiligen Elemente untereinander vergleichen. So zeigen Ti und P bspw. einen deutlich größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit von Cu als O und Ag, was sich in

Tabelle 5.6: Gemessene Konzentration an Verunreinigungen im Cu-Pulver und in gesinterten Cu-Proben, bestimmt mittels ICP-OES und Heißträgergasextraktion. Der relative Messfehler der Elementanalyse durch ICP-OES ist mit $\pm 5\%$ und die Auflösungsgrenze mit 25 mg/kg angegeben.

	<i>Pulver</i>	<i>gesintert</i>
Element	Konz.	Konz.
	[mg/kg]	[mg/kg]
Fe	175	200
Co	48	72
O	2070	66
Cr	37	50
Mo	< 25	< 25
Ni	< 25	< 25

einer steileren Kurve in Abbildung 2.1 äußert. Aus dem Vergleich dieser Steigungen im Abhängigkeit der elementaren Spezies folgt, dass die im Pulver vorhandenen Elemente Fe, Cr und Co den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit aufweisen. Um den absoluten Einfluss dieser Elemente auf die Leitfähigkeit der gesinterten Probe zu ermitteln, wurde der Einfluss der vorliegenden Verunreinigungen anhand der Literaturdaten aus 2.1 bestimmt. Abbildung 5.40 zeigt einen Auszug aus Abbildung 2.1 mit den eingezeichneten Konzentrationen der Elemente Fe, Cr und Co (siehe Sternchen) in der gesinterten Probe. Daraus kann für jedes Element mit der jeweiligen Konzentration der absolute Einfluss auf die Leitfähigkeit bestimmt werden. Über das Wiedemann-Franz Gesetz (siehe Gleichung 2.26) kann die resultierende elektrische Leitfähigkeit in die Wärmeleitfähigkeit umgerechnet werden. Aus der Differenz der durch die Verunreinigung bedingten reduzierten Leitfähigkeit und dem Literaturwert von Cu lässt sich der Einfluss eines jeden Elements auf die Wärmeleitfähigkeit berechnen. Diese absolute Reduktion der Leitfähigkeit ($\Delta\lambda_{\text{red}}$) jedes der vorliegenden Elemente im Pulver Cu01 ist in Tabelle 5.7 aufgelistet. So verringern die verunreinigenden Fe-Atome mit einer Konzentration von 200 mg/kg die Wärmeleitfähigkeit um 39,4 W/mK ($\pm 3,9$ W/mK) und damit um ca. 10 %. Cr zeigt mit 17,9 W/mK den zweitgrößten Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit. Alle weiteren Fremdatome mit den jeweiligen Konzentrationen beeinflussen die Wärmeleitfähigkeit mit deutlich weniger als 0,1 W/mK und damit unwesentlich.

Unter der Annahme, dass sich alle verunreinigenden Elemente homogen auf dem Cu-Gitter verteilen und sich die Gittereffekte der Elemente nicht gegenseitig beeinflussen, kann die gesamte Reduktion durch die Verunreinigungen berechnet werden und es ergibt sich eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit λ_{red} . Die Differenz der Verunreinigungskonzentration im Ausgangspulver und im gesinterten Zustand beträgt bei Fe 25 mg/kg. Diese Differenz bewirkt in der rechnerischen Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit eine Abweichung von ca. 4 W/mK, was 10 % der Reduktion

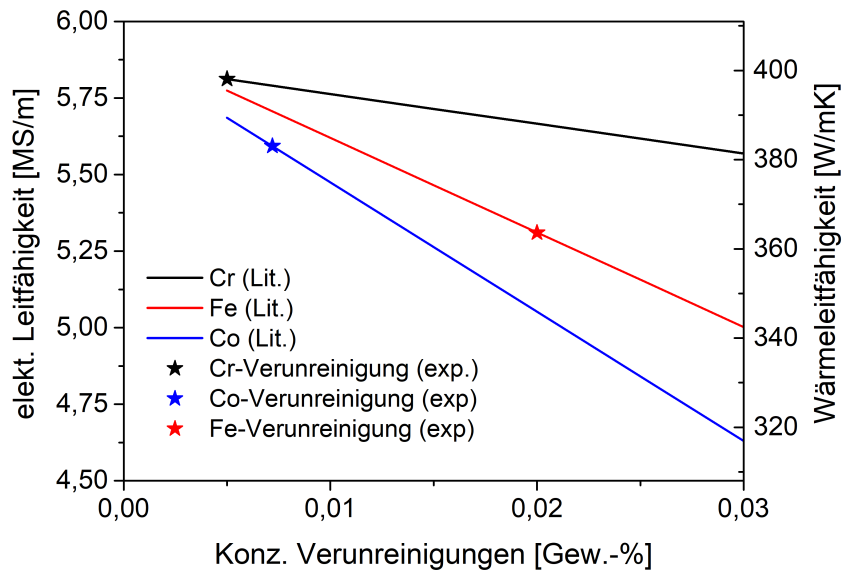


Abbildung 5.40: Konzentrationsabhängiger Einfluss der Elemente Cr, Fe und Co auf die elektrische und Wärmeleitfähigkeit von Cu. Die Wärmeleitfähigkeit wurde dabei mittels des Wiedemann-Franz Gesetzes aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Die Sternchen markieren die jeweilige experimentell ermittelte Konzentration der Elemente Cr, Fe und Co in gesinterem Cu.

der Wärmeleitfähigkeit durch das Element Fe entspricht. Aus diesem Grund wird für den abgeschätzten Einfluss der verunreinigenden Elemente auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit für alle Elemente ein Fehler von 10 % angenommen. Unter Berücksichtigung der Fehlerabschätzung ergibt sich eine gesamte rechnerische Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Pulvers Cu01 von $-57,4 \text{ W/mK}$ ($\pm 5,7 \text{ W/mK}$). Für dieses Cu-Pulver kann daher im gesinterten und vollständig verdichteten Zustand eine maximale Wärmeleitfähigkeit von $340,6 \text{ W/mK}$ ($\pm 5,7 \text{ W/mK}$) erwartet werden.

Die oben gezeigte Abschätzung der Leitfähigkeit bei gegebener Verunreinigungskonzentration kann nun mit den experimentellen Daten aus Kapitel 5.4.1 verglichen werden. Da die Abschätzung der zu erwartenden Leitfähigkeit keine Porosität berücksichtigt, ist ein direkter Vergleich lediglich mit den druckunterstützten Proben (HIP) möglich, die keine Porosität mehr aufweisen. Bei den geHIPten Proben mit einer Dichte von 99,9 % wurde eine Wärmeleitfähigkeit von $346,0 \text{ W/mK}$ ($\pm 8,2 \text{ W/mK}$) gemessen, was damit im Bereich der aus den Literaturangaben abgeleiteten Vorhersage ($340,6 \text{ W/mK}$) liegt.

Um diese Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit verifizieren zu können, wurden drei weitere Cu-Pulver (Pulver Cu02, Cu03 und Cu04) auf gleiche Weise analysiert und anschließend Proben über

Tabelle 5.7: Verunreinigungskonzentrationen der Cu-Pulver 01-04, die mittels ICP-OES bestimmt wurden, sowie der Einfluss eines jeden Elements auf die Wärmeleitfähigkeit. $\Delta\lambda_{\text{ver}}$ gibt die absolute Reduktion der Wärmeleitfähigkeit, bedingt durch die Verunreinigung einer Elementsorte, an. Aus der Summe aller Einzelbeiträge zur Reduktion der Leitfähigkeit kann λ_{ver} berechnet werden, was die minimale Wärmeleitfähigkeit des verunreinigten Materials bestimmt.

	Cu01		Cu02		Cu03		Cu04	
Element	Konz. [mg/kg]	$\Delta\lambda_{\text{ver}}$ [W/mK]	Konz. [mg/kg]	$\Delta\lambda_{\text{ver}}$ [W/mK]	Konz. [mg/kg]	$\Delta\lambda_{\text{ver}}$ [W/mK]	Konz. [mg/kg]	$\Delta\lambda_{\text{ver}}$ [W/mK]
Si	-	0	586	-74,4	120	-13,5	43	-2,9
Fe	200	-39,4	319	-64,6	59	-9,5	25	-2,3
Co	72	-17,9	-	-	-	-	-	-
Cr	50	-0,1	75	-1,7	< 25	0	< 25	0
Ni	< 25	<-0,1	42	0	< 25	0	< 25	0
Mo	< 25	<-0,1	< 25	0	< 25	0	< 25	0
Mn	-	0	< 25	0	< 25	0	< 25	0
Al	-	0	-	-	< 25	0	< 25	0
gesamt		-57,4		-140,7		-23,0		-5,2
λ_{ver}		340,6 ($\pm 5,7$)		257,3 ($\pm 14,1$)		375,0 ($\pm 2,3$)		392,8 ($\pm 0,5$)

das Suspensionsgießverfahren hergestellt. Diese wurden für 6 h bei 1075 °C gesintert und die Wärmeleitfähigkeit mittels der LFA bestimmt. Tabelle 5.7 zeigt die Verunreinigungen aller untersuchten Cu-Pulver und der jeweilige aus den Literaturangaben berechnete Einfluss auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in Cu. Das Pulver Cu02 weist mit 586 mg/kg Si und 319 mg/kg Fe den größten Anteil an Verunreinigungen auf, was eine theoretische Reduktion der Leitfähigkeit von -140,7 W/mK ($\pm 14,1$ W/mK) auf 257,3 W/mK bedeutet. Das Pulver Cu03 weist ebenfalls Si- und Fe-Verunreinigungen auf, die jedoch mit 120 mg/kg bzw. 59 mg/kg lediglich eine theoretische Verringerung der Leitfähigkeit von -23 W/mK ($\pm 2,3$ W/mK) auf 375,0 W/mK bewirken. Das Pulver Cu04 enthält die geringste Verunreinigungskonzentration und lässt mit 43 mg/kg Si und 25 mg/kg Fe eine maximale Leitfähigkeit von 392,8 W/mK ($\pm 0,5$ W/mK) erwarten, die 5,2 W/mK unterhalb der theoretischen Leitfähigkeit von Cu liegt.

Eine Gegenüberstellung der erwarteten Wärmeleitfähigkeit λ_{ver} , die über den Einfluss der Verunreinigungen ermittelt wurde, mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} ist in Tabelle 5.8 gezeigt. In dieser Auflistung ist der Einfluss der Porosität jedoch nicht berücksichtigt, was einen direkten Vergleich nicht ermöglicht (Details dazu siehe Kapitel 5.4.4).

Tabelle 5.8: Experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} von vier verschiedenen gesinterten Cu-Pulverproben im Vergleich mit der aufgrund der Verunreinigungen reduzierten Wärmeleitfähigkeit λ_{ver} , die durch Abgleich mit Literaturangaben abgeleitet wurde. Für die Berechnung von λ_{ver} ist die Porosität nicht berücksichtigt.

Pulver	Porosität [%]	λ_{ver} [W/mK]	λ_{exp} [W/mK]
Cu01	< 0,1	340,6 (\pm 5,7)	346,0 (\pm 8,2)
Cu02	1,9	257,3 (\pm 14,1)	305,8 (\pm 4,4)
Cu03	4,1	375,0 (\pm 2,3)	365,0 (\pm 3,8)
Cu04	1,8	392,8 (\pm 0,5)	385,0 (\pm 3,5)

5.4.4 Diskussion zum Einfluss von Verunreinigungen

Wie das vorherige Kapitel gezeigt hat, kann selbst bei vollständiger Reduktion der Porosität durch einen druckunterstützten Sinterprozess (HIP) der Literaturwert der Wärmeleitfähigkeit von Cu nicht erreicht werden. Die durch den HIP-Prozess druckunterstützt nachverdichtete Probe mit einer Dichte von 99,9 % weist eine Wärmeleitfähigkeit von 346,0 W/mK (\pm 8,2 W/mK) auf und liegt damit ca. 13 % unterhalb des Literaturwertes von Cu mit 398 W/mK. Wie aus der Literatur bekannt, haben Störstellen im Kristallgitter einen erheblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Metallen [68]. Insbesondere Elemente, die eine hohe Löslichkeit im Kristallgitter des Ausgangsmaterials aufweisen und einen Mischkristall bilden, wirken für die freien Elektronen als Streuzentren und behindern damit den Transport der Elektronen. Da der Wärmetransport in hochreinen Metallen im Wesentlichen durch Elektronenleitung bestimmt ist, haben diese Störstellen einen sehr starken Einfluss auch auf die Wärmeleitfähigkeit. Der Einfluss auf die Leitfähigkeit ist neben der Konzentration stark von der Art des Elements abhängig. So zeigen bspw. Ti und P einen der stärksten Einflüsse auf die Leitfähigkeit von Kupfer, während Ag und O einen deutlich geringeren Einfluss aufweisen. Tabelle 5.6 zeigt die Verunreinigungen im Ausgangspulver, sowie in einer gesinterten Probe. Zunächst fällt auf, dass sich die Sauerstoffkonzentration im Ausgangspulver und in der gesinterten Probe stark unterscheidet. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt kann durch die Oxidation des Ausgangspulvers an Luft erklärt werden, was auch die oberflächensensitiven Analysen (TGA, XPS) gezeigt haben (siehe Kapitel 5.1.4). Während des Sinterns werden die Oberflächenoxide in kurzer Zeit durch den zugespülten Wasserstoff reduziert, was die starke Verringerung der Sauerstoffkonzentration erklärt. Dies zeigen die Ergebnisse der TGA in Abbildung 5.2. Die Reduktion einer mehreren nm dicken Oxidschicht, die sich durch Lagerung des Pulvers für mehrere Monate an Luft gebildet hat, wird bereits bei 350 °C innerhalb von weniger als 30 Minuten vollständig reduziert.

Die Konzentrationen aller weiteren Elemente liegen vor und nach dem Sintern in derselben Größenordnung und zeigen keine wesentliche Veränderung. Der Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Leitfähigkeit von Cu ist bereits in mehreren Arbeiten veröffentlicht worden [17, 68, 70, 191]. Wie stark sich ein Element auf die Leitfähigkeitseigenschaften der Matrix auswirkt, hängt von mehreren Faktoren, wie z.B. von der Elektronenanzahl und der Atomgröße, ab. Die dazu bereits veröffentlichten Arbeiten zu diesem Thema beschäftigen sich zumeist mit den Einzeleffekten und nicht mit der Koexistenz verschiedener Elemente. Voraussetzung für die Berechnung einer Gesamtreduktion der Leitfähigkeit, bedingt durch verschiedene verunreinigenden Elemente, ist die Annahme, dass sich die Fremdatome auf dem Cu-Gitter nicht gegenseitig beeinflussen. Da die Konzentrationen im ppm-Bereich liegen und der mittlere Abstand zwischen den gelösten Fremdatomen damit sehr groß ist, wird davon ausgegangen, dass alle Elemente, die eine vollständige Löslichkeit auf dem Cu-Gitter aufweisen, sich nicht gegenseitig beeinflussen. Um die Löslichkeit der vorliegenden Elemente zu prüfen, müssen die binären Phasendiagramme herangezogen werden. Ein Blick in die binären Phasendiagramme von Cu-Fe [192], Cu-Ni [193], Cu-Cr [194] und Cu-Co [195] bestätigt eine hohe Löslichkeit von Fe, Ni, Cr und Co im Cu-Gitter. Bei allen vier Elementen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, sodass bei der Sinter-temperatur von 1075 °C teilweise mehrere At.-% des jeweiligen Elements gelöst sein können, ohne dass ein Zweiphasengebiet erreicht wird. Ein Auszug aus dem binären Phasendiagramm von Cu und Fe in einem Konzentrationsbereich bis 5 At.-% Fe, bei Temperaturen zwischen 550 und 1100 °C ist in Abbildung 5.41 dargestellt. Bereits bei Temperaturen unter 600 °C sind mehr als 0,1 At.-% Fe im Cu-Gitter löslich. Dieser Löslichkeitsbereich wird mit steigender Temperatur breiter und erreicht bei einer Temperatur von 1075 °C bereits knapp über 4 At.-% Fe. Aufgrund der sehr geringen Konzentration der detektierten Fremdatome jenseits von 1 At.-%, kann davon ausgegangen werden, dass sich die verunreinigenden Elemente, ausgehend von einer konzentrierten Verunreinigungsquelle bei einer Sinterung für mehrere Stunden bei 1075 °C lösen und im kubisch-flächenzentrierten Cu-Gitter verteilen.

Nebend der Löslichkeit der Elemente auf dem Cu-Gitter ist auch eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit notwendig, um eine homogene Mischkristallbildung zu gewährleisten. Tabelle 5.9 zeigt die Diffusionslänge von ausgewählten verunreinigenden Elementen in Cu. Die Diffusionslänge x , also die Strecke, die ein Atom im Mittel innerhalb der Zeit t bei einer Temperatur T zurücklegt, kann über Gleichung 2.6 berechnet werden. Die zugrundeliegenden Diffusionsparameter wie der Diffusionskoeffizient D_0 und die Aktivierungsenergie Q für die Diffusion des jeweiligen Elements in Cu sind ebenfalls in Tabelle 5.9 aufgelistet. Für alle Elemente, die im Cu-Pulver vorliegen, berechnet sich für einen Zeitraum von 1 h bei 1075 °C eine mittlere Weglänge von mehreren Millimetern. Bezogen auf die verwendeten Cu-Pulver mit Partikeldurchmessern von wenigen Mikrometern sind das ausreichende Distanzen, um eine homogene Interdiffusion der Fremdatome zu gewährleisten.

Es wird daher davon ausgegangen, dass sich die verunreinigenden Elemente in Pulver Cu01 aufgrund der hohen Löslichkeit und der großen Diffusionsdistanzen innerhalb der Sinterzeiten von

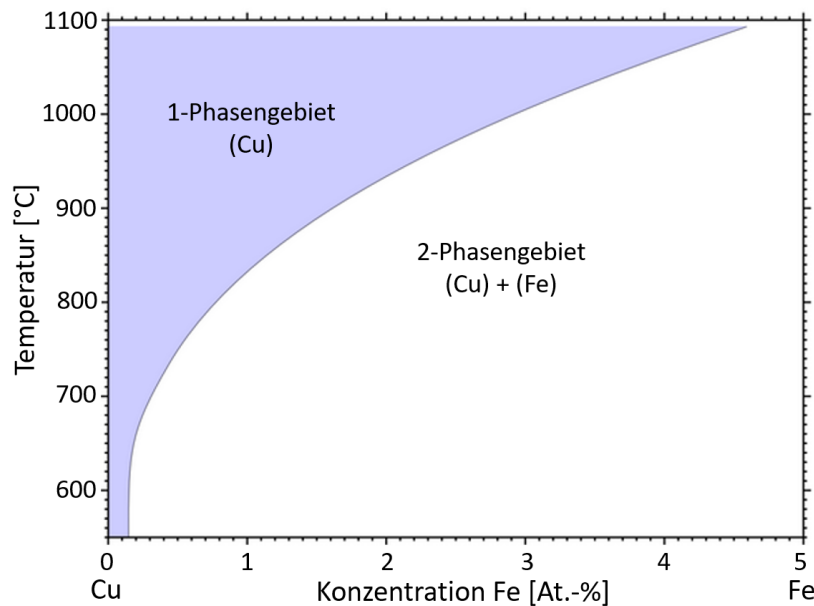


Abbildung 5.41: Binäres Phasendiagramm von Cu-Fe in einem Konzentrationsbereich von 0-5 At.-% Fe bei Temperaturen von 550-1075 °C. Die dunkel markierte Fläche beschreibt das Einphasengebiet von Cu, das eine steigende Löslichkeit von Fe-Atomen bei steigender Temperatur aufweist [192].

mehreren Stunden ausreichend homogen auf dem Cu-Gitter verteilen, was eine Addition der Einzeleffekte ermöglicht. Die Summe der einzelnen Beiträge zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in Pulver Cu01 ergibt insgesamt 57,4 W/mK. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit von druckunterstützt gesintertem Cu (346 W/mK \pm 8,2 W/mK), was neben der vollständigen Löslichkeit der einzelnen Elemente im Cu-Gitter auch für keine Interaktionen der verunreinigenden Elemente untereinander spricht. Bei den in Cu01 vorliegenden Elementen Fe, Co, Cr und Ni ist daher die Addition der Einzeleffekte zu einer gesamten Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in Cu möglich.

Wie Tabelle 5.8 zeigt, liegen die aufgrund der Verunreinigungen berechneten und experimentell bestimmten Leitfähigkeiten auch bei den Pulvern Cu03 und Cu04 sehr nah beieinander. Lediglich bei Pulver 2 ist die tatsächlich gemessene Leitfähigkeit 55,1 W/mK größer als die berechnete. Der Unterschied zwischen Pulver 2 und den anderen Pulvern ist der hohe Anteil an Si-Verunreinigungen. Nach Tabelle 5.9 weist auch Si auf dem Cu-Gitter eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit auf, jedoch könnte Si aufgrund von Interaktionen mit den anderen Elementen oder Cu keinen homogenen Mischkristall bilden. Das Phasendiagramm von Cu-Si in Abbildung 5.42 zeigt, dass die Löslichkeit von Si in Cu bei Konzentrationen < 10 At.-% lediglich bei Temperaturen oberhalb von 700 °C durch die Bildung eines Einphasengebietes gegeben ist. Beim

Tabelle 5.9: Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie für die Diffusion von ausgewählten verunreinigenden Elementen in Cu. Aus diesen Daten kann die Diffusionslänge x abgeschätzt werden, die das Fremdatom innerhalb einer Stunde bei 1075 °C im Mittel zurücklegt

Element	D_0 [m ² /s]	Q [kJ/mol]	Ref.	D [m ² /s]	x [mm]
Si	0,07	171,7	[196]	$1,558 \cdot 10^{-8}$	7,49
Fe	1,4	216,97	[197]	$5,522 \cdot 10^{-9}$	4,46
Co	1,939	226,5	[197]	$3,235 \cdot 10^{-9}$	3,41
Cr	0,337	195	[198]	$9,384 \cdot 10^{-9}$	5,81
Ni	2,7	236,6	[197]	$1,834 \cdot 10^{-9}$	2,57
Mn	0,74	195,5	[196]	$1,971 \cdot 10^{-8}$	8,42
Al	0,08	181,3	[196]	$7,562 \cdot 10^{-9}$	5,22

Abkühlen wird ein Zweiphasengebiet durchlaufen, das die Löslichkeit von Si in Cu deutlich reduziert und damit eine vollständige Mischkristallbildung verhindert. Nichtlösliche Ausscheidungen und Fremdpartikel wirken sich analog zur Porosität deutlich geringer auf die Leitfähigkeitseigenschaften aus als gelöste Fremdatome. Der hohe Si-Anteil in Pulver 2 lässt nach diesen Annahmen vermuten, dass ein Teil der Si-Atome nicht homogen auf dem Cu-Gitter gelöst ist und demnach die Wärmeleitfähigkeit weniger stark verringert als berechnet. Wird der Betrag der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch Si von -74,4 W/mK nicht berücksichtigt, berechnet sich eine zu erwartende Leitfähigkeit von 331,4 W/mK, was ca. 25 W/mK höher liegt als der experimentelle Wert. Dieser Unterscheid kann zum einen durch die Restporosität bedingt sein, jedoch auch durch eine geringe Konzentration an gelösten Si-Atomen, die sich nicht in Ausscheidungen aufhalten, da eine einphasige Mischkristallbildung bei geringen Konzentrationen möglich ist.

Für eine korrekte Abschätzung der Reduktion der Leitfähigkeit durch Fremdatome ist daher die Löslichkeit der unterschiedlichen Atome zu berücksichtigen. Die in Abgleich mit den Literaturdaten bestimmte Verringerung der Leitfähigkeit entspricht dem maximalen Effekt, der durch die Bildung von Ausscheidungen abgeschwächt wird. Es lässt sich festhalten, dass sich die in Cu löslichen Elemente Fe, Co, Cr und Ni stark auf die Leitfähigkeit auswirken, während sich das Element Si aufgrund der geringeren Löslichkeit deutlich weniger auswirkt als erwartet. Speziell das Element Fe zeigt einen sehr starken Einfluss auf die Leitfähigkeit von Cu und ist deshalb bei der Qualifizierung der Ausgangspulver für die Fertigung von hochleitfähigen Cu-Bauteilen besonders zu berücksichtigen.

Um die Leitfähigkeit von gesintertem Cu wesentlich zu erhöhen, muss eine höhere Reinheit des verwendeten Ausgangspulvers gewährleistet werden. Es stellt sich die Frage, auf welche Weise die

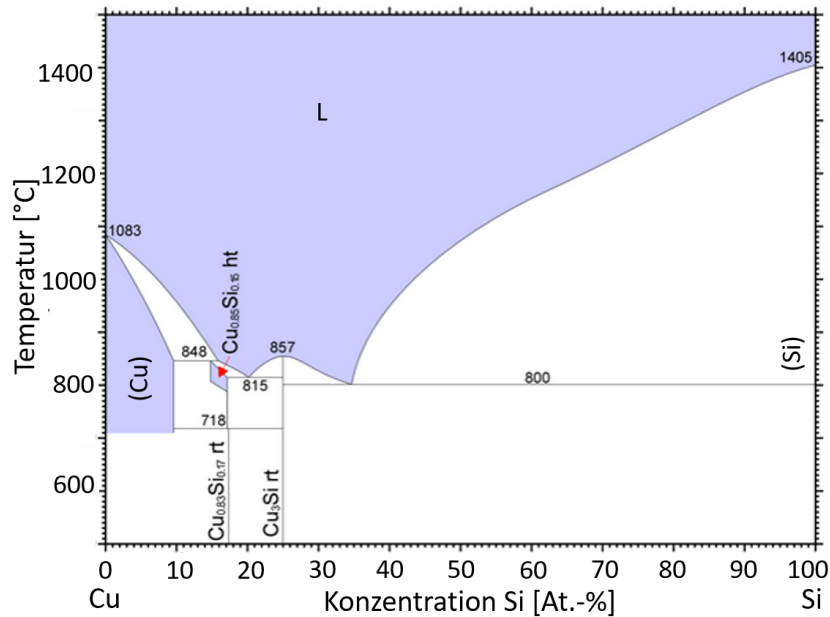


Abbildung 5.42: Binäres Phasendiagramm von Cu-Si in einem Konzentrationsbereich von 0-100 At.-% Si bei Temperaturen von 500-1500 °C. Die dunklen Flächen markieren Mehrphasengebiete [199].

Ausgangspulver verunreinigt werden. Dazu müssen die Fremdatome im Ausgangspulver zunächst lokalisiert werden. Bei der Sichtprüfung des Ausgangspulvers im Lichtmikroskop fallen gräuliche, ebenfalls sphärische Partikel auf, die sich aufgrund ihrer Farbe von den Cu-Partikeln unterscheiden. Abbildung 5.43 zeigt eine lichtmikroskopische und eine REM-Aufnahme eines angesinterten Cu-Grünkörpers, in denen jeweils ein Fremdpartikel zu sehen ist.

In der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 5.43 a) ist das Fremdpartikel durch die von Cu verschiedene Farbe zu erkennen. In der REM-Aufnahme weist neben dem anderen Kontrast auch das Sinterverhalten auf ein Fremdpartikel eines anderen Materials hin. Während die Cu-Partikel in der Umgebung des Fremdpartikels bereits einen deutlichen Sinterfortschritt durch ausgebildete Sinterhalse zeigen und die Grenzflächen zwischen den ursprünglichen Partikeln verschwimmen, liegt das Fremdpartikel noch in sphärischer Form vor und es bilden sich lediglich erste Kontakte zu den benachbarten Cu-Partikeln. Ein EDS-Scan innerhalb des Fremdpartikels (siehe Tabelle in Abbildung 5.43 b) zeigt eine Zusammensetzung bestehend aus Fe (66,4 %), Cr (16,4 %), Ni (9,3 %), Cu (3,3 %) und Mo (2,3 %). Bis auf das Element Co sind alle in diesem Partikel vorhandenen Elemente auch in der Analyse des Ausgangspulvers und der gesinterten Probe vorhanden. Auch die Zusammensetzung mit dem größten Anteil an Fe-Atomen, gefolgt von Cr und Ni passt mit der Elementanalyse zusammen und lässt auf einen Cr-haltigen Edelstahl schließen. Tabelle 5.10 zeigt

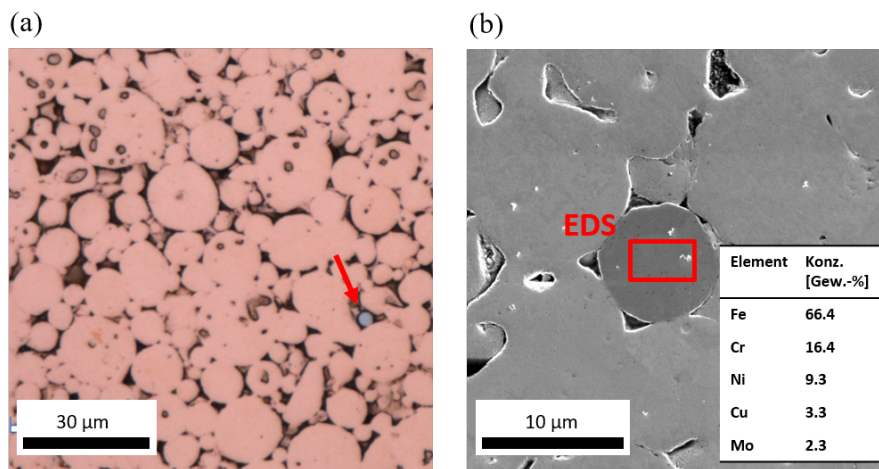


Abbildung 5.43: Lichtmikroskopische (a) und REM-Aufnahme (b) eines bis 800 °C angesinterten Cu-Grünkörpers mit verunreinigendem Fremdpartikel (in a mit Pfeil gekennzeichnet, in b in der Bildmitte). Der rote Kasten markiert den Bereich eines EDS-Scans auf der Oberfläche des Fremdpartikels. Die durch EDS bestimmte elementare Zusammensetzung ist in der Tabelle in b dargestellt. Siehe eigene Veröffentlichung [108].

Tabelle 5.10: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der verunreinigenden Elemente im Cu-Ausgangspulver (bestimmt durch ICP-OES), eines Fremdpartikels im Pulver (bestimmt durch EDS) und der Auszug aus der Zusammensetzung eines Edelstahls (definiert durch die DIN EN 10088-1:2014).

	<i>ICP-OES</i>	<i>EDS</i>	<i>Literatur</i>
Element	Pulver [ppm]	Fremdpartikel [Gew.-%]	Edelstahl [Gew.-%]
Fe	175	66,4	≫ 50
Co	48	-	-
Cr	37	16,4	16-19
Mo	< 5	2,3	2-3
Ni	< 5	9,3	8-15

einen Auszug aus der Zusammensetzung von rostfreien Edelstählen nach DIN EN 10088-1:2014⁴, sowie die Ergebnisse der Elementanalyse des Pulvers und der EDS-Analyse des Fremdpartikels im REM. Die Zusammensetzung des Fremdpartikels stimmt damit mit der eines Edelstahls, wie z.B. 316l, der bei pulverbasierten Fertigungsverfahren weit verbreitet ist, überein [200–202].

⁴ DIN EN 10088-1:2014: Nichtrostende Stähle - Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle

Dies lässt darauf schließen, dass die globale Verunreinigung des Pulvers, und damit auch die der gesinterten Probe, auf die Beimengung von einzelnen Pulverpartikeln eines anderen Materials als Cu zurückzuführen ist, die sich aufgrund der hohen Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Fremdatome auf dem Cu-Gitter lösen. Diese Art der Verunreinigung kann durch die Verschmutzung der Prozesskammer der Gasverdüsung durch vorangehende Verdüsungsprozesse anderer Materialien erklärt werden. Eine äußerst gründliche Reinigung der Prozesskammer nach dem Wechsel auf ein anderes Material oder die Verwendung einer Kammer ausschließlich für Cu kann dieses Problem lösen, wodurch höhere Leitfähigkeiten zu erwarten wären.

5.4.5 Modell zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu

Die Einzeleffekte der Porosität und der Verunreinigungen auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu können zu einem Modell kombiniert werden, das die Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu mit bekannter Porosität und Verunreinigungen ermöglicht. Der Ansatz zur Bestimmung der reduzierten Wärmeleitfähigkeit λ_{red} aufgrund von Verunreinigungen ($\Delta\lambda_{\text{ver}}$) und Porosität ($\Delta\lambda_{\text{por}}$) ist die Summe beider Effekte. Für die zu erwartende Wärmeleitfähigkeit λ_{red} gilt:

$$\lambda_{\text{red}} = \lambda_{\text{Cu}} - (\Delta\lambda_{\text{por}} + \Delta\lambda_{\text{ver}}) \quad (5.10)$$

λ_{ver} wird nach Kapitel 5.4.3 über die Summe der Einzeleffekte ($\lambda_n = a_n \cdot c_n - \lambda_{\text{Cu}}$) aller insgesamt N verunreinigenden Elemente in Abgleich mit der Literatur bestimmt und lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$\lambda_{\text{ver}} = \sum_{n=0}^N (a_n \cdot c_n - \lambda_{\text{Cu}}) \quad (5.11)$$

Dabei stellt a_n den konzentrationsabhängigen Einfluss auf die Leitfähigkeit eines verunreinigenden Elements mit Konzentration c_n dar und entspricht der Steigung in Abbildung 5.40.

Für $\Delta\lambda_{\text{ver}}$ gilt daher:

$$\Delta\lambda_{\text{ver}} = \lambda_{\text{Cu}} - \lambda_{\text{ver}} = \lambda_{\text{Cu}} - \sum_{n=0}^N (a_n \cdot c_n - \lambda_{\text{Cu}}) \quad (5.12)$$

Der Einfluss der Porosität $\Delta\lambda_{\text{por}}$ kann nach Kapitel 5.4.2 über das analytische Modell in Gleichung 5.9 berechnet werden, wobei sich die Leitfähigkeit des Matrixmaterials bereits auf die durch die Verunreinigungen reduzierte Leitfähigkeit λ_{ver} bezieht.

$$\lambda_{\text{por}} = \lambda_{\text{ver}} + \phi \cdot \frac{\lambda_{\text{p}} - \lambda_{\text{ver}}}{1 + f(\phi) \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{p}} - \lambda_{\text{ver}}}{\lambda_{\text{ver}}}\right)} \quad (5.13)$$

Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Leitfähigkeit der Pore ($\lambda_p = 0$) und einer Porosität $\phi < 5\%$, wodurch der Geometriefaktor $f = 0$ ist, lässt sich der Einfluss der Porosität wie folgt vereinfacht darstellen:

$$\Delta\lambda_{\text{por}} = \phi \cdot \lambda_{\text{ver}} \quad (5.14)$$

Insgesamt ergibt sich für die Gleichung 5.10 durch Einsetzen der Gleichungen 5.11 - 5.14 für die Berechnung der aufgrund von Verunreinigungen und Porosität verringerten Wärmeleitfähigkeit folgender Ausdruck:

$$\lambda_{\text{red}} = (1 - \phi) \sum_{n=0}^N (a_n \cdot c_n - \lambda_{\text{Cu}}) \quad (5.15)$$

Dieses Modell gilt unter der Annahme einer Porosität $< 5\%$, sowie einer vollständigen und homogenen Mischkristallbildung aller verunreinigenden Elemente im Cu-Gitter, wobei sich diese Verunreinigungen nicht gegenseitig beeinflussen.

Um dieses Vorhersagemodell zu verifizieren, müssen die Ergebnisse der aus vier verschiedenen Pulvern hergestellten gesinterten Cu-Proben neu ausgewertet werden. Dazu werden die beiden Einzeleffekte der Porosität und der Verunreinigungen nach Gleichung 5.11 berücksichtigt. In Tabelle 5.8 sind die aufgrund der bekannten Porosität und der Verunreinigungen (siehe Tabelle 5.7) abgeschätzten Wärmeleitfähigkeiten von gesinterten Proben der aus vier verschiedenen Cu-Pulvern hergestellten Proben dargestellt. In der rechten Spalte ist die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} der vorhergesagten reduzierten Leitfähigkeit λ_{red} gegenübergestellt.

Die vorhergesagten Wärmeleitfähigkeiten der Pulver 1, 3 und 4 liegen innerhalb der jeweiligen Fehlertoleranzen der gemessenen Werte. Für Ausgangspulver, die mit den löslichen Elementen

Tabelle 5.11: Vergleich der erwarteten Wärmeleitfähigkeit λ_{red} von vier gesinterten Cu-Proben, die mit unterschiedlichen Pulvern hergestellt wurden, mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} . λ_{red} ist durch die Porosität $\Delta\lambda_{\text{por}}$ und durch Verunreinigungen $\Delta\lambda_{\text{ver}}$ reduziert und wurde durch das Modell in Gleichung bestimmt.

Pulver	$\Delta\lambda_{\text{por}}$ [W/mK]	$\Delta\lambda_{\text{ver}}$ [W/mK]	λ_{red} [W/mK]	λ_{exp} [W/mK]
Probe 1 (Cu01)	< -1	-57,4	331,2 ($\pm 5,7$)	336,3 ($\pm 4,0$)
Probe 2 (Cu02)	-7,6	- 140,7	250,7 ($\pm 14,1$)	305,8 ($\pm 4,4$)
Probe 3 (Cu03)	-15,9	-23,0	360,1 ($\pm 2,3$)	365,0 ($\pm 3,8$)
Probe 4 (Cu04)	-7,2	-5,2	386,6 ($\pm 0,5$)	385,0 ($\pm 3,5$)

wie Fe, Co, Cr und Ni verunreinigt sind, lässt sich die Wärmeleitfähigkeit bei bekannten Verunreinigungskonzentrationen und bekannter Porosität sehr gut vorab bestimmen. Lediglich bei hohen Verunreinigungskonzentrationen mit Si stößt das Modell an Grenzen und die tatsächliche Leitfähigkeit liegt höher als berechnet. In der Probe 2, die aus dem Pulver CuO₂ hergestellt wurde, liegt die berechnete Wärmeleitfähigkeit 55 W/mK unterhalb des tatsächlich gemessenen Werts. Unter der Annahme, dass alle anderen Elemente außer Si vollständig zu einer Verringerung der Leitfähigkeit beitragen, kann abgeschätzt werden, welche Menge an Si tatsächlich zu einer Verringerung der Leitfähigkeit beiträgt. Die Si-Konzentration von 586 ppm bewirkt bei vollständiger Mischkristallbildung eine Reduktion der Leitfähigkeit um 74,4 W/mK (siehe Tabelle 5.7). Aus diesen 74,4 W/mK und der Abweichung von 55 W/mK zum tatsächlich gemessenen Wert ergibt sich eine Differenz von 25 W/mK, die auf die wirksame Menge von Si-Verunreinigungen zurückzuführen ist. Eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit von 25 W/mK wird durch eine Si-Menge von 200 ppm bewirkt. Daraus ergibt sich eine für die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit von Cu wirksame Si-Menge von 200 ppm. Die restlichen 358 ppm Si wirken entsprechend nicht als unabhängige Punktdefekte im Cu-Gitter und befinden sich bspw. in Ausscheidungen.

Trotz dieser Einschränkungen kann das Vorhersagemodell genutzt werden, um die mindestens zu erwartende Leitfähigkeit der Cu-Bauteile nach dem Sinterprozess zu berechnen. Mit dieser Information können bspw. die Wärmeleitfähigkeiten von gesinterten Cu-Bauteilen, die in thermischen Anwendungen im Bereich der Leistungselektronik zum Einsatz kommen, abgeschätzt werden. Diese Daten sind wichtig, um die thermische Auslegung der Bauteile durch Simulationen möglichst realitätsnah zu berechnen, um die Differenz zwischen Simulation und Realbauteil in der Anwendung gering zu halten.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Grundlagen zum drucklosen Sintern von industriell relevantem Kupferpulver untersucht. Durch den Verständnisaufbau der mikrostrukturellen Entwicklung während des Sinterprozesses und der Einführung neuartiger Bewertungskriterien zur qualitativen und quantitativen Analyse gesinterter Strukturen konnten Optimierungen des Sinterprozesses hergeleitet werden, die höhere Sinterdichten in kürzeren Prozesszeiten bei gleichzeitig geringerem Energieverbrauch ermöglichen. Diese Fortschritte im Bereich des drucklosen Sinterns von Kupfer (Cu) bringen die sinterbasierten Fertigungsverfahren des Werkstoffs Cu entscheidend voran, was die Fertigung von komplexen Cu-Bauteilen mit verbesserten Eigenschaften durch additive Verfahren wie Binder Jetting (BJ) und Fused Filament Fabrication (FFF) aber auch durch Metallpulverspritzgießen (MIM) ermöglicht.

Für die Grundlagenversuche zum Sinterprozess von Cu-Pulver wurden Grünkörper über ein Suspensionsgießverfahren hergestellt und anschließend drucklos in reduzierender Wasserstoffatmosphäre gesintert. Über die Veränderung des Füllgrads der Suspension und der Lagerbedingungen des Cu-Pulvers konnte die Gründichte in einem Bereich von 58-72 Vol.-% variiert werden. Die Steigerung des Füllgrads an Cu-Pulver in der Suspension bewirkt einen linearen Anstieg der resultierenden Gründichte. Die Lagerung des Cu-Pulvers an Luft und die damit verbundene Oxidation der Pulveroberfläche bewirkt eine Verbesserung der Rieselfähigkeit und des Dispergierverhaltens, was neben der Steigerung der Schüttdichte auch eine Steigerung der Gründichte zur Folge hat. Das erlangte Wissen über die Kontrolle des Oxidations- und Reduktionsverhalten von Cu-Pulver ermöglicht die gezielte Aufbereitung des Pulvers, um höhere Grün- bzw. Packungsdichten bei pulverbasierten Fertigungsverfahren zu erreichen (siehe dazu die Patentanmeldung [112]).

Durch die Steigerung der Gründichte können höhere Sinterdichten erreicht werden. Unabhängig von der Gründichte schließt sich die offene Porosität zwischen 92 und 94 % Dichte und Kornwachstum, das oberhalb von 850 °C mit steigender Temperatur stärker zunimmt, setzt ein. Durch das Kornwachstum lösen sich die Poren von den Korngrenzen, was die Diffusionswege verlängert und die Verdichtung beschränkt. Aufgrund der Separation der Poren von den Korngrenzen bestimmen die Poren, die sich im Korninneren befinden, die Restporosität nach dem Sintern. Bei Temperaturen ab 1000 °C vergrößern diese Poren und verlangsamen die Verdichtung zusätzlich. Durch die drucklose Sinterung bei 1075 °C konnte so nach 24 h lediglich eine maximale Dichte von $98,4 \pm 0,1$ % erreicht werden. Mit der Einführung der Korngrenzen-Hit-Rate, die die Interaktion der Poren mit den Korngrenzen beschreibt, konnte die temperaturabhängige Porenseparation im Verlauf des Sinterprozesses bei Temperaturen zwischen 800 und 1075 °C quantitativ beschrieben werden. Aus den Erkenntnissen der Hit-Rate-Auswertung wurden neuartige mehrstufige Sinterprofile abgeleitet, durch die eine Steigerung der Dichte auf bis zu $99,3 \pm 0,1$ % innerhalb von 18 h Sinterung erreicht werden konnte. Die an die mikrostrukturelle Entwicklung angepasste Temperaturführung hält die Diffusionswege zwischen den Poren und den Korngrenzen minimal,

was zu einer höheren Verdichtungsrate im finalen Sinterstadium führt. Weitere Optimierungen ermöglichten schließlich das Erreichen von $98,9 \% \pm 0,1 \%$ Dichte bereits nach 7 h Sinterung, was eine erhebliche Zeitersparnis im Vergleich zu den isothermen Referenzsinterungen bei 1075 h bedeutet. Durch diese Zeit- und Energieersparnis bei gleichzeitiger Steigerung der physikalischen Eigenschaften wird die Wirtschaftlichkeit von sinterbasierten Verfahren bei der Fertigung komplexer Cu-Bauteile wesentlich gesteigert. Dadurch rücken additive Fertigungsverfahren wie Binder Jetting auch für die industrielle Massenfertigung in den Fokus.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Porosität und der Verunreinigungen auf die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu untersucht. Der Einfluss der Porosität wurde über eine numerische Simulation und analytische Modelle abgeschätzt und mit den experimentellen Daten verglichen. Daraus wurde ein an die experimentellen Daten angepasstes Modell abgeleitet, das die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität eines gesinterten Cu-Gefüges ermöglicht. Der Einfluss von verunreinigenden Fremdatomen im Gefüge konnte über verfügbare Literaturdaten abgeschätzt werden und wurde anschließend durch experimentelle Daten anhand vier verschiedener, mit Fremdatomen verunreinigter, Cu-Pulver verifiziert. Die Einflüsse der Porosität und der Verunreinigungen wurden zu einem Modell zusammengefügt, womit sich die Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu bei gegebener Verunreinigungskonzentration und Sinterdichte abschätzen lässt. Durch dieses Modell kann bereits vor der Fertigung von Cu-Bauteilen die zu erwartende Wärmeleitfähigkeit berechnet werden, was für die Auslegung von bspw. Elektronikbauteilen oder Kühlstrukturen relevant ist.

Für die Herstellung von komplexen Cu-Strukturen mit sehr guten Leitfähigkeitseigenschaften für Hochleistungsanwendungen können diese Ergebnisse nun auf industriell relevante sinterbasierte Fertigungsverfahren wie Binder Jetting (BJ), Fused Filament Fabrication (FFF) und Metallpulverspritzgießen (MIM) übertragen werden, um in Zukunft den steigenden Bedarf an komplexen und hochleitfähigen Cu-Bauteilen für Anwendungen in der Elektronik zu ermöglichen.

7 Ausblick

Die drucklosen Sinterversuche von Cu-Pulvergrünkörpern mit unterschiedlichen Gründichten haben gezeigt, dass hohe Gründichten eine wesentliche Voraussetzung für hohe Sinterdichten und damit gute Eigenschaften des Bauteils sind. Durch die Verwendung von Pulversuspensionen konnten Gründichten erreicht werden, die wesentlich höher sind als eine reine Pulverschüttung, die üblicherweise bei Pulverbettverfahren im Bereich der Additiven Fertigung verwendet werden. Werden in Zukunft Metallpulversuspensionen für die Herstellung des Pulverbetts verwendet, so kann die Packungsdichte deutlich erhöht werden. Dies führt zu verbesserten Eigenschaften von additiv gefertigten Bauteilen durch Binder Jetting (BJ) oder Selective Laser Melting (SLM) (siehe dazu die Patentanmeldung [114]).

Darüber hinaus kann die in dieser Arbeit vorgestellte Sinteroptimierung zur Steigerung der Sinterdichte von Cu auf sinterbasierte Fertigungsverfahren wie Binder Jetting, Metallpulverspritzgießen und Fused Filament Fabrication übertragen werden. Eine Steigerung der Bauteileigenschaften verbessert die Wertigkeit der genannten Verfahren weiter und macht die (sinterbasierte) Additive Fertigung (AM) neben der Herstellung von Prototypen auch für Hochleistungsanwendungen attraktiv. Rocetti et al. [203] beschäftigen sich in ihrer Veröffentlichung mit den nächsten Entwicklungsschritten der pulverbasierten AM von Cu und nehmen bereits Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichung [108].

Da diese Verfahren organische Hilfsstoffe zur Steigerung der Grünkörperfestigkeit verwenden, muss in Zukunft auch der Einfluss der Beseitigung der Organik (Entbinderung) und des möglicherweise zurückbleibenden Restkohlenstoffs auf das Sinterverhalten untersucht werden.

Für den Werkstoff Cu war eine Optimierung des Sinterprozesses durch die gezielte Steuerung der Mikrostruktur möglich. Auch andere industriell relevante Werkstoffe zeigen in der sinterbasierten Fertigung eine begrenzte Verdichtung, die durch eine Anpassung des Temperaturprofils möglicherweise verbessert werden kann. Zukünftige Arbeiten können an die erforschten Grundlagen anknüpfen und den in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz zur Optimierung des Sinterprozesses durch das Verständnis der mikrostrukturellen Entwicklung übernehmen und auf andere Materialsysteme übertragen.

Zur Verbesserung der Auswertung der gesinterten Mikrostrukturen und zur Korrelation der daraus erhaltenen Parameter können neben der auf den Experimenten basierenden Optimierung auch neue Auswertungsmethoden, basierend auf künstlicher Intelligenz (KI), herangezogen werden. Azimi et al. [204] präsentieren in ihrer Nature-Veröffentlichung die Charakterisierung und Klassifizierung von Gefügebestandteilen in Stählen durch die Verwendung von maschinellem Lernen mit sehr großer Genauigkeit. Solche KI-basierten Auswertetools können eine große Anzahl an Gefügedaten korrelieren, was auch auf Sintergefüge angewendet werden könnte. Aus der Korrelation von Größen wie Dichte, Korngröße und Porenform von wenigen Stichversuchen bei verschiedenen Sintertemperaturen könnten dann bspw. die Temperaturstufen und Haltezeiten eines

optimierten Sinterprofils abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlich gewichteten Randbedingungen, wie minimale Dichte und maximale Sinterdauer, und daraus entwickelter Kostenfunktion könnten durch KI-Methoden optimierte Prozessparameter erstellt werden. Die experimentellen Daten dieser Arbeit können für solch eine Optimierung verwendet werden und schränken den Parameterbereich bereits stark ein, was die Wahrscheinlichkeit für den Erfolg einer KI-basierten Optimierung vergrößert.

Das Modell zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Cu in Abhängigkeit der Porosität und der Verunreinigungen kann für eine zielgerichtetere Berechnung weiter angepasst werden. Insbesondere die Voraussetzungen für die Addition der Einzeleffekte jedes verunreinigenden Elements bedarf weiterer Untersuchungen. Beim Element Si stößt die Vorhersage an eine Grenze, da auch bei geringen Konzentrationen keine reine Mischkristallbildung von Si auf dem Cu-Gitter vorliegt. Befinden sich in einem Cu-Pulver weitere verunreinigende Elemente müssen jeweils die Wechselwirkungen im Cu-Gitter mit Cu und den anderen Verunreinigungen analysiert werden, bevor das Modell auf neue Materialsysteme übertragen werden kann. In Zukunft könnte die Abschätzung der Leitfähigkeit bei gegebenen Rohstoffverunreinigungen auch auf andere für die Elektronik relevanten Materialien wie Silber oder Aluminium übertragen werden, um eine bestmögliche Datenbasis für thermische und elektrische Auslegungen von Elektronikbauteilen bereitzustellen.

Literaturverzeichnis

- [1] Z. Li, T. Shao, T. Q. Zheng, H. Li, and B. Huang, “Interference source analysis and EMC design for All-SiC power module in EV charger,” *Microelectronics Reliability*, vol. 100-101, p. 113458, Sep. 2019.
- [2] C. Chen, F. Luo, and Y. Kang, “A Review of SiC Power Module Packaging: Layout, Material System and Integration,” *CPSS Transactions on Power Electronics and Applications*, vol. 2, no. 3, pp. 170–186, Sep. 2017.
- [3] M. Colopi, L. Caprio, A. Demir, and B. Previtali, “Selective laser melting of pure Cu with a 1 kW single mode fiber laser,” *Procedia CIRP*, vol. 74, pp. 59–63, 2018.
- [4] Y. Bai and C. B. Williams, “An exploration of binder jetting of copper,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 21, no. 2, pp. 177–185, Mar. 2015.
- [5] J. H. Dedrick and A. Gerds, “A Study of the Mechanism of Sintering of Metallic Particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. 11, pp. 1042–1044, Nov. 1949.
- [6] B. Alexander and R. Balluffi, “The mechanism of sintering of copper,” *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 11, pp. 666–677, Nov. 1957.
- [7] S. Hong, J.-P. Candelone, C. C. Patterson, and C. F. Boutron, “History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice,” *Science*, vol. 272, no. 5259, pp. 246–249, Apr. 1996.
- [8] J. W. Anthony, Ed., *Handbook of mineralogy*. Tucson, Ariz: Mineral Data Pub, 1990.
- [9] D. R. Lide, Ed., *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 76th ed. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [10] “Mineral Commodity Summaries (Zugriff: 26.11.2020).” [Online]. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>
- [11] “Statista - Kupferpreis (Zugriff: 09.03.2021).” [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/432911/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-kupfer-weltweit/>
- [12] “Kupfer bleibt Funktionsmetall für das Auto der Zukunft (Zugriff: 09.03.2021).” [Online]. Available: <https://copperalliance.de/kupfer-bleibt-bestimmendes-funktionsmetall-fuer-das-auto-der-zukunft/>
- [13] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, and M. Scheffler, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: eine Einführung*, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

- [14] J. Wachter, "Chemie der Elemente," *Angewandte Chemie*, vol. 100, no. 11, p. 1509, Nov. 1988.
- [15] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*. Stuttgart: S. Hirzel, 1999.
- [16] G. Joseph, *Copper: its trade, manufacture, use, and environmental status*, K. J. A. Kundig, Ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1999.
- [17] D. Chapman, "High Conductivity Copper for Electrical Engineering," *Copper Development Association Publication*, vol. 122, p. 6, Feb. 2016.
- [18] H. Franke and K. Juhl, "Kupfer in der Leistungselektronik - Kabel und Leitungen," *Deutsches Kupfer-Institut e.V.*, Mar. 2000.
- [19] K. Dies, *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1967.
- [20] C. Kammer, *Aluminium-Taschenbuch. 1: Grundlagen und Werkstoffe*, 16th ed. Berlin: Beuth, 2012.
- [21] Y. Liu, *Power Electronic Packaging*. New York: Springer New York, 2012.
- [22] T. Schubert, B. Trindade, T. Weißgärber, and B. Kieback, "Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 475, no. 1-2, pp. 39–44, Feb. 2008.
- [23] A. M. Abyzov, S. V. Kidalov, and F. M. Shakhov, "High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application," *Applied Thermal Engineering*, vol. 48, pp. 72–80, Dec. 2012.
- [24] Q. Kang, X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, C. Guo, W. Cui, and X. Qu, "Preparation of copper–diamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 60, no. 1-2, pp. 423–429, Oct. 2013.
- [25] L. Weber and R. Tavangar, "Diamond-Based Metal Matrix Composites for Thermal Management Made by Liquid Metal Infiltration — Potential and Limits," *Advanced Materials Research*, vol. 59, pp. 111–115, Dec. 2008.
- [26] S. Kidalov and F. Shakhov, "Thermal Conductivity of Diamond Composites," *Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 2467–2495, Dec. 2009.
- [27] T. Schubert, . Ciupiński, W. Zieliński, A. Michalski, T. Weißgärber, and B. Kieback, "Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications," *Scripta Materialia*, vol. 58, no. 4, pp. 263–266, Feb. 2008.

- [28] M. Zain-ul abdein, K. Raza, F. A. Khalid, and T. Mabrouki, "Numerical investigation of the effect of interfacial thermal resistance upon the thermal conductivity of copper/diamond composites," *Materials & Design*, vol. 86, pp. 248–258, Dec. 2015.
- [29] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Tanaka, M. Sugioka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, J. H. Lee, and Y. Makino, "Thermal Properties of Diamond-Particle-Dispersed Cu-Matrix-Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS)," *Materials Science Forum*, vol. 638-642, pp. 2115–2120, Jan. 2010.
- [30] L. Rizzi, A. F. Wijaya, L. V. Palanisamy, J. Schuster, M. Köhne, and S. E. Schulz, "Quantifying the influence of graphene film nanostructure on the macroscopic electrical conductivity," *Nano Express*, vol. 1, no. 2, p. 020035, Sep. 2020.
- [31] L. F. Cui, X. P. Wang, N. Chen, G. F. Zhang, and L. T. Qu, "A versatile graphene foil," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 28, pp. 14 508–14 513, 2017.
- [32] C. Teng, D. Xie, J. Wang, Z. Yang, G. Ren, and Y. Zhu, "Ultrahigh Conductive Graphene Paper Based on Ball-Milling Exfoliated Graphene," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 20, p. 1700240, May 2017.
- [33] M. Spasenovic, "Applications of Graphene," in *Surface and Interface Science*, 1st ed., K. Wandelt, Ed. Wiley, Feb. 2020, pp. 513–536.
- [34] W. Kong, H. Kum, S.-H. Bae, J. Shim, H. Kim, L. Kong, Y. Meng, K. Wang, C. Kim, and J. Kim, "Path towards graphene commercialization from lab to market," *Nature Nanotechnology*, vol. 14, no. 10, pp. 927–938, Oct. 2019.
- [35] Kralik, M., *Ancient ceramics and imprints on their surfaces*, ser. The Dolní Věstonice studies, J. Svoboda, Ed. Brno: Academy of Sciences of the Czech Republic, 2011, no. sv. 18.
- [36] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*, ser. Materials science & engineering. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [37] R. M. German, "Thermodynamic and Kinetic Treatments," in *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier, 2014, pp. 183–226.
- [38] T. Staab, "Positronenlebensdauerspektroskopieuntersuchungen zum Sinterprozess in Metallpulverpresslingen," Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Wittenberg, 1997.
- [39] J. E. Geguzin, *Physik des Sinterns*, 1st ed. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.

- [40] K.-P. Wieters, I. J. Boiko, and W. Schatt, "The mechanism of the rotation of single-crystal spheres during sintering," *Crystal Research and Technology*, vol. 19, no. 9, pp. 1195–1200, 1984.
- [41] W. Schatt, E. Friedrich, and D. Joensson, "Spannungsverteilung und versetzungsvervielfachung in der sinterkontaktregion," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 1, pp. 121–128, Jan. 1983.
- [42] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, ser. Materials engineering. New York: M. Dekker, 1995, no. 10.
- [43] F. Thümmeler and W. Thomma, "The sintering process," *Metallurgical Reviews*, vol. 12, no. 1, pp. 69–108, 1967.
- [44] H. Ichinose and G. Kuczynski, "Role of grain boundaries in sintering," *Acta Metallurgica*, vol. 10, no. 3, pp. 209–213, Mar. 1962.
- [45] M. Ashby, "A first report on sintering diagrams," *Acta Metallurgica*, vol. 22, no. 3, pp. 275–289, Mar. 1974.
- [46] R. M. German, "Sintering Trajectories: Description on How Density, Surface Area, and Grain Size Change," *JOM*, vol. 68, no. 3, pp. 878–884, Mar. 2016.
- [47] P. Feltham, "Grain growth in metals," *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 2, pp. 97–105, Feb. 1957.
- [48] J. Rodel and A. M. Glaeser, "Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 11, pp. 3302–3312, Nov. 1990.
- [49] R. J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 1, pp. 56–57, Jan. 1969.
- [50] G. C. Kuczynski, G. A. Sargent, D. Kolar, and S. K. Chiang, "Interaction of pores with grain boundaries," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 4, no. 8, pp. 933–935, Aug. 1985.
- [51] J. Hoetzer, V. Rehn, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, and B. Nestler, "Phase-field study of pore-grain boundary interaction," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, no. 4, pp. 329–339, 2016.
- [52] J. E. Burke, "Role of Grain Boundaries in Sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, no. 3, pp. 80–85, Mar. 1957.
- [53] T.-S. Yeh and M. D. Sacks, "Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, no. 12, pp. 484–487, Dec. 1988.

- [54] J. S. Chappell, T. A. Ring, and J. D. Birchall, "Particle size distribution effects on sintering rates," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 1, pp. 383–391, Jul. 1986.
- [55] U. Anselmi-Tamburini, "Spark Plasma Sintering," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2019.
- [56] M. Harmer and R. J. Brook, "Fast Firing Microstructural Benefits," *Journal of the British Ceramic Society*, vol. 80, no. 5, pp. 147–148, 1982.
- [57] T. Huang, L. Shuai, A. Wakeel, G. Wu, N. Hansen, and X. Huang, "Strengthening mechanisms and Hall-Petch stress of ultrafine grained Al-0.3%Cu," *Acta Materialia*, vol. 156, pp. 369–378, Sep. 2018.
- [58] C. Keller, K. Tabalaiev, G. Marnier, J. Noudem, X. Sauvage, and E. Hug, "Influence of spark plasma sintering conditions on the sintering and functional properties of an ultra-fine grained 316l stainless steel obtained from ball-milled powder," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 665, pp. 125–134, May 2016.
- [59] R. S. Mishra, C. E. Lesher, and A. K. Mukherjee, "High-Pressure Sintering of Nanocrystalline gamma-Al₂O₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 11, pp. 2989–2992, Nov. 1996.
- [60] Z. Li, Z. Li, A. Zhang, and Y. Zhu, "Synthesis and two-step sintering behavior of sol-gel derived nanocrystalline corundum abrasives," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 8, pp. 1337–1345, May 2009.
- [61] M. Mazaheri, A. M. Zahedi, and S. K. Sadrnezhaad, "Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth: Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 1, pp. 56–63, Dec. 2007.
- [62] X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai, H. Zhou, W.-G. Qu, L.-T. Li, and I.-W. Chen, "Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn Ferrite," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 2, pp. 438–443, Feb. 2006.
- [63] J.-Y. Woo, K.-S. Oh, T.-J. Chung, H.-J. Lee, and Y.-K. Paek, "Low-temperature sintering behaviors in a titanium oxide-copper oxide system through two-step heat treatment," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Oct. 2020.
- [64] J. Zhang, Y. Zheng, J. Chen, W. Zhou, Y. Zhao, and P. Feng, "Microstructures and mechanical properties of Mo₂FeB₂-based cermets prepared by two-step sintering technique," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 72, pp. 56–62, Apr. 2018.

- [65] F. J. T. Lin, L. C. Jonghe, and M. N. Rahaman, "Initial Coarsening and Microstructural Evolution of Fast-Fired and MgO-Doped Al₂O₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 11, pp. 2891–2896, Nov. 1997.
- [66] I.-W. Chen and X.-H. Wang, "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth," *Nature*, vol. 404, no. 6774, pp. 168–171, Mar. 2000.
- [67] K. Bodišová, D. Galusek, P. Švančárek, V. Pouchlý, and K. Maca, "Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering," *Ceramics International*, vol. 41, no. 9, pp. 11 975–11 983, Nov. 2015.
- [68] X. B. Ye, Z. H. He, and B. C. Pan, "The thermal conductivity of defected copper at finite temperatures," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 10, pp. 4453–4463, Apr. 2020.
- [69] W. H. Bowyer, "The effects of impurities on the properties of OFP copper specified for the copper Iron Canister," Swedish Nuclear Power Inspectorate, Tech. Rep., 1999.
- [70] L. N. Larikov, M. A. Ivanov, and B. G. Nikitin, "The effect of impurities and crystal structure defects on copper heat conduction at low temperatures," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 19, no. 1, pp. 135–145, Sep. 1973.
- [71] H. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, vol. 6, DOI: 10.1007/978-3-540-87689-2.
- [72] R. Franz and G. Wiedemann, "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle," *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 165, no. 8, pp. 497–531, 1853.
- [73] J. C. Maxwell, *Electricity and magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1873.
- [74] M. I. Aivazov and I. A. Domashnev, "Influence of porosity on the conductivity of hot-pressed titanium-nitride specimens," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 7, no. 9, pp. 708–710, Sep. 1968.
- [75] G. Mayr, G. Hendorfer, J. Gruber, B. Plank, and J. Sekelja, "Quantitative Bestimmung von Porositäten in kohlefaserverstärkten Kunststoffen mittels Pulsthermographie," *Thermographie-Kolloquium 2011*, 2011.
- [76] B. R. Hansen, L. T. Kuhn, C. Bahl, M. Lundberg, C. Ancona-Torres, and M. Katter, "Properties of magnetocaloric La(Fe,Co,Si)₁₃ produced by powder metallurgy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 21, pp. 3447–3454, Nov. 2010.
- [77] W.-m. Guo, J.-t. Wu, F.-g. Zhang, and M.-h. Zhao, "Microstructure Properties and Heat Treatment Process of Powder Metallurgy Superalloy FGH95," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 13, no. 5, pp. 65–68, May 2006.

- [78] V. Seyda, *Werkstoff- und Prozessverhalten von Metallpulvern in der laseradditiven Fertigung*, ser. Light Engineering für die Praxis. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [79] W. Schatt, K.-P. Wieters, and B. Kieback, Eds., *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, 2nd ed., ser. VDI. Berlin: Springer, 2007.
- [80] R. Hölker, M. Haase, N. B. Khalifa, and A. E. Tekkaya, “Hot Extrusion Dies with Conformal Cooling Channels Produced by Additive Manufacturing,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, no. 10, pp. 4838–4846, 2015.
- [81] W. E. Frazier, “Metal Additive Manufacturing: A Review,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, Jun. 2014.
- [82] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, and S. S. Babu, “The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing,” *International Materials Reviews*, vol. 61, no. 5, pp. 315–360, Jul. 2016.
- [83] P. Lykov, E. Safonov, and A. Akhmedjanov, “Selective Laser Melting of Copper,” *Materials Science Forum*, vol. 843, pp. 284–288, Feb. 2016.
- [84] T.-T. Ikeshoji, K. Nakamura, M. Yonehara, K. Imai, and H. Kyogoku, “Selective Laser Melting of Pure Copper,” *JOM*, vol. 70, no. 3, pp. 396–400, Mar. 2018.
- [85] T. El-Wardany, Y. She, V. Jagdale, J. K. Garofano, J. Liou, and W. Schmidt, “Challenges in 3d Printing of High Conductivity Copper,” in *International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition*. USA: American Society of Mechanical Engineers, Aug. 2017.
- [86] L. Kaden, B. Seyfarth, T. Ullsperger, G. Matthäus, and S. Nolte, “Selective laser melting of copper using ultrashort laser pulses at different wavelengths,” in *Laser 3D Manufacturing*, H. Helvajian, A. Piqué, and B. Gu, Eds. San Francisco: SPIE, Feb. 2018, p. 41.
- [87] T. Q. Tran, A. Chinnappan, J. K. Y. Lee, N. H. Loc, L. T. Tran, G. Wang, V. V. Kumar, W. A. D. M. Jayathilaka, D. Ji, M. Doddamani, and S. Ramakrishna, “3d Printing of Highly Pure Copper,” *Metals*, vol. 9, no. 7, p. 756, Jul. 2019.
- [88] S. Zhang, H. Zhu, Z. Hu, X. Zeng, and F. Zhong, “Selective Laser Melting of Cu 10zn alloy powder using high laser power,” *Powder Technology*, vol. 342, pp. 613–620, Jan. 2019.
- [89] F. Singer, D. C. Deisenroth, D. M. Hymas, and M. M. Ohadi, “Additively manufactured copper components and composite structures for thermal management applications,” in *16th IEEE ITherm Conferencs*. IEEE, May 2017, pp. 174–183.

- [90] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, and J. Cornie, "Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model," *Journal of Engineering for Industry*, vol. 114, no. 4, pp. 481–488, Nov. 1992.
- [91] M. Ziaee and N. B. Crane, "Binder jetting: A review of process, materials, and methods," *Additive Manufacturing*, vol. 28, pp. 781–801, Aug. 2019.
- [92] P. Nandwana, A. M. Elliott, D. Siddel, A. Merriman, W. H. Peter, and S. S. Babu, "Powder bed binder jet 3d printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 21, no. 4, pp. 207–218, Aug. 2017.
- [93] Y. Bai, G. Wagner, and C. B. Williams, "Effect of particle size distribution on powder packing and sintering in binder jetting additive manufacturing of metals," *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 139, no. 8, 2017.
- [94] Y. Bai and C. B. Williams, "Binder jetting additive manufacturing with a particle-free metal ink as a binder precursor," *Materials & Design*, vol. 147, pp. 146–156, Jun. 2018.
- [95] S. M. Jabir, A. Noorsyakirah, O. M. Afian, M. Nurazilah, M. A. Aswad, N. M. Afiq, and M. Mazlan, "Analysis of the Rheological Behavior of Copper Metal Injection Molding (MIM) Feedstock," *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 148–152, 2016.
- [96] L. Moballegheh, J. Morshedean, and M. Esfandeh, "Copper injection molding using a thermoplastic binder based on paraffin wax," *Materials Letters*, vol. 59, no. 22, pp. 2832–2837, Sep. 2005.
- [97] I. U. Mohsin, D. Lager, C. Gierl, W. Hohenauer, and H. Danninger, "Sintering/shrinkage kinetics of metal injection molded copper brown body," *Materials Letters*, vol. 64, no. 21, pp. 2347–2349, Nov. 2010.
- [98] D. Baca and R. Ahmad, "The impact on the mechanical properties of multi-material polymers fabricated with a single mixing nozzle and multi-nozzle systems via fused deposition modeling," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 106, no. 9-10, pp. 4509–4520, Feb. 2020.
- [99] S. Hwang, E. I. Reyes, K.-s. Moon, R. C. Rumpf, and N. S. Kim, "Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3d Printing Process," *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, no. 3, pp. 771–777, Mar. 2015.
- [100] X. Zhang, L. Chen, T. Mulholland, and T. A. Osswald, "Characterization of mechanical properties and fracture mode of PLA and copper/PLA composite part manufactured by fused deposition modeling," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 6, Jun. 2019.

- [101] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, and J.-M. Chaix, "Copper extrusion 3d printing using metal injection moulding feedstock: Analysis of process parameters for green density and surface roughness optimization," *Additive Manufacturing*, vol. 38, p. 101778, Feb. 2021.
- [102] B. Liu, Y. Wang, Z. Lin, and T. Zhang, "Creating metal parts by Fused Deposition Modeling and Sintering," *Materials Letters*, vol. 263, p. 127252, Mar. 2020.
- [103] D. Demirskyi, D. Agrawal, and A. Ragulya, "Densification kinetics of powdered copper under single-mode and multimode microwave sintering," *Materials Letters*, vol. 64, no. 13, pp. 1433–1436, Jul. 2010.
- [104] J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, and F. Mücklich, "Free-sintering study of pressure-less manufactured green bodies made of fine Cu powder for electronic applications," in *Conference Proceeding Euro PM2019*. Maastricht: EPMA, 2019, pp. 1–7.
- [105] J. Ott, A. Burghardt, S. Majauskaite, D. Britz, and F. Mücklich, "Optimierung des Sinterprozesses von Kupfer durch qualitative und quantitative Gefügeanalyse für Anwendungen in der additiven Fertigung," in *Conference MET2020*, Virtual Conference, 2020.
- [106] J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, and F. Mücklich, "Influence of porosity and impurities on the thermal conductivity of pressure-less sintered Cu powder green bodies," in *Conference Proceeding Euro PM2020*. Virtual Conference: EPMA, 2020, pp. 1–17.
- [107] J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, S. Majauskaite, and F. Mücklich, "Qualitative and quantitative microstructural analysis of Cu for sintering process optimization in additive manufacturing," *Pract. Metallogr.*, vol. 58, no. 1, pp. 32–47, 2021.
- [108] J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, and F. Mücklich, "Influence of porosity and impurities on the thermal conductivity of pressure-less sintered Cu powder green bodies," *Powder Metallurgy*, vol. 64, no. 2, pp. 85–96, Mar. 2021.
- [109] J. Ott, H. Wüst, C. Huber, and J. Baringhaus, "Verfahren und Vorrichtung zum Verfüllen einer Rückseitenkavität einer Halbleiteranordnung, Anmeldetag: 29.04.2021," Patent 102 021 204 294.5.
- [110] C. Huber, J. Ott, T. Kaden, and U. Kessler, "Membran-Halbleiterbauelement und Verfahren zum Herstellen desselben, Anmeldetag: 26.05.2021," Patent 102 021 205 315.7.
- [111] J. Ott, H. Wüst, C. Huber, and J. Baringhaus, "Tropfenapplikator und Verfahren zum Erzeugen von Metallschmelztropfen, Anmeldetag: 29.04.2021," Patent 102 021 204 295.3.

- [112] H. Wüst, J. Ott, P. Rapp, and R. Gumpinger, “Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermaterial in der Additiven Fertigung, Anmeldetag: 25.11.2021,” Patent 102 021 213 299.5.
- [113] H. Wüst and J. Ott, “Verfahren zum Multimaterialdruck in der Additiven Fertigung, Anmeldetag: 25.11.2021,” Patent 102 021 213 296.0.
- [114] J. Ott, H. Wüst, and A. Burghardt, “Verfahren zur Herstellung von hochdichten und festen Grünkörpern durch Metallpulversuspensionen für die Additive Fertigung, Anmeldetag: 25.11.2021,” Patent 102 021 213 298.7.
- [115] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [116] T. Finke, D. Lingenfeller, K. Bindler, U. Eisele, H. Bockhorn, and G. Brunklaus, “Surface Chemical Characterization of Ceramic Materials: Adsorption and Degradation of 3,6,9-Trioxadecanoic Acid on Nano-ZrO₂,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 8, pp. 1823–1830, Aug. 2009.
- [117] N. Wolf, T. Stubhan, J. Manara, V. Dyakonov, and C. Brabec, “Stabilization of aluminum doped zinc oxide nanoparticle suspensions and their application in organic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 213–217, Aug. 2014.
- [118] A. Burghardt, “Herstellung und Eigenschaften von Keramik aus nano-ZrO₂ unter besonderer Berücksichtigung der Wirkungsweise eines Dispergators,” Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.
- [119] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, “Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, Sep. 1961.
- [120] M. Merkel and K.-H. Thomas, *Taschenbuch der Werkstoffe*, 7th ed. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2008.
- [121] A. Wiegmann and A. Zemitis, “EJ-HEAT: A fast explicit jump harmonic averaging solver for the effective heat conductivity of composite materials,” *Berichte des Fraunhofer ITWM*, vol. 94, 2006.
- [122] S. Saxena and S. Chen, “Thermal conductivity of nitrogen in the temperature range 350–2500 K,” *Molecular Physics*, vol. 29, no. 5, pp. 1507–1519, May 1975.
- [123] H. Klemm, *Color Etching of the Fine Structure of Metals with Sodium Thiosulfate*. Verlag Technik Berlin, 1952, vol. 45.

-
- [124] E. Bickel, *Die Metallischen Werkstoffe des Maschinenbaues*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1961.
- [125] L. E. Vieira, J. B. Rodrigues Neto, A. N. Klein, D. Hotza, and R. Moreno, "Colloidal processing of highly concentrated aqueous copper suspensions," *Powder Technology*, vol. 256, pp. 540–544, Apr. 2014.
- [126] F. Carrique, F. Arroyo, and A. Delgado, "Sedimentation velocity and potential in a concentrated colloidal suspension," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 195, no. 1-3, pp. 157–169, Dec. 2001.
- [127] P. Snabre, B. Pouligny, C. Metayer, and F. Nadal, "Size segregation and particle velocity fluctuations in settling concentrated suspensions," *Rheologica Acta*, vol. 48, no. 8, pp. 855–870, Oct. 2009.
- [128] R. Buscall, "The sedimentation of concentrated colloidal suspensions," *Colloids and Surfaces*, vol. 43, no. 1, pp. 33–53, Jan. 1990.
- [129] E. J. W. Verwey, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids." *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 51, no. 3, pp. 631–636, Mar. 1947.
- [130] V. N. Antsiferov and V. D. Khrantsov, "Stabilization of water suspensions of metal powders," *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 64, no. 5, pp. 475–478, 1993.
- [131] A. R. Kennedy and X. Lin, "Preparation and characterisation of metal powder slurries for use as precursors for metal foams made by gel casting," *Powder Metallurgy*, vol. 54, no. 3, pp. 376–381, Jul. 2011.
- [132] S. E. Sadjja, "Einfluss von Suspensionsparametern auf die Packungsdichte von Metallpulversuspensionen," Masterarbeit, Hochschule Darmstadt, Robert Bosch GmbH, Renningen, Jul. 2019.
- [133] C. E. Taylor, S. D. Garvey, and J. E. Pemberton, "Carbon Contamination at Silver Surfaces: Surface Preparation Procedures Evaluated by Raman Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 68, no. 14, pp. 2401–2408, Jan. 1996.
- [134] U. Nerle and M. K. Rabinal, "Thermal oxidation of copper for favorable formation of cupric oxide (CuO) semiconductor," *IOSR J. Appl. Phys*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- [135] R. Bürgel, H. J. Maier, and T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Vieweg+Teubner, 2011.

- [136] K. Mimura, J.-W. Lim, M. Isshiki, Y. Zhu, and Q. Jiang, "Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 C to 1050 C," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 37, no. 4, pp. 1231–1237, 2006.
- [137] A. Karapetyan, A. Reymers, S. Giorgio, C. Fauquet, L. Sajti, S. Nitsche, M. Nersesyan, V. Gevorgyan, and W. Marine, "Cuprous oxide thin films prepared by thermal oxidation of copper layer. Morphological and optical properties," *Journal of Luminescence*, vol. 159, pp. 325–332, Mar. 2015.
- [138] E. M. A. Espejo and M. D. L. Balela, "Facile synthesis of cupric hydroxide and cupric oxide on copper foil for potential electrochemical applications," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 201, p. 012050, May 2017.
- [139] D. Cocke, R. Schennach, M. Hossain, D. Mencer, H. McWhinney, J. Parga, M. Kesmez, J. Gomes, and M. Mollah, "The low-temperature thermal oxidation of copper, Cu₃O₂, and its influence on past and future studies," *Vacuum*, vol. 79, no. 1-2, pp. 71–83, Jul. 2005.
- [140] N. Demirkiran and M. K. Tanaydin, "Preparation of cupric oxide by isothermal oxidation of metallic copper powder produced by electroless deposition," *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 55, no. 6, pp. 529–532, Nov. 2014.
- [141] H. Wieder and A. W. Czanderna, "The Oxidation of Copper films to CuO," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 5, pp. 816–821, May 1962.
- [142] A. H. White and L. H. Germer, "The rate of oxidation of copper at room temperature," *Transactions of The Electrochemical Society*, vol. 81, no. 1, p. 305, 1942.
- [143] W. Gao, H. Gong, J. He, A. Thomas, L. Chan, and S. Li, "Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175–400°C," *Materials Letters*, vol. 51, no. 1, pp. 78–84, Oct. 2001.
- [144] W. E. Campbell and U. B. Thomas, "Tarnish studies: The electrolytic reduction method for the analysis of films on metal surfaces," *Transactions of the Electrochemical Society*, vol. 76, no. 1, p. 303, 1939.
- [145] V. K. Kumykov, I. N. Sergeev, V. A. Sozaev, and M. V. Gedgagova, "Surface tension of copper in solid phase," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 81, no. 3, pp. 357–359, Mar. 2017.
- [146] C. E. Bauer, R. Speiser, and J. P. Hirth, "Surface energy of copper as a function of oxygen activity," *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 1, pp. 75–79, Dec. 1976.
- [147] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, 3rd ed., ser. Colloid science. London: Academic Pr, 1988, no. 2.

- [148] D. A. Palmer, "The solubility of crystalline cupric oxide in aqueous solution from 25 °C to 400 °C," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 114, pp. 122–134, Nov. 2017.
- [149] H. Chen, Q. Wei, S. Wen, Z. Li, and Y. Shi, "Flow behavior of powder particles in layering process of selective laser melting: Numerical modeling and experimental verification based on discrete element method," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 123, pp. 146–159, Dec. 2017.
- [150] A. Vagnon, J. Rivière, J. Missiaen, D. Bellet, M. Di Michiel, C. Josserond, and D. Bouvard, "3d statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 5, pp. 1084–1093, Mar. 2008.
- [151] E. H. Aigeltinger and R. T. DeHoff, "Quantitative determination of topological and metric properties during sintering of copper," *Metallurgical Transactions A*, vol. 6, no. 10, pp. 1853–1862, Oct. 1975.
- [152] E. B. Slamovich and F. F. Lange, "Densification of Large Pores: I, Experiments," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 9, pp. 2498–2508, Sep. 1992.
- [153] J. Pan, H. Ch'ng, and A. Cocks, "Sintering kinetics of large pores," *Mechanics of Materials*, vol. 37, no. 6, pp. 705–721, Jun. 2005.
- [154] J. Sun, "A model for shrinkage of a spherical void in the center of a grain: Influence of lattice diffusion," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 11, no. 3, pp. 322–331, 2002.
- [155] R. M. German, "Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, no. 4, pp. 263–305, Nov. 2010.
- [156] F. A. Nichols, "Theory of grain growth in porous compacts," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 13, pp. 4599–4602, 1966.
- [157] N. A. Rawashdeh, W. Khraisat, and H. Borgström, "Pinning Effect of Pores on Grain Growth in Sintered Steel," *Jordan Journal of Mechanical & Industrial Engineering*, vol. 11, no. 2, 2017.
- [158] F. Wakai, G. Okuma, N. Nishiyama, and O. Guillon, "Micromechanics of formation and shrinkage of a closed pore in sintering by coupled grain boundary/surface diffusion," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 9, pp. 2952–2959, Aug. 2019.
- [159] H. Yu and Z. Suo, "An axisymmetric model of pore-grain boundary separation," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 47, no. 5, pp. 1131–1155, Apr. 1999.

- [160] X. Jing, J. Zhao, G. Subhash, and X.-L. Gao, "Anisotropic grain growth with pore drag under applied loads," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 412, no. 1-2, pp. 271–278, Dec. 2005.
- [161] C. Hsueh, A. Evans, and R. Coble, "Microstructure development during final/intermediate stage sintering—I. Pore/grain boundary separation," *Acta Metallurgica*, vol. 30, no. 7, pp. 1269–1279, Jul. 1982.
- [162] S. Majauskaite, "Charakterisierung der Gefügeentwicklung von drucklos gesinterten Cu-Grünkörpern," Bachelorarbeit, Hochschule Aalen, Robert Bosch GmbH, Renningen, Aug. 2019.
- [163] R. Castro and K. van Benthem, Eds., *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, ser. Engineering Materials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, vol. 35.
- [164] W. D. Kingery and B. Francois, "The sintering of crystalline oxides. I. Interactions between grain boundaries and pores," in *Sintering Related Phenomena*. New York: Edited by G. C. Kuczynski, N. A. Hooton, G. F. Gibbon, 1967, pp. 471–496.
- [165] J. Pan, A. Cocks, J. Rödel, R. Huang, and H. N. Ch'ng, "Densification of Powder Compact Containing Large and Small Pores," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 7, pp. 1414–1418, Jul. 2009.
- [166] B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, and J. Rödel, "Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 14-15, pp. 2561–2568, Dec. 2000.
- [167] E. B. Slamovich and F. F. Lange, "Densification of Large Pores: II, Driving Potentials and Kinetics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 6, pp. 1584–1590, Jun. 1993.
- [168] A. C. Cocks, "Constitutive modelling of powder compaction and sintering," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 3-4, pp. 201–229, Jan. 2001.
- [169] S. C. Coleman and W. B. Beeré, "The sintering of open and closed porosity in UO₂," *Philosophical Magazine*, vol. 31, no. 6, pp. 1403–1413, Jun. 1975.
- [170] J. Ma and A. C. F. Cocks, "A Constitutive Model for the Sintering of Fine Grained Alumina," in *IUTAM Symposium on Mechanics of Granular and Porous Materials*, G. M. L. Gladwell, N. A. Fleck, and A. C. F. Cocks, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, vol. 53, pp. 129–138, DOI: 10.1007/978-94-011-5520-5_12.

- [171] T. Spusta, J. Svoboda, and K. Maca, "Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics," *Acta Materialia*, vol. 115, pp. 347–353, Aug. 2016.
- [172] W. R. Rao and I. B. Cutler, "Initial Sintering and Surface Diffusion in Al₂O₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 3, pp. 170–171, Mar. 1972.
- [173] A. Gangulee, "Structure of electroplated and vapor deposited copper films," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 9, pp. 3749–3756, Sep. 1974.
- [174] L. Lu, N. R. Tao, L. B. Wang, B. Z. Ding, and K. Lu, "Grain growth and strain release in nanocrystalline copper," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pp. 6408–6414, Jun. 2001.
- [175] S. Simões, R. Calinas, M. T. Vieira, M. F. Vieira, and P. J. Ferreira, "TEM study of grain growth in nanocrystalline copper thin films," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 14, p. 145701, Apr. 2010.
- [176] T. Fujita, Z. Horita, and T. G. Langdon, "Using grain boundary engineering to evaluate the diffusion characteristics in ultrafine-grained Al–Mg and Al–Zn alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 371, no. 1-2, pp. 241–250, Apr. 2004.
- [177] Y. Amouyal, S. Divinski, Y. Estrin, and E. Rabkin, "Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 17, pp. 5968–5979, Oct. 2007.
- [178] I. M. Ghauri, M. Z. Butt, and S. M. Raza, "Grain growth in copper and alpha-brasses," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 11, pp. 4782–4784, Nov. 1990.
- [179] J. Schmelzer, J. Möller, and V. Slezov, "Ostwald ripening in porous materials: The case of arbitrary pore size distributions," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, no. 8, pp. 1013–1022, Aug. 1995.
- [180] T. K. Gupta, "Possible Correlation Between Density and Grain Size During Sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 5, pp. 276–277, May 1972.
- [181] A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder, and C. T. Tomizuka, "Self-Diffusion in Copper," *Physical Review*, vol. 98, no. 6, pp. 1870–1870, Jun. 1955.
- [182] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, "Diffusion in Copper and Copper Alloys. Part I. Volume and Surface Diffusion," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, no. 3, pp. 643–656, Jul. 1973.
- [183] C. Ji, N. Loh, K. Khor, and S. Tor, "Sintering study of 316l stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 311, no. 1-2, pp. 74–82, Jul. 2001.

- [184] A. Simchi, A. Rota, and P. Imgrund, "An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4ph stainless steel powders for graded composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 424, no. 1-2, pp. 282–289, May 2006.
- [185] T. Do, P. Kwon, and C. S. Shin, "Process development toward full-density stainless steel parts with binder jetting printing," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 121, pp. 50–60, Oct. 2017.
- [186] T. Senda and R. C. Bradt, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 106–114, Jan. 1990.
- [187] C. Vincent, J. Silvain, J. Heintz, and N. Chandra, "Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, no. 3, pp. 499–504, Mar. 2012.
- [188] J. F. Kerrisk, "Thermal diffusivity of heterogeneous materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 267–271, 1971.
- [189] W. Pabst, T. Uhlířová, E. Gregorová, and A. Wiegmann, "Young's modulus and thermal conductivity of model materials with convex or concave pores – from analytical predictions to numerical results," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 7, pp. 2694–2707, Jul. 2018.
- [190] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and S. Muñoz, "Thermal Conductivity of Powder Aggregates and Porous Compacts," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, no. 12, pp. 4532–4538, Dec. 2012.
- [191] J.-W. Lim and M. Isshiki, "Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: Effects of grain size, impurities, and morphological defect," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 9, p. 094909, May 2006.
- [192] "Cu-Fe Binary Phase Diagram 0-5 at.% Fe: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012"," 2012. [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0907760
- [193] "Cu-Ni Binary Phase Diagram 0-100 at.% Ni: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012"," 2012. [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0903347
- [194] "Cr-Cu Binary Phase Diagram 98.3-100 at.% Cu: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012"," 2012. [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0903736

- [195] “Co-Cu Binary Phase Diagram 80-100 at.% Cu: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012",” 2012. [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0106015
- [196] A. D. LeClaire and G. Neumann, “3.2. 11 Noble metals,” in *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Springer, 1990, pp. 136–149.
- [197] C. A. Macklert, “Diffusion of Iron, Cobalt, and Nickel in Single Crystals of Pure Copper,” *Physical Review*, vol. 109, no. 6, pp. 1964–1970, Mar. 1958.
- [198] K. Hoshino, Y. Iijima, and K.-I. Hirano, “Diffusion of vanadium, chromium, and manganese in copper,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, no. 3, pp. 469–472, Mar. 1977.
- [199] “Cu-Si Binary Phase Diagram 0-16.4 at.% Si: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012",” 2012. [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0103260
- [200] C. Kamath, B. El-dasher, G. F. Gallegos, W. E. King, and A. Sisto, “Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 74, no. 1-4, pp. 65–78, Sep. 2014.
- [201] A. Saboori, A. Aversa, G. Marchese, S. Biamino, M. Lombardi, and P. Fino, “Microstructure and Mechanical Properties of AISI 316L Produced by Directed Energy Deposition-Based Additive Manufacturing: A Review,” *Applied Sciences*, vol. 10, no. 9, p. 3310, May 2020.
- [202] S. Mirzababaei and S. Pasebani, “A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel,” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 3, p. 82, Sep. 2019.
- [203] M. Rocchetti Campagnoli, M. Galati, and A. Saboori, “On the processability of copper components via powder-based additive manufacturing processes: Potentials, challenges and feasible solutions,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 72, pp. 320–337, Dec. 2021.
- [204] S. M. Azimi, D. Britz, M. Engstler, M. Fritz, and F. Mücklich, “Advanced Steel Microstructural Classification by Deep Learning Methods,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018.

A Anhang

A.1 Metallographische Schliffpräparation

Die metallographische Schliffpräparation der Cu-Proben wurde mit der Schleif- und Poliermaschine TegraPol-21 der Struers GmbH durchgeführt. Die Parameter für die Präparation sind in Tabelle A.1 dargestellt.

Tabelle A.1: Arbeitsschritte der metallographischen Schliffpräparation zur Gefügeanalyse von gesintertem Cu.

Schritt	Körnung	Zeit [Minuten]	Anpressdruck [N]	Bemerkung
Schleifen	220	5	20	Scheibe MD Piano ^a
	500	5	20	Scheibe MD Piano ^a
	1200	5	20	Scheibe MD Piano ^a
Polieren	9 μm Diamantsusp.	15	20	Scheibe MD Largo ^a
	6 μm Diamantsusp.	5	20	Scheibe MD Dac ^a
	3 μm Diamantsusp.	5	20	Scheibe MD Mol ^a
	1 μm Diamantsusp.	5	20	Scheibe MD Nap ^a
Endpolitur	0,25 μm OP-S	1	händisch	Kolloidale Si-Suspension ^a
Ätzung		4		Farbätzung nach Klemm ^b

^a von der Struers GmbH

^b 100 mL Klemm-Stammlösung + 2 g Kaliummetabisulfit

A.2 XPS-Analyse

Die XPS-Analyse zur Charakterisierung der oberflächennahen Elemente wurde an insgesamt drei Cu-Pulver durchgeführt, die sich in ihrer Lagerzeit an Luft unterscheiden.

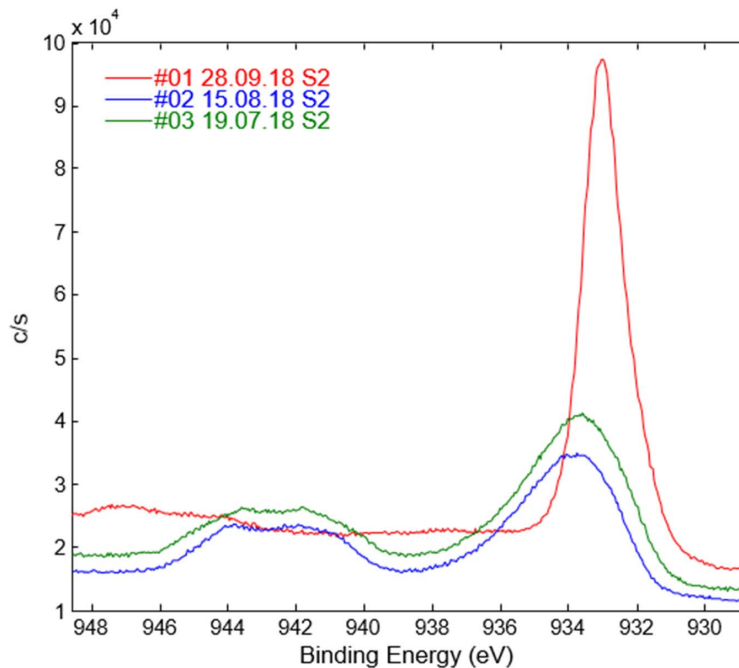


Abbildung A.1: Detailspektren der Bindungsenergien an der Oberfläche drei verschiedener Cu-Pulver, bestimmt durch XPS-Analyse.

A.3 Fehlerabschätzung

Grün- und Sinterdichte

Für die experimentelle Bestimmung der Gründichte wurden die Grünkörper geometrisch mittels eines Messschiebers vermessen und die Masse mittels einer Waage bestimmt. Aufgrund der Zerbrechlichkeit der Grünkörper wurde das Volumen im Gegensatz zu den gesinterten Proben nicht mittels Archimedes in Wasser bestimmt. Für jeden Datenpunkt der Dichte- und Porositätskurven wurden mindestens drei Proben gesintert und deren Dichten ρ gemittelt. Aus den drei Datenpunkten lässt sich mit folgender Gleichung die Standardabweichung S berechnen:

$$S(\rho) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\rho - \bar{\rho})^2} \quad (\text{A.1})$$

Für die genaue Abschätzung des Fehlers bei der geometrischen Bestimmung der Gründichte müssen die einzelnen Messungenauigkeiten der Messgrößen für eine Fehlerfortpflanzung berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung der Masse m ist ein Messfehler der Waage von $\Delta m = 0,0005$ g angegeben. Für den Messschieber gilt eine Messungenauigkeit von $\Delta r = \Delta h = 0,05$ mm, was bei der Messung des Probenradius r und der Probenhöhe h gilt. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung gilt für Bestimmung des Messfehlers der Dichte $\Delta\rho$ folgende Gleichung:

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{\partial\rho}{\partial m}\Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial r}\Delta r\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial h}\Delta h\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Bei einer typischen Probe mit $m = 11,28$ g, $r = 6,0$ mm und $h = 16,2$ mm ergibt sich bei der geometrischen Bestimmung der Dichte ein Fehler von $\Delta\rho = 0,02$ g/cm³ und damit von 0,23 % bezogen auf die theoretische Dichte von Cu.

Ist die Standardabweichung der geometrisch bestimmten Dichte der drei Proben größer als der durch Fehlerfortpflanzung bestimmte Fehler, so ist in dieser Arbeit die Standardabweichung und damit die Streuung der gemittelten Einzelproben einer Charge als Fehler angegeben.

B Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

- J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, F. Mücklich: Influence of porosity and impurities on the thermal conductivity of pressure-less sintered Cu powder green bodies, in *Conference Proceeding Euro PM2020*, online, S. 1-17, 2020
- J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, S. Majauskaite, F. Mücklich: Optimierung des Sinterprozesses von Kupfer durch qualitative und quantitative Gefügeanalyse für Anwendungen in der additiven Fertigung, *MET2020*, online, 2020
- J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, F. Mücklich: Free-sintering study of pressure-less manufactured green bodies made of fine Cu powder for electronic applications, in *Conference Proceeding Euro PM2019*, Maastricht, S. 1-7, 2019

Journal Paper

- J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, S. Majauskaite, F. Mücklich: Qualitative and quantitative microstructural analysis of Cu for sintering process optimization in additive manufacturing, *Practical Metallography*, Vol. 58, No. 1, S. 32-47, 2021
- J. Ott, A. Burghardt, D. Britz, F. Mücklich: Influence of porosity and impurities on the thermal conductivity of pressure-less sintered Cu powder green bodies, *Powder Metallurgy*, Vol. 64, No. 2, S. 85-96, 2021

Patentanmeldungen

- J. Ott, H. Wüst, A. Burghardt: Verfahren zur Herstellung von hochdichten und festen Grünkörpern durch Metallpulversuspensionen für die Additive Fertigung, Anmeldenummer: 102021213298.7, Anmeldetag: 25.11.2021
- H. Wüst, J. Ott, P. Rapp, R. Gumpinger: Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermaterial in der Additiven Fertigung, Anmeldenummer: 102021213299.5, Anmeldetag: 25.11.2021
- H. Wüst, J. Ott: Verfahren zum Multimaterialdruck in der Additiven Fertigung, Anmeldenummer: 202021213296.0, Anmeldetag: 25.11.2021
- C. Huber, J. Ott, T. Kaden, U. Kessler: Membran-Halbleiterbauelement und Verfahren zum Herstellen desselben, Anmeldenummer: 102021205315.7, Anmeldetag: 26.05.2021
- J. Ott, H. Wüst, C. Huber, J. Baringhaus: Verfahren und Vorrichtung zum Verfüllen einer Rückseitenkavität einer Halbleiteranordnung, Anmeldenummer: 102021204294.5, Anmeldetag: 29.04.2021
- J. Ott, H. Wüst, C. Huber, J. Baringhaus: Tropfenapplikator und Verfahren zum Erzeugen von Metallschmelztropfen, Anmeldenummer: 102021204295.3, Anmeldetag: 29.04.2021
- W. Pieper, M. Köhne, L. Rizzi, A. Burghardt, J. Ott, J. Oberle: Wärmeflussoptimiertes Leistungsmodul mit hoher Leistungsdichte und Robustheit, Anmeldenummer: 102020207342.2, Anmeldetag: 15.06.2020