



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**



Mikroskopische Aspekte beim feldaktivierten Sintern metallischer Systeme

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt
der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden

von
Dipl.-Ing. Johannes Trapp
geb. am 14. 12. 1984 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback
Prof. Dr.-Ing. Lutz Krüger

Eingereicht am: 09.12.2016
Tag der Verteidigung: 20.02.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Einordnung der Arbeit	1
2	Grundlagen	7
2.1	Druck- und stromunterstütztes Sintern - FAST	7
2.2	Transportmechanismen	8
2.2.1	Diffusiver Transport	8
2.2.2	Kriechen	11
2.3	Modellgeometrien zum Sinterprozess	16
2.3.1	Zwei-Teilchen Modell	17
2.3.2	Isolierte Pore	18
2.4	Ausbildung der mechanischen Kontaktfläche	19
2.5	Elektrische Eigenschaften des Pulversystems	21
2.5.1	Einzelkontakt	21
2.6	Oxidschichten	26
3	Materialien und Methoden	29
3.1	Verwendete Materialien	29
3.2	Herstellung einkristalliner Kupferpulver	29
3.3	Aufbereitung der Proben	30
3.3.1	Vorbereitung	30
3.3.2	Oxidation	30
3.3.3	Galvanische Beschichtung	30
3.4	Charakterisierung	32
3.4.1	REM-Aufnahmen der aufbereiteten Ausgangspulver	32
3.4.2	Gefüge	33
3.4.3	Härtemessung	33
3.4.4	Elektrische Eigenschaften während der Verdichtung	33
3.5	Aufbau der Modellgeometrien	36
3.5.1	Kontaktbildung - Kondensatorentladungsversuche	36
3.5.2	Kontaktwachstum - FAST	37
3.6	Metallografie	38
4	Anlagenparameter	41
4.1	Temperatursteuerung	41
4.2	Strom und Spannungswerte	42
4.3	Temperaturunterschiede in Werkzeug und Probe	43
4.4	Probenwiderstand	43
4.4.1	Ausgangszustand	43
4.4.2	Elektrischer Widerstand während des Sinterns	45
4.5	Diskussion	46
4.6	Fazit	50
5	Kontaktbildung	53
5.1	Kontaktbildung an Einzelkontakten	53
5.1.1	Entwicklung von Kontaktwiderstand und Kontaktradius	54
5.1.2	Kontakttemperatur bei einer Kondensatorentladung	57
5.1.3	Elektrostatistische und elektrodynamische Kräfte	58

5.1.4	Pinch Effekt	60
5.2	Temperaturverteilung im Teilchenkontakt	60
5.2.1	Temperaturanstieg - instationäre Lösung	61
5.2.2	Gleichgewichtstemperatur - stationäre Lösung	64
5.2.3	Temperaturausgleichszeit	65
5.3	Diskussion	65
5.3.1	Widerstand	66
5.3.2	Kontakttemperatur	69
5.4	Parameterdiskussion	70
5.4.1	Einfluss der Geometrie	70
5.4.2	Materialeinfluss	72
5.4.3	Einfluss der Oxidschicht	73
5.5	Zusammenfassung	73
6	Kontaktwachstum und Schwindung	75
6.1	Ergebnisse für Kupfer	75
6.1.1	Schwindung	75
6.1.2	Kontakthalsradius	75
6.1.3	Gefügeparameter	76
6.1.4	Anzahl der Kontakte in Pressrichtung	78
6.2	Schwindung im Zwei-Teilchen Modellsystem	78
6.2.1	Sintern unter Druck (Modell I)	81
6.2.2	Sintern durch Elektro- und Thermomigration (Modell II)	83
6.2.3	Vergleich der Diffusionsbeiträge	84
6.2.4	Verdichtungswirksamkeit von Elektro- und Thermomigration	86
6.2.5	Schwindung am Zwei-Teilchen-Modell	90
6.2.6	Vergleich mit den gemessenen Schwindungsraten	91
6.2.7	Kriechen	92
6.2.8	Vergleich von berechneter und experimentell bestimmter Schwindungsrate	95
6.2.9	Diskussion der Verdichtungsmechanismen	95
6.2.10	Schlussfolgerungen zur Verdichtung des Kupferpulvers	99
6.3	Zusammenfassung für Stahl	100
6.4	Fazit	101
7	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	105
A	Anhang	115
A.1	Endstadium	115
A.2	Wirkung des gepulsten Gleichstroms	117
A.3	Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen	121
A.4	Strom- und Leistungsanteile der Probe	122
A.5	Anpassungsfunktionen für temperaturabhängige Materialdaten	123
A.6	Technische Daten FAST HP D 5	123
A.7	Kalorimeterkurve Stahl 1.4034	123
B	Symbole und Abkürzungen	127

Einleitung und Einordnung der Arbeit

Sintern als Verfahren zur Werkstoffherstellung, ausgehend von einem pulverförmigen Material, ist seit Jahrtausenden für keramische Werkstoffe etabliert und für metallische Werkstoffe seit etwa 1900 in der industriellen Fertigung verankert. Dabei gibt es zwei grundlegende Motivationen für den Einsatz: Wenn ein Werkstoff über die alternative Fertigungsroute, ausgehend von der Schmelze, nicht, nur unter großem Aufwand oder nicht mit dem gewünschten Gefüge hergestellt werden kann. Dies ist in der genannten Reihenfolge bei Keramiken oder nicht zusammen erschmelzbaren Materialien (W-Cu, WC-Co), bei den hochschmelzenden Refraktärmetallen (W, Mo), oder zur Einstellung besonders isotroper Gefüge (Schnellarbeitsstähle) oder gezielt eingestellter Porosität (Schäume, Filter) der Fall. Andererseits kann auch der Kostenvorteil einer automatisierten, endformnahen Fertigung mit minimiertem Aufwand für die spanende Nachbearbeitung ausschlaggebend sein, so zum Beispiel bei den Sinterstahlteilen in der Automobilindustrie.

Beim freien Sintern, das heißt der Wärmebehandlung ohne Anwendung eines äußeren mechanischen Druckes, ist die erhöhte Oberflächenenergie des dispersen Systems die energetische Ursache der Verdichtung, welche bei hinreichend hohen homologen Temperaturen von $\frac{2}{3}$ bis $\frac{4}{5}$ der Solidustemperatur in technisch relevanten Zeiträumen von Minuten bis Stunden abläuft. Auch wenn die Sintertechnologie bereits länger industriell erfolgreich eingesetzt wird, schufen Pines [1] und Frenkel [2] erst in den 1940er Jahren theoretische Grundlagen für ein fundiertes Verständnis des Prozesses. Ihre Aussagen wurden später in Modellexperimenten bestätigt, wie sie zum Beispiel Kuczynski [3] durchgeführt hat. Insbesondere für ein der theoretischen Beschreibung leichter zugängliches Modellsystem aus perfekt kugelförmigen Pulvern oder Drahtwicklungen sind die ablaufenden Materialtransportmechanismen gut verstanden und in der Fachliteratur zusammengefasst [4–7]. Für beliebige Pulverformen, Größenverteilungen oder vorgepresste Sinterkörper wird die Verdichtung mittels effektiver Größen und experimentell oder numerisch ermittelter Anpassungsfaktoren beschrieben.

Mikroskopisch betrachtet stellen an gekrümmten Oberflächen veränderte Gleichgewichtskonzentrationen und daraus resultierende Konzentrationsgradienten der Leerstellen die Triebkraft der eine Verdichtung bewirkenden Leerstellen- und entgegengesetzter Atomströme dar. Gradient und Strom sind über das erste Ficksche Gesetz unter Berücksichtigung der Diffusionskonstante D , die ihrerseits exponentiell temperaturabhängig ist, miteinander verknüpft.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.1)$$

$$\text{mit } D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Daraus ist ersichtlich, dass eine Beschleunigung des Prozesses über eine Steigerung der Diffusionskonstanten mit der Temperatur oder über eine Vergrößerung des Gradienten durch größere Differenzen der Leerstellenkonzentration oder eine Verringerung der ebenfalls von der Teilchengröße abhängigen Diffusionslänge erreicht werden kann. Die erste Möglichkeit hat zum einen anlagentechnische Limitierungen, zum anderen beeinflusst eine erhöhte

Diffusionskonstante in gleicher Weise die gewünschte Verdichtung wie das unerwünschte Kornwachstum. Der zweiten Möglichkeit sind technisch und wirtschaftlich aus verschiedenen Gründen Grenzen gesetzt, da sowohl Herstellung als auch Verarbeitung der Pulver mit abnehmender Partikelgröße überproportional aufwändiger werden.

Ein Sintern bei geringerer Temperatur kann durch eine zusätzliche Triebkraft erreicht werden, die ein äußerer mechanischer Druck erzeugt. Dieser beschleunigt den Prozess über die gesamte Prozesszeit auf vielfältige Weise - sortiert nach steigendem Mindestdruck - durch die Vergrößerung des Leerstellenkonzentrationsgradienten, die Aktivierung von Kriechprozessen und die plastische Deformation der Pulverteilchen [8–11]. Die Anwendung eines Pressdruckes beim Sintern wurde mit dem uniaxialen Heißpressen (HP) und dem heißisostatischen Pressen (HIP) umgesetzt. Insbesondere für das HIP wurden von Ashby, Arzt und anderen [12–15] Verdichtungsmodelle und daraus resultierend Verdichtungsmechanismuskarten (HIP Diagrams) erstellt, die dominante Mechanismen der Verdichtung übersichtlich in Abhängigkeit von Temperatur, Druck oder Verdichtungsfortschritt darstellen.

Auch wenn eine Beschleunigung des Sintervorgangs nicht vonnöten ist, bringt die gleichzeitige Formgebung und Verdichtung Vorteile. Diese sind der Wegfall eines Schrittes zum Austreiben der bei der klassischen Prozessführung beim Pressvorgang notwendigen Presshilfsmittel oder die Verwendbarkeit nicht pressbarer, da zum Beispiel plastisch nicht verformbarer Pulverteilchen.

Schon sehr früh gab es die Idee, bei den druckunterstützten Verfahren die Erwärmung des Sinterguts im direkten Stromdurchgang mittels Freisetzung Joulescher Wärme zu realisieren [16]. Sofern das Pulver elektrisch leitfähig ist, kann die Wärme im Volumen selbst erzeugt werden, was eine dramatische Reduktion der Aufheizzeit zulässt. Der Grund dafür ist, dass die Erwärmung nun nicht mehr durch Strahlung oder Konvektion von Heizelementen auf die Oberfläche des Werkstücks und anschließend durch die, aufgrund der Porosität und der damit einhergehenden schlechten Wärmeleitfähigkeit, sehr langsame Eindiffusion der Wärme in dessen Zentrum erfolgen muss.

Dabei können zwei Verfahrensvarianten unterschieden werden: Bei der ersten wird meist ein geringer Pressdruck verwendet, sodass die im Millisekunden- bis Sekundenbereich liegenden, häufig über eine Kondensatorentladung hoher Spannung realisierten, Strompulse von teils hunderten Kiloampere effektiv vorhandene Oxidhäute zerstören [17] und die Wärme im Wesentlichen im Pulver und hier lokalisiert an den Kontaktstellen zwischen den Pulverteilchen freisetzen. Die in dieser Arbeit vorrangig untersuchten, druckunterstützten Verfahren arbeiten dagegen mit geregelten Strömen geringerer Stärke, wobei die Prozesszeit meist im Minutenbereich liegt.

Bei den ersten Versuchen zu stromunterstützten Verfahren in den 1930er Jahren wurden metallische Pressstempel und eine isolierende Matrize verwendet [18]. Um die bei kurzen Prozesszeiten auftretenden, inhomogenen Werkstoffeigenschaften zu vermeiden, kamen zusätzliche thermische Wafer, Distanzstücke geringer Wärmeleitfähigkeit zwischen Pulverpressling und Stempel, zum Einsatz [19].

Bei dem in den 1960er Jahren von Inoue entwickelten und später von Lockheed Missiles and Space eingesetzten Spark Sintering nutzte man erstmals gepulsten Gleichstrom mit einem zusätzlich unterlegten Konstantstromanteil sowie Graphitwerkzeuge, letztere wieder wegen des homogenen Stromflusses und um die Wärmeableitung vom Sinterkörper zu vermeiden. Nach Auslaufen der Spark Sintering Patente wurde Anfang der 1990er Jahre in

Japan das Spark Plasma Sintering Verfahren (SPS) entwickelt, das während des gesamten Prozesses gepulsten Gleichstrom einsetzt. Später erfolgten weitere Entwicklungen ähnlicher Systeme in den USA (Thermal Technology LLC) und Europa (mit dem Akronym FAST von der Firma FCT Systeme GmbH) wobei FAST sehr flexibel die Einstellung von Puls- und Pausenzeiten sowie deren Zusammenfassung zu Pulsblöcken erlaubt. Daneben bietet die Firma Fritsch seit 1953 mit dem direkten Heißpressen eine im industriellen Einsatz erfolgreiche Anlage mit Gleichstromdurchgang an. Für eine umfangreiche Übersicht der Verfahren sei auf ein Review über erteilte Patente zur Technologie des stromunterstützten Sinterns von Grasso [20] verwiesen.

Besonders seit den Veröffentlichungen von Tokita [21], in denen zur Erklärung der beobachteten schnellen Verdichtung Mechanismen des plasmaaktivierten Sinterns vorgeschlagen wurden, stellt sich immer wieder die Frage nach den genauen Ursachen der Vorgänge bei stromunterstützten Sinterverfahren.

Die spätestens seit der Entwicklung des FAST Systems übliche makroskopische Modellierung mittels Finite Elemente Methode (FEM) [22–26] trug wenig zu einem verbesserten Verständnis des Sinterprozesses an sich bei, da der Fokus auf einer Optimierung von Strom- und Wärmefluss lag und liegt, um makroskopische Temperaturgradienten im Werkstück und damit unerwünschte Schwankungen von Dichte, Korngröße und folglich den Eigenschaften des Werkstückes zu reduzieren. Dabei wurde die Werkzeuggestaltung optimiert und die Voraussetzungen für die Entwicklung eines Hybridsystems mit direkter Strom- und indirekter Strahlungsheizung geschaffen, das die bei großen Bauteilen mit einem Durchmesser über 200 mm vom Zentrum zum Rand des Sinterkörpers auftretenden Temperaturgradienten nahezu vollständig eliminiert.

Gleichzeitig wurden von der Arbeitsgruppe um Olevsky kontinuumsmechanische, rheologische Modelle verwendet, um die Einflüsse einer hohen Aufheizrate, von Oberflächenspannung, Power-Law Kriechen als Folge des Pressdruckes, Elektro- und Thermomigration auf den Verdichtungsprozess quantitativ zu bewerten, ohne jedoch die mikroskopischen Aspekte der Transportprozesse kritisch zu hinterfragen. Es wurde angenommen, dass sämtliche Materialtransportprozesse verdichtungswirksam zum Sinterprozess beitragen [27–30]. Auch sind die in der Simulation verwendeten Prozessparameter, zum Beispiel die Stromstärke, teils weit entfernt von den Möglichkeiten der Anlagentechnik, sicher aber von den realen Prozessbedingungen.

Umfangreiche mikroskopische Simulationen oder Modellexperimente, wie aus den Anfangszeiten der Sintertheorie, sind für das feldaktivierte Sintern bisher nicht vorhanden. Nur wenige Arbeiten zum Halswachstum von Kupferkugeln [31], von Wolframdrähten [32] sowie zum Sintern von Kupferpulver [33] vergleichen die Prozesse beim Sintern mit und ohne Stromfluss. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass beim FAST in der Aufheizphase ein schnelleres Kontaktwachstum auftreten kann.

Mangels methodischer Untersuchungen wird in der Literatur regelmäßig ein sogenannter “Spark-Plasma-Effekt“ als Begründung für die schnelle Verdichtung [34], feinkörnige [35, 36] oder besondere Gefüge [37] und verbesserte Eigenschaften [38–41] erwähnt. Dieser Effekt beinhaltet neben der Wirkung des von Tokita erwähnten Plasmas auch Elektromigration, Thermomigration und eventuell das Auftreten schmelzflüssiger oder gasförmiger Phase, hervorgerufen von Funkenentladungen im Teilchenkontakt oder aber dem Stromfluss durch die Engstelle zwischen den Pulverteilchen. Thermo- und Elektromigration wurden als Schadensmechanismen in integrierten Schaltkreisen genau wie Funken-

entladungen und Plasma als bekannte Phänomene in elektrischen Kontakten gut untersucht [21, 42–46], bisher aber nicht in die Modellvorstellungen zum Sintern eingearbeitet.

Ein großer Teil der beschriebenen Eigenschaftsverbesserungen bei mit dem feldaktivierten Sintern hergestellten Werkstoffen erklärt sich schnell, da ein Vergleich nur mit dem freien Sintern gezogen wurde und so der eigentlich offensichtliche Verfahrensvorteil ignoriert wird, der sich aus der Anwendung eines Druckes während der Verdichtung ergibt. Unbestritten ist der Vorteil des schnellen Aufheizens, wodurch neben einer Verkürzung der Prozesszeit auch die verdichtungshinderliche Oberflächendiffusion übersprungen wird, die wegen der geringen Aktivierungsenergie bereits in der Aufheizphase bei niedrigen Temperaturen abläuft.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Prozesse des Kontaktwachstums und der Verdichtung beim feldaktivierten Sintern kritisch zu analysieren und die Mechanismen in metallischen Systemen auf mikroskopischer Ebene zu verstehen. Dafür sollen beherrschbare Modelle verwendet werden, um experimentell und theoretisch die Auswirkung des Pressdrucks, möglicher Temperaturgradienten, des elektrischen Stromes sowie aus ihm und seiner Änderung resultierende Triebkräfte auf den Materialtransport zu beschreiben.

Besonders aus der Physik der elektrischen Kontakte werden dafür wesentliche Konzepte herangezogen und angepasst, um eine Beschreibung einer idealisierten und dennoch realistischen räumlichen und zeitlichen Verteilung der elektrischen und thermischen Felder auf mikroskopischer Ebene zu ermöglichen.

Die sich damit ergebenden Aufgaben sind im Folgenden zusammengefasst:

1. Die elektrischen Eigenschaften des Pulvers sollen im Verlauf der Verdichtung bei Raumtemperatur und während des Sinterns bestimmt werden. Sie ergeben sich aus der durch elastische und plastische Deformation eingestellten mikroskopischen Kontaktgeometrie sowie der Wirkung der Oxidschicht auf den Pulverteilchen und deren Zerstörung bei Deformationsvorgängen.
2. Mit Hilfe der zu ermittelnden über der Probe abfallenden elektrischen Spannung und dem daraus resultierenden Stromfluss soll anhand eines Modells für die Wärmefreisetzung im Kontakt und deren Dissipation in das Teilchenzentrum die Temperaturverteilung in den Teilchen abhängig von Materialeigenschaften, Geometrie und Stromfluss theoretisch beschrieben und über Modellexperimente bestätigt werden.
3. Die verschiedenen Beiträge zur Verdichtung des Pulversystems aufgrund von mechanischem Spannungszustand, Temperaturverteilung und Gefüge sollen quantitativ durch Anpassung bekannter Modellvorstellungen zum Sintern, Kriechen oder Heißisostatischen Pressen beurteilt werden.
4. Mögliche zusätzlich wirksame Prozesse wie Elektro- und Thermomigration sollen zunächst auf das mikroskopische Modell übertragen und anschließend ihr qualitativer und quantitativer Einfluss bestimmt werden.
5. Dabei sollen neben der offensichtlichen externen Presskraft auch die kapazitiven und induktiven Kräfte, die sich direkt am mikroskopischen Modell aus dem Verlauf der Stromlinien im Kontakt ergeben, berücksichtigt werden.

Diesen Zielen entspricht der Aufbau dieser Arbeit. So werden im Kapitel 2 zunächst die Grundlagen zum Verständnis des freien Sinterns, der Verformungsmechanismen bei hohen homologen Temperaturen sowie der Auswirkungen elektrischen Stromflusses durch

ein disperses, metallisches System dargelegt. Die Tatsache, dass im Grundlagenteil kein Abschnitt zu den für das Spark Plasma Sintern namensgebenden Funkenentladungen und dem Plasma auftaucht, stellt gewissermaßen einen Vorgriff auf die Analyse der Temperaturen im Kontaktbereich zwischen den Pulverteilchen dar: Der innerhalb der Prozessparameter realisierbare Spannungsabfall und der daraus resultierende Stromfluss sind bei den untersuchten Materialien für die genannten Mechanismen deutlich zu gering. Dies wird sowohl durch Veröffentlichungen zum Auftreten von Funkenentladungen [47] und Plasma [48] in metallischen Systemen in den ersten Millisekunden des Prozesses und/oder bei deutlich höheren Spannungen bei gleichzeitig druckloser Verfahrensführung, als auch durch die Veröffentlichung zur Abwesenheit von Plasma [49] bei realen Prozessbedingungen bestätigt. Die experimentellen Arbeiten sowie die vorangehende Aufbereitung der Materialien und deren Eigenschaften sind im Kapitel 3 dargestellt und erläutert. Das sich anschließende vierte Kapitel zeigt die Ergebnisse der Voruntersuchungen zu der über der Probe abfallenden elektrischen Spannung und des sie durchfließenden Stromes in der verwendeten FAST Sinteranlage sowie zur Zuverlässigkeit der Messdaten. Weiterhin werden die Eigenschaften des Pulversystems bei der Verdichtung bei Raumtemperatur betrachtet, die dem feldaktivierten Sintern stets vorangeht. Der Hauptteil der Ergebnisse ist in die Kapitel 5 und 6 zur Kontaktbildung sowie zum Kontaktwachstum und der Schwindung unterteilt.

Bei der Kontaktbildung wird besonderes Augenmerk auf die theoretische und experimentelle Untersuchung der Temperatur im Kontaktbereich gelegt. Anschließend werden die dort gewonnenen Feldverteilungen beim Kontaktwachstum im Zwei-Teilchen Modell in der von Lanyi [50] modifizierte Form für Pulverpresslinge (Kapitel 6) verwendet, wobei sowohl Größe als auch die Wirksamkeit denkbarer Materialtransportmechanismen bewertet werden. Die Beschleunigung des Kontaktwachstums durch den äußeren Pressdruck wird über angepasste Randbedingungen berücksichtigt. Die im Grundlagenteil beschriebenen diffusions- und versetzungsviskosen Verformungsmechanismen werden dem Modell angepasst. Als Ergebnis sind die Beiträge aller relevanten Materialtransportmechanismen quantitativ gegenübergestellt.

Die Erkenntnisse werden schließlich im Kapitel 7 zusammengefasst.

Im Anhang sind einige Abschätzungen zur Elektro- und Thermomigration im Endstadium des Sinterprozesses und zusätzliche Phänomene des gepulsten Gleichstromes, wie etwa der Skin-Effekt, genauer dargelegt. Der Anhang enthält weiterhin einige Herleitungen und genauere Angaben zu der verwendeten Anlagentechnik.

Grundlagen

Im Grundlagenteil wird zunächst die Technik des feldaktivierten Sinterns eingeführt. Anschließend werden die für die Verdichtung vom Pulver zum kompakten Material infrage kommenden Transportmechanismen erläutert und die gängigen Modelltheorien zum Sintern vorgestellt: das Zwei-Teilchen Modell und das Modell der isolierten Pore. Es folgt eine Betrachtung des Verhaltens der Pulverteilchen bei der dem Sintern vorausgehenden mechanischen Deformation. Schließlich beschäftigt sich ein wesentlicher Teil des Kapitels mit den elektrischen Eigenschaften eines Kontaktes zwischen zwei Pulverteilchen, seinem elektrischen Widerstand und den Folgen eines Spannungsabfalls am Kontakt. Zuletzt folgt ein kurzer Abschnitt über die auf den Pulverteilchen vorhandenen Oxidschichten.

2.1 Druck- und stromunterstütztes Sintern - FAST

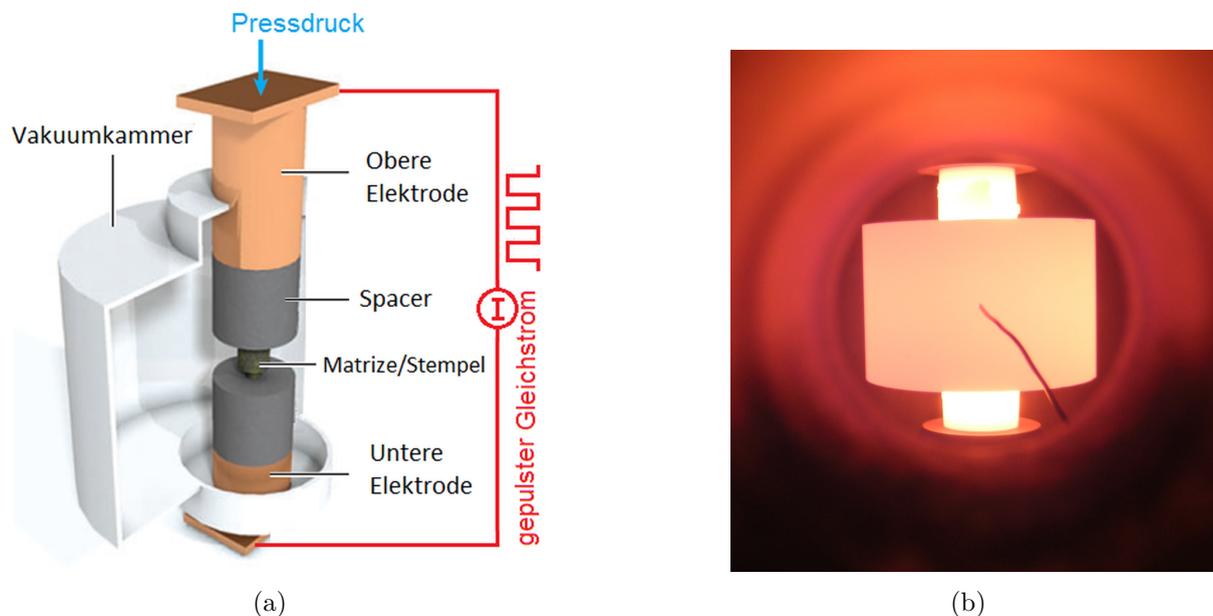


Abbildung 2.1: (a) Schematischer Aufbau einer FAST Anlage mit Prozesskammer, Elektroden und eingebautem Werkzeug nach [51]. (b) Blick in die Prozesskammer bei laufendem Betrieb mit rotglühendem Graphit-Werkzeug und Regelthermoelement in der Matrize.

Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Technologie wird das Pulver in einer Matrize unter Anwendung von uniaxialen Druck verdichtet und, bei den verwendeten leitfähigen Werkstoffen, mittels direktem Stromdurchgang aufgeheizt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus und einen Blick in die Prozesskammer im laufenden Betrieb zeigt Abbildung 2.1.

Bei den Anlagen zum feldaktivierten Sintern der Firma FCT Systeme wird der Strom über einen Transformator als gepulster Gleichstrom zu Verfügung gestellt, wobei an diesem primärseitig eine mit 2 kHz gepulste Gleichspannung anliegt, der sekundärseitig eine einzelne Windung gegenübersteht, in der sich das eingebaute Werkzeug mit der Probe befindet. Die Spannung auf der Sekundärseite ergibt sich aus der anteiligen Einschaltdauer der Primärpulse, wie in Abbildung 2.2 (a) dargestellt, wobei die prozentuale Einschaltdauer der

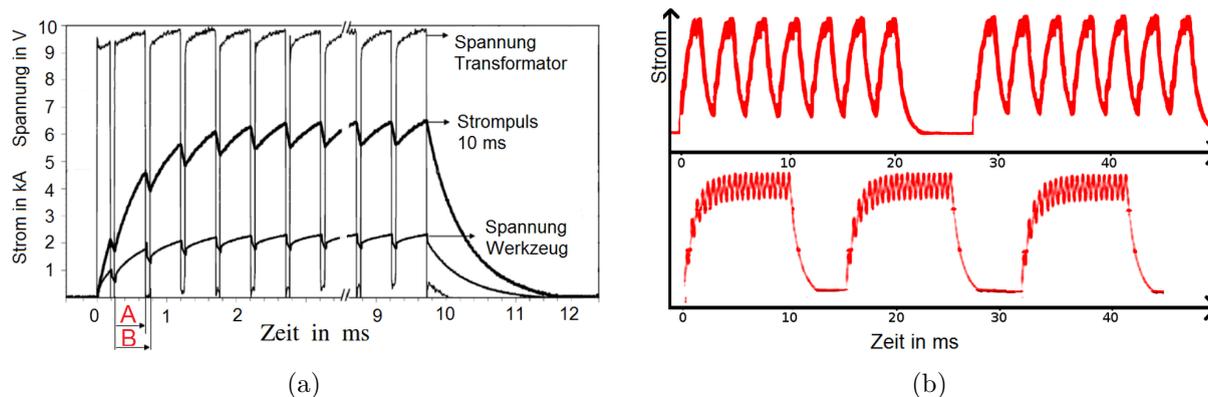


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung der Pulserzeugung. Die anteilige Einschalt-dauer der Transformatorspannung A/B skaliert die Leistungsabgabe. (b) Beispiele für ein-stellbare Pulsmuster der FCT Sinteranlage. Oben: 2 ms t_{on} , 1 ms t_{off} mit 7 Pulsblöcken und 6 ms Pause. Unten: 10 ms t_{on} und 5 ms t_{off} ; nach [23].

angegebenen Leistung entspricht. Die Erwärmung der Probe kann entweder leistungsge-steuert oder entsprechend eines vorgegebenen Temperaturprofils mittels Thermoelement oder Pyrometer geregelt erfolgen. Der gepulste Gleichstrom kann mit Pulsweiten (t_{on}) von 1 bis 255 ms erzeugt werden. Zwischen den Pulsen sind Pausen (t_{off}) zwischen 0 und 255 ms möglich. Dabei können die Puls- und Pausenzeiten zusätzlich zu Blöcken zusammengefasst werden, wie es in Abbildung 2.2 (b) dargestellt ist. Bei dem in Abbildung 2.1 gezeigten, am häufigsten verwendeten Werkzeugaufbau fließt der Strom über die meist aus Graphit bestehenden Presstempel sowie durch Probe und Matrize, wobei der Anteil des die Probe durchfließenden Stroms vom Verhältnis des momentanen elektrischen Widerstandes von Probe und Matrize festgelegt ist und im Kapitel 4 genauer betrachtet wird. Das Sinter-programm ist in mehrere Abschnitte unterteilt, beginnt aber immer mit dem Evakuieren der Prozesskammer, gefolgt vom Aufbringen der Vorkraft. Es kommt somit vor Beginn des Heizens zu einem Kaltverpressen des Pulvers und damit einer Erhöhung der Dichte durch Teilchenumlagerung, sowie, abhängig von E-Modul und Festigkeit des Materials, elastischer und plastischer Verformung der Pulverteilchen. Die Verdichtung erfolgt unter Vakuum oder Schutzgas.

2.2 Transportmechanismen

Der für die Verdichtung des Pulversystems zu einem kompakten Material notwendige Materialtransport kann über verschiedene Mechanismen realisiert werden, die sich prinzipiell in kooperative Transportmechanismen, wie das plastische Fließen und diffusiven Transport, das heißt die gerichtete Bewegung einzelner Atome, unterteilen lassen.

2.2.1 Diffusiver Transport

2.2.1.1 Grundlagen der Diffusion

Das bereits in der Einleitung genannte erste Ficksche Gesetz beschreibt, hier in vektorieller Notation, phänomenologisch den Zusammenhang zwischen dem Strom von Atomen oder

Leerstellen je Einheitsfläche und Einheitszeit J und dem Gradienten der Konzentration $grad C$:

$$J = -D grad C. \quad (2.1)$$

Dabei ist der Diffusionskoeffizient mit dem Frequenzfaktor D_0 , der Aktivierungsenergie E_A , der Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.2)$$

Ein gerichteter Materialtransport findet statt, wenn lokale Konzentrationsunterschiede auftreten und ist dem Gradienten im Versuch diesen auszugleichen entgegengesetzt. Findet der Platzwechsel der Atome über den Leerstellenmechanismus statt, tritt gleichzeitig ein dem Transport der Atome entgegengerichteter Leerstellenstrom gleicher Stärke auf. Für die Verdichtung beim Sintern ist eine Beschreibung anhand des Leerstellentransports zweckmäßig. Die Aktivierungsenergie unterscheidet sich für verschiedene Diffusionswege. Sie ist entsprechend der Bindungsenergien im Kristallgitter am größten und nimmt in der Reihenfolge der Aufzählung ab, wenn die Diffusion entlang von Versetzungen, von Kornbeziehungsweise Phasengrenzen oder über die Oberfläche erfolgt.

Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen

Um den aus lokal unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen resultierenden Materialtransport zu bestimmen, ist es notwendig, zunächst die im kristallinen Festkörper bestehende, temperaturabhängige Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen zu betrachten. Diese liegt dann vor, wenn Quellen und Senken für Leerstellen vorhanden sind und dem System die notwendige Zeit zum Einstellen des Gleichgewichts gegeben wird, wovon ab einer homologen Temperatur von $0,5 T_m$ sicher ausgegangen werden kann.

Thermodynamische Ursache der Leerstellen ist die Minimierung der freien Enthalpie im Kristall. Die dafür maßgebliche freie Bildungsenthalpie der Leerstellen setzt sich aus der Mischungsentropie sowie der Bildungsenthalpie H_f und der Bildungsentropie S_f zusammen. Mit der Anzahl der Gitterplätze N_G ist die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen entsprechend der Herleitung im Anhang gegeben durch:

$$C_{V,0} = N_G \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_f}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Einfluss von Spannungen auf die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen

Spannungen im Material rufen eine Veränderung des chemischen Potentials hervor, aus der sich nach der Gibbs-Thomson Gleichung mit dem Leerstellenvolumen Ω_V und der Normalspannung σ_n näherungsweise die veränderte Leerstellenkonzentration ergibt [4]:

$$C_{V,\sigma} = C_{V,0} \left(1 - \frac{\Omega_V}{k_B T} \sigma_n\right). \quad (2.4)$$

Leerstellenkonzentration an gekrümmten Oberflächen

An einer gekrümmten Oberfläche wirkt, abhängig von ihren Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 sowie der spezifischen freien Oberflächenenergie γ , der Laplacedruck [52]:

$$P_L = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \quad (2.5)$$

Ersetzt man in Gleichung 2.4 die Normalspannung durch den Laplacedruck, so ergibt sich die Leerstellenkonzentration direkt unterhalb einer gekrümmten Oberfläche zu:

$$C_{V,r} = C_{V,0} \left[1 - \frac{\gamma \Omega_V}{k_B T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right]. \quad (2.6)$$

2.2.1.2 Thermomigration

Phänomenologische Beschreibung

Der Begriff der Thermomigration bezeichnet den gerichteten Materialtransport aufgrund eines Temperaturgradienten. Die phänomenologische Beschreibung erfolgt, mit dem Gradienten der Temperatur analog der Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten, nach [53]:

$$J_{TD} = D_{Vol} N_G \frac{Q^*}{k_B T^2} \nabla T. \quad (2.7)$$

Die Transportwärme Q^* kann positive und negative Werte annehmen, sodass ein Materialtransport sowohl zur warmen als auch zur kalten Seite möglich ist. Bei Mehrkomponentensystemen stellt sich in einem Temperaturgefälle eine stationäre Entmischung des Mischkristalls ein, die zuerst von Ludwig und Soret an Lösungen beobachtet wurde [54, 55]. Durch diese ist die Transportwärme experimentell bestimmbar, da sich nun die Entmischung durch den Temperaturgradienten und die vom aufgebauten Konzentrationsgradienten getriebene Diffusion gegenseitig aufheben. Für den Fall eines Reinmetalls stellen Atome und Leerstellen die sich entmischenden Komponenten da. Sind im Material Quellen und Senken für die Leerstellen vorhanden, wird sich dort die der herrschenden Temperatur entsprechende Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen einstellen, sodass anstatt eines stationären Zustandes ein kontinuierlicher Leerstellenstrom auftritt.

Kinetische Theorie

Im Rahmen der kinetischen Theorien zur Thermomigration im Festkörper folgt ein Leerstellenstrom entlang eines Temperaturgradienten, da für einen Platzwechsel zwischen zwei Netzebenen normal zum Gradienten die Sprungwahrscheinlichkeit eines Atoms und die Leerstellenkonzentration auf beiden Ebenen unterschiedlich sind. Damit ergeben sich zur höheren und zur niedrigeren Temperatur unterschiedliche Diffusionsströme, aus deren Addition unter Verwendung temperaturunabhängiger Größen mit der Migrationsenthalpie der Leerstellen H_m der resultierende Strom folgt:

$$J_{TD} = N_G D_{Vol} \frac{H_f - H_m}{k_B T^2} \frac{dT}{dx} \quad (2.8)$$

Damit ist die Transportwärme $Q^* = H_f - H_m$. Diese Differenz folgt aus der höheren Sprungwahrscheinlichkeit von der wärmeren Gitterebene aus und der gleichzeitig höheren Wahrscheinlichkeit für ein Atom auf der kältere Seite, eine Leerstelle als Zielplatz anzutreffen. Andere Modellvorstellungen unterscheiden sich in der Auslegung der relevanten Größen für die Transportwärme. Wirtz [56] zerlegt dafür den Diffusionsschritt in drei Stufen: vor, während und nach dem Sprung. Er erhält damit $-H_m < Q^* < H_m$ ohne weitere Möglichkeit, Q^* zu berechnen. Wever [57] verwendet die freien Enthalpien G_f und G_m unter der Annahme, relevant sei die Temperatur an der Sattelpunktlage. Fiks [58] dagegen berechnet Q^* aus der Impulsübertragung analog der Theorie zur Elektromigration.

Die Frage, ob Elektronen entgegengesetzt dem Temperaturgradienten einen zusätzlichen Beitrag zur Transportwärme leisten müssten, wenn auch mit geringerer Intensität, ist für die Modelle von Adda, Wirtz und Wever nicht abschließend geklärt.

Letztlich erlaubt keines der atomistischen Modelle eine exakte Vorhersage des Materialtransports. Sie sind jedoch geeignet, grundsätzlich zum Verständnis des Prozesses beizutragen. Für eine quantitative Bewertung der Diffusionsströme kann, so vorhanden, auf die Transportwärme als unabhängigen Materialkennwert zurückgegriffen werden.

2.2.1.3 Elektromigration

Die Atome im metallischen Verbund treten auf zwei Arten in Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld. Direkt wirkt die Coulombkraft auf die geladenen Atomrümpfe:

$$F_{Feld} = a_s z e E = a_s z e j \rho_{el}. \quad (2.9)$$

Dabei ist a_s ein die Abschirmung einzelner Atome im Gitter berücksichtigender Faktor, z die Valenzzahl der Metallionen, e die Elementarladung und E die elektrische Feldstärke, j die Stromdichte und ρ_{el} der spezifische elektrische Widerstand des Metalls.

Daneben wechselwirken Atome und Elektronen, entsprechend eines Vorschlags von Skau-py [59], da die sich aufgrund der thermischen Schwingungen außerhalb ihrer Gleichgewichtslage befindenden Atome Streuzentren für die freien Elektronen darstellen. Die Streuung der Elektronen entspricht einer Impulsübertragung auf das Atom. Damit lässt sich nach Huntington [60] eine zusätzliche, als Elektronenwind bezeichnete Kraft definieren, für die mit der Dichte der Leitungselektronen n_e , deren mittlere freie Weglänge l_e und dem Streuquerschnitt σ_i verkürzt dargestellt gilt:

$$F_{Wind} = -n_e l_e \sigma_i e E. \quad (2.10)$$

In Metallen ist der Elektronenwind aufgrund der positiven Ladung der Rumpffionen der Coulombkraft entgegengerichtet. Vereinfacht kann die Gesamtkraft F_{EM} auf die Atome durch die experimentell zu ermittelnde effektive Ladungszahl z^* ausgedrückt werden, wobei der Einfluss des Elektronenwindes im metallischen Leiter meist dominiert [43].

$$F_{EM} = z^* e E = z^* e \rho_{el} j \quad (2.11)$$

Damit ergibt sich ein Materialtransport von Atomen nach [61]:

$$J_{EM} = \frac{CDz^*e\rho_{el}j}{k_B T}, \quad (2.12)$$

welcher neben der effektiven Kraft auf die betrachtete, diffundierende Spezies auch von deren Konzentration C sowie ihrem Diffusionskoeffizienten und damit von der Temperatur und der Art des Diffusionsweges (über das Volumen, Korngrenzen, Versetzungen oder Oberflächen) abhängig ist.

2.2.2 Kriechen

Die durch das Gleiten von Versetzungen getragene plastische Verformung kann bei niedriger homologer Temperatur, je nach Gitterstruktur des betrachteten Materials, unterhalb

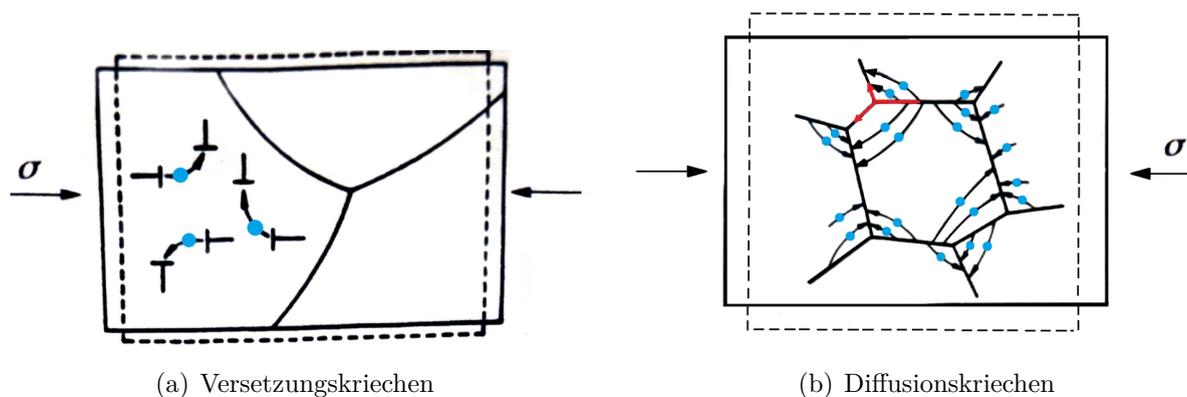


Abbildung 2.3: Leerstellenbewegung (a) beim Versetzungskriechen zwischen Versetzungen mit unterschiedlicher Orientierung zur Spannung und (b) beim Diffusionskriechen entlang der Korngrenzen (rot) oder über das Kornvolumen (schwarz); nach [6].

von etwa 30 % der absoluten Schmelztemperatur T_m , nur mit Erreichen der Fließgrenze als Schwellwert erfolgen. Sie kommt zum Erliegen, sobald die durch Kaltverfestigung erhöhte Fließgrenze die im Material wirkende Spannung überschreitet. Mit steigender Temperatur ändert sich dieser Prozess auf zwei Arten. Erstens erlaubt die thermische Aktivierung das Gleiten bei niedrigerer Spannung, da ein Teil der notwendigen mechanischen Spannung zur Versetzungsbewegung durch die thermische Energie aufgebracht wird. Die Fließgrenze sinkt also mit steigender Temperatur. Zweitens führt die ab einer homologen Temperatur von 0,4 bis 0,6 T_m in relevanter Größenordnung auftretende Diffusion nicht nur zu Erholung und Rekristallisation und damit zum Abbau der Kaltverfestigung, sondern auch zur Aktivierung weiterer Prozesse plastischer Verformung, die ohne Schwellwert und somit auch bei geringsten Spannungen ablaufen [62]. Diese als Kriechverformung zusammengefassten Mechanismen führen bei gleich bleibendem Gefüge zu einer konstanten Kriechrate. Die Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung ist allgemein nach Norton [63]:

$$\dot{\epsilon} = A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n, \quad (2.13)$$

wobei für die im folgenden dargestellten Mechanismen unterschiedliche Vorfaktoren A_0 , Aktivierungsenergien E_A und Spannungsexponenten n auftreten.

2.2.2.1 Versetzungskriechen

Das Versetzungskriechen oder versetzungsviskose Fließen bezeichnet die von Versetzungen getragene Verformung, die sich aus dem Gleiten der Versetzungen analog dem plastischen Fließen bis zum Auftreffen auf ein Hindernis (Fremdatome, Spannungsfelder anderer Versetzungen, Korn- und Phasengrenzen oder Ausscheidungen) und ihrem anschließenden, diffusionsgesteuerten Klettern über diese Hindernisse hinweg zusammensetzt. Das Klettern erfolgt so, dass die Versetzungen als Leerstellenquellen wirken, deren größere Komponente des Burgersvektors senkrecht zur Druckspannung liegt. Versetzung mit Hauptkomponente parallel zur Druckspannung sind Leerstellensenken (Abbildung 2.3 (a)). Da der Gleitvorgang zeitunabhängig abläuft, wird der Prozess insgesamt durch die Geschwindigkeit des Kletterschritts, also durch die Diffusion im Metallgitter, bestimmt.

Mit der Versetzungsdichte ρ_{Vers} , der mittleren Versetzungsgeschwindigkeit \bar{v} ¹ und dem Burgersvektor b ist die Verformungsrate:

$$\dot{\epsilon}_{VK} \approx \rho_{Vers} \bar{v} b \approx \frac{D_{Vol} \Omega \rho_{Vers}}{k_B T} \tau. \quad (2.14)$$

Mit den Klettervorgängen geht die Annihilation von Versetzungen einher, die unter der Wirkung lokaler Spannungen über Frank-Read- oder Bardeen-Herring-Quellen durch neu gebildete Versetzungen ersetzt werden. Im Gleichgewichtszustand ergibt sich mit der Konstanten α von etwa 1, der Schubspannung τ und dem Schubmodul G eine Versetzungsdichte von [66]:

$$\rho_{Vers} = \left(\frac{\tau}{\alpha G b} \right)^2. \quad (2.15)$$

Unterhalb der Rekristallisationstemperatur kann die Versetzungsdichte, resultierend aus dem Herstellungsprozess oder einer vorausgegangenen Kaltverformung, deutlich höher liegen. Bei sehr niedriger Versetzungsdichte dagegen steigt diese zunächst, bis sie den Gleichgewichtswert nach Gleichung 2.15 erreicht. In beiden Fällen geht dem stationären Kriechvorgang ein Primärkriechen voraus, wobei die Kriechrate mit der Annäherung der Versetzungsdichte an das Gleichgewicht im ersten Fall ab-, im zweiten dagegen zunimmt.

3-Power-Law Kriechen

Die Kombination der Gleichungen 2.14 und 2.15 führt mit der Konstanten A_I von etwa 1 zu:

$$\dot{\epsilon}_{3PL} = A_I \frac{D_{Vol} \Omega}{k_B T b^2 G^2} \tau^3. \quad (2.16)$$

Ein Verhalten nach Gleichung 2.16 wird jedoch nur bei einigen Legierungen (Class A alloys) beobachtet [67]. Man geht hier davon aus, dass das Gleiten der Versetzungen gehemmt und so geschwindigkeitsbestimmend ist, da es z.B. von den Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Fremdatomen (analog der Lüdersdehnung bei Metallen mit ausgeprägter Streckgrenze) verlangsamt wird.

5-Power-Law Kriechen

Typisch für reine Metalle und Class-M alloys, also solche Legierungen, die sich beim Kriechen wie unlegierte Metalle verhalten, ist dagegen ein Anstieg der Kriechrate mit der fünften Potenz (bzw. $n = 4$ bis 7) der Spannung [68].

$$\dot{\epsilon}_{5PL} \approx A_2 \frac{D_{Vol} \Omega}{k_B T b^2 G^2} \sigma^5 \quad (2.17)$$

Für die Abweichung der Spannungsabhängigkeit von der dritten Potenz vorgeschlagene Gründe beinhalten einen abgewandelten Zusammenhang zwischen Spannung und Versetzungsdichte für Mischformen der Versetzungen (Schrauben-Stufen) oder die Nichtlinearität zwischen innerer und äußerer Spannung, vor allem bei komplizierten Spannungsfeldern der Versetzungen (Jogs) [69, 70], besonders aber die Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Subkorgrenzen beziehungsweise allgemein komplexen Versetzungsnetzwerken [71, 72]. Ungeachtet einer fehlenden physikalisch korrekten Interpretation, die sich auch durch teilweise extrem hohe Werte von A_2 äußert, wird über weite Temperatur-, Druck- und Gefügebereiche ein konstanter Spannungsexponent beobachtet.

¹nach Weertmanns Herleitung [64] ist \bar{v} das Produkt aus der Klettergeschwindigkeit [65] und dem Verhältnis der beim Gleiten und Klettern zurückgelegten mittleren Wegstrecken

Low-Temperature Versetzungskriechen

Während beim Power-Law Kriechen die Aktivierungsenergie des Kriechens meist derjenigen der Volumenselbstdiffusion entspricht [73], wird bei niedriger Temperatur ($< 0,6$ bis $0,7 T_m$) und hoher Spannung auch eine geringere Aktivierungsenergie bestimmt [74, 75]. Dafür wird die Diffusion entlang der Versetzungskerne als Ursache angenommen, da dieses Modell gut mit der niedrigen Temperatur und der dann, im Vergleich mit anderen Mechanismen, schnelleren Versetzungsdiffusion sowie der mit der Spannung wachsenden Versetzungsdichte übereinstimmt. In der Gleichungen 2.17 muss in diesem Fall D_{Vol} mit D_{Vers} ersetzt sowie mit der Dichte und dem Querschnitt der Versetzungen ($\rho_{Vers} \delta_{Vers}$) multipliziert werden. Der Spannungsexponent steigt dabei wegen der Spannungsabhängigkeit der Versetzungsdichte um 2.

2.2.2.2 Diffusionskriechen

Beim Diffusionskriechen, auch als diffusionsviskoses Fließen bezeichnet, führt ausschließlich diffusiver Materialtransport zu einer Verdichtung. Die Ursachen dafür sind die Wirkung von Korngrenzen als Quellen und Senken für Leerstellen und die Spannungsabhängigkeit der Leerstellengleichgewichtskonzentration. An Korngrenzen, auf die normal eine Druckspannung wirkt, sinkt die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen. An solchen unter Zugspannung ist sie erhöht. Die Folge ist ein Leerstellengradient und ein daraus resultierender Leerstellenstrom wie in Abbildung 2.3 (b) dargestellt, direkt über die Korngrenzen selbst (Coble Mechanismus [76]) oder über das Kornvolumen (Nabarro-Herring Mechanismus [77, 78]), wobei der Leerstellengradient von der Konzentrationsänderung und damit von der Spannung (Vergleich Gleichung 2.4) sowie der für die Diffusion maßgeblichen Entfernung und damit der mittleren Korngröße abhängig ist.

Die Verformungsraten für beide Diffusionswege sind mit der mittleren Linearkorngröße \bar{L}_G , der Breite der Korngrenze ($\delta_{KG} \approx 2b$) und den Konstanten A_3 und A_4 von 41 bzw. 132 [79] gegeben durch [79]:

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A_3 \frac{D_{Vol} \Omega \sigma}{k_B T} \frac{1}{\bar{L}_G^2} \quad (2.18)$$

und

$$\dot{\epsilon}_C = A_4 \frac{\delta_{KG} D_{KG} \Omega \sigma}{k_B T} \frac{1}{\bar{L}_G^3}. \quad (2.19)$$

Da die Kriechgeschwindigkeit proportional zur Spannung ist, spricht man auch von newtonschem Fließen. Diffusionskriechen muss aus geometrischen Gründen immer mit Korngrenzengleiten einhergehen [79].

2.2.2.3 Korngrenzengleiten

Als Korngrenzengleiten wird das spannungsinduzierte Abgleiten von Kristalliten entlang der Korngrenzen bezeichnet. Phänomenologisch beschrieben wird die daraus resultierende Kriechgeschwindigkeit mit der Korngrenzenviskosität η_{KG} mittels:

$$\dot{\epsilon}_{GBS} = A_5 \frac{\delta_{KG}}{\eta_{KG} \bar{L}_G} \sigma^n. \quad (2.20)$$

Die Viskosität der Korngrenze hängt unter anderem von der Fehlorientierung der benachbarten Körner und vorhandenen Hindernissen wie Dispersoiden [79], aber auch vom

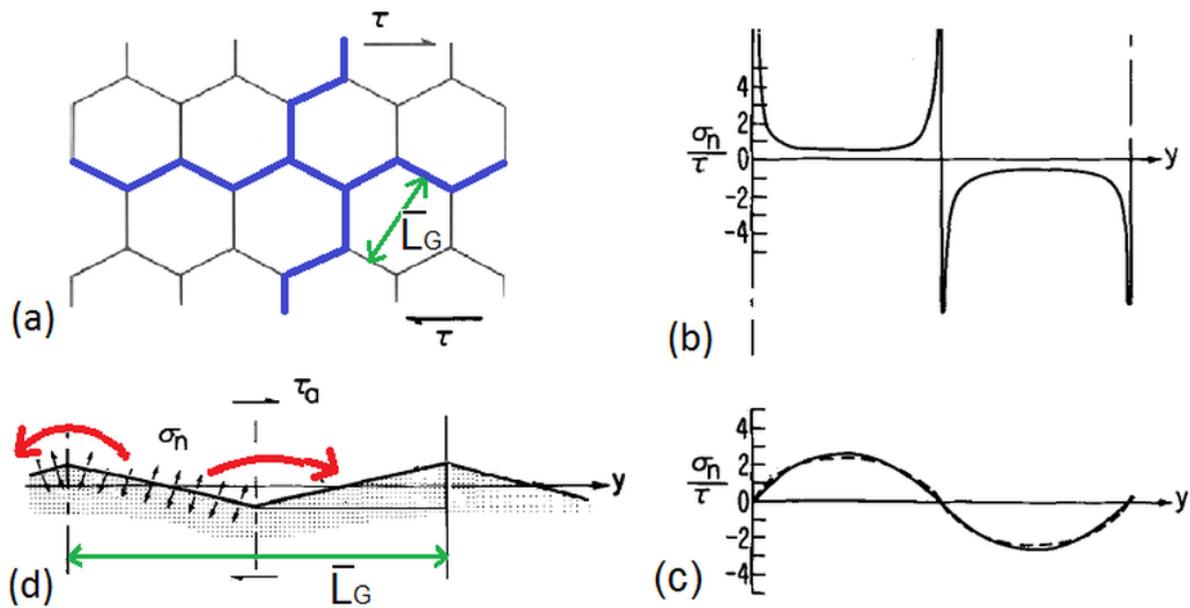


Abbildung 2.4: (a) Darstellung des unter Schubspannung stehenden Gefüges beim Korngrenzengleiten mit der Spannungsverteilung entlang einer Korngrenze bei (b) elastischer bzw. (c) diffusiver Akkommodation. (d) Leerstellentransport (Pfeile) aufgrund der resultierenden Normalspannungen σ_n ; nach Raj und Ashby [79].

Diffusionskoeffizienten ab, der meist dem der Korngrendiffusion entspricht [80]. Der Spannungsexponent n liegt zwischen 2 und 3 und entspricht dem Wert bei superplastischer Verformung [81], die bei Korngrößen bis etwa $10\ \mu\text{m}$ und Verformungsraten von 10^{-3} bis $10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ beobachtet wird, wobei weder Kornwachstum noch Rekristallisation auftreten [82].

Das Korngrenzengleiten ist so nicht nur ein notwendiger Akkommodationsmechanismus des Diffusionskriechens, es erfordert auch selbst Akkommodationsmechanismen der Kristallite, um deren Zusammenhalt zu gewährleisten.

Diese geometrischen Anpassung kann das gesamte Kornvolumen und bei realen, nicht ideal glatten Korngrenzen auch das die Korngrenze unmittelbar umgebende Volumen betreffen. In beiden Fällen kommt es zunächst zu einer elastische Verzerrung der Korngrenzenumgebung. Diese führt bereits bei wenigen Angström zu hohen Verzerrungsspannungen an den Unstetigkeitsstellen (Abbildung 2.4 (b)), welche die lokalen Schubspannungen kompensieren. Ein weiteres Gleiten erfolgt nur bei geometrischer Anpassung, die über Versetzungsbewegungen oder Diffusion erfolgen kann. In einem Gefüge, wie in Abbildung 2.4 (a) dargestellt entspricht die Welligkeit der Korngrenzen der Korngröße. Bei diffusionskontrolliertem Kriechen wird der Gleitvorgang vollständig vom Akkommodationsprozess bestimmt und das Korngrenzengleiten leistet keinen gesonderten Beitrag zur Verformung [79,83]. Finite Elemente Simulationen einer gleichmäßig wabenförmigen Kornstruktur analog zu Abbildung 2.4 (a) ergaben, unter Annahme mikroskopisch ideal glatter Korngrenzen ohne Hindernisse, einen auf inhomogener Spannungsverteilung im Korn und dem nichtlinear spannungsabhängigen Versetzungskriechen als Akkommodationsmechanismus beruhenden relativen Kriechbeitrag des Korngrenzengleitens von etwa 15 bis maximal 50 % der Gesamtverformung, der mit steigender Schergeschwindigkeit, das heißt mit steigender Spannung, und Viskosität der Korngrenze fällt [84].

Andererseits ist es vorstellbar, dass eine Verschiebung ganzer Körner zueinander auf-

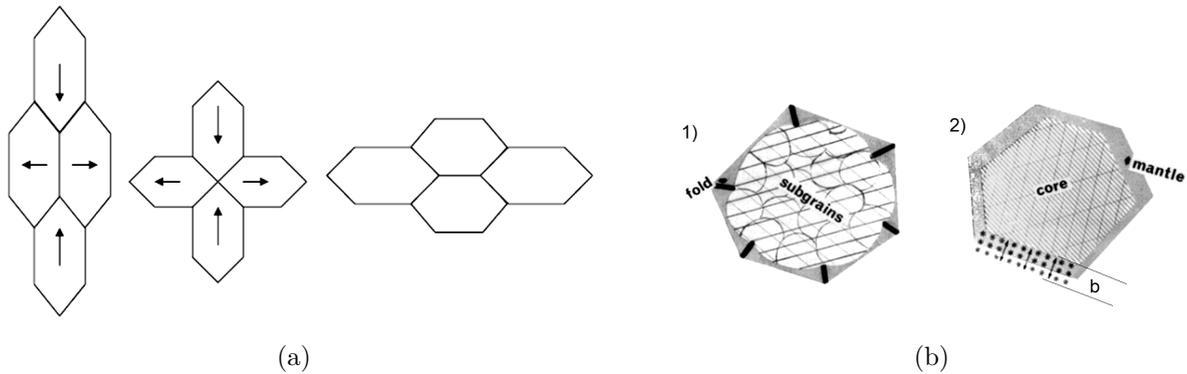


Abbildung 2.5: Modelle von (a) Ashby-Verall [85] und (b) Gifkins [86], die beide eine höhere Verformungsrate bei geringerem Materialtransport erlauben, indem Kristallite vertauscht werden und die Deformation nicht im gesamten Kornvolumen verläuft. Gifkins Modell sieht 1) die Anpassung durch Faltungen an Korngrenzentripeln, 2) die Bewegung von Versetzungen und Leerstellen in den Korngrenzen oder deren unmittelbarer Umgebung (Mantle mit der Breite b) oder eine Power-Law Kriechverformung im Korninneren (Core) als mögliche Akkommodationsmechanismen des Korngrenzengleitens vor.

tritt, wie es unter anderem im Modell von Ashby und Verall [85] (Abbildung 2.5 (a)) vorgeschlagen wird. Während der Mechanismus von Ashby-Verall zwar die beobachtete Vergrößerung der Anzahl der Kristallite in Richtung einer Zugspannung erklärt, wird eine experimentell nicht beobachtete lineare Spannungsabhängigkeit vorhergesagt. Die Idee, dass nicht das gesamte Kornvolumen zur Akkommodation beitragen muss, wird im Core-Mantle Modell von Gifkins [86, 87] (Abbildung 2.5 (b)) weiter ausgearbeitet. Während bei sonst konstanten Bedingungen bei großen Körnern das Kerngebiet die Deformation bestimmt, gewinnt der Mantelbereich mit sinkender Korngröße an Einfluss und dominiert schließlich die Verformung. Im Mantel werden Faltungen an den Tripelpunkten, Versetzungskriechen in der und um die Korngrenze sowie Diffusionskriechen als Akkommodationsmechanismen des Korngrenzengleitens betrachtet, wobei die beiden letzteren als geschwindigkeitsbestimmende Mechanismen wirken. Je günstiger Spannung und Temperatur für das Korngrenzengleiten sind, desto kleiner wird der Mantelbereich, wobei als untere Grenze die Korngrenzenbreite erreicht werden kann und das Modell in das Coble-Kriechen übergeht [88].

2.3 Modellgeometrien zum Sinterprozess

Beim freien Sintern findet die Verdichtung, neben möglicher anfänglich auftretender Teilchenumlagerung, über Volumen- und Korngrenzendiffusion statt. Bei den Modellvorstellungen zum Sintern, dem Zwei-Teilchen Modell im Anfangs- und dem Modell der isolierten Pore im Endstadium, wirken die konkav gekrümmten Oberflächen, der Sinterhals mit ρ_H sowie die Pore mit R_P als Quellen für Leerstellen. Die daraus resultierenden Konzentrationsgradienten treiben den Diffusionsstrom, der zu einer Geometrieänderung und, im Anfangsstadium nur bei bestimmten Transportwegen, zu einer Verdichtung des gesamten Pulversystems führt. Die Sinterverdichtung ist damit letztlich eine Folge der größeren Oberfläche der Pulverteilchen verglichen mit dem kompakten Material.

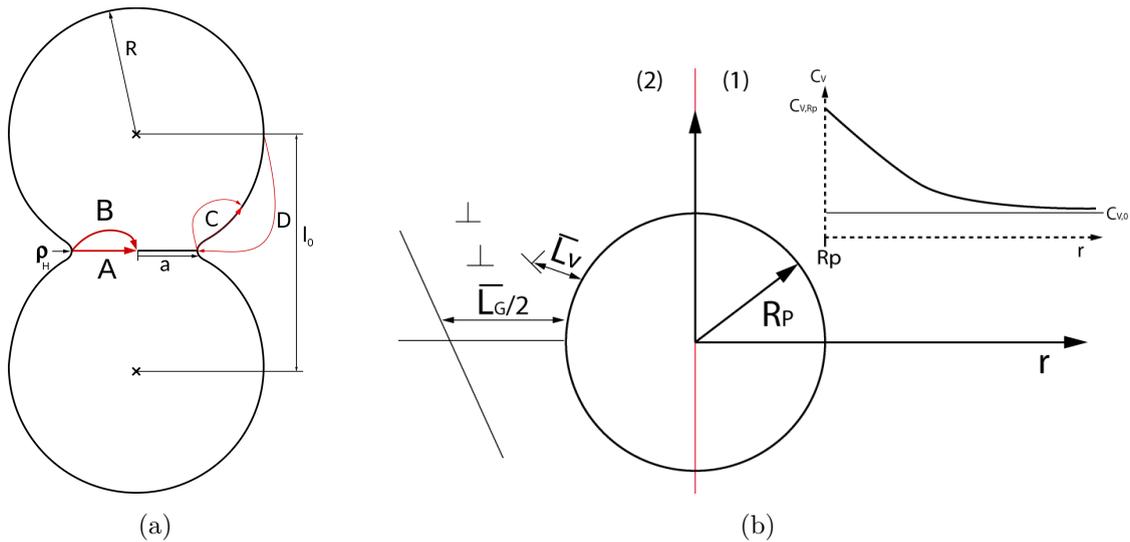


Abbildung 2.6: (a) Geometrie des Zwei-Teilchen Modells mit dem Teilchenradius R , dem Kontaktradius a und dem Krümmungsradius des Halses ρ_H . (b) Darstellung einer Pore mit Porenradius R_P und dem Konzentrationsgradienten über dem Ortsvektor r für das Modell der isolierten Pore (1) sowie möglicher Leerstellensenken in unmittelbarer Umgebung der Pore (2).

2.3.1 Zwei-Teilchen Modell

Im Zwei-Teilchen Modell, wie in Abbildung 2.6 (a) dargestellt, befinden sich zwei einkristalline Kugeln im Kontakt, der durch eine Kontaktkorngränze gekennzeichnet ist. Die Verdichtung erfolgt durch die Annäherung der Teilchenzentren. Für die Übertragung auf das Gesamtvolumen des Sinterkörpers gilt die Annahme, dass diese bei allen sich berührenden Pulverteilchen und damit in alle Raumrichtungen gleich stattfindet. Eine Annäherung der Teilchenzentren tritt immer dann auf, wenn Atome aus der Kontaktkorngränze entfernt und an der Oberfläche der Teilchen angelagert werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Vernichtung von Leerstellen an der Kontaktkorngränze und für die mit A und B bezeichneten Wege der Leerstellen von der Sinterhalsoberfläche kommend über die Kontaktkorngränze selbst oder das sie umgebende Volumen der Fall. Weitere Transportwege der Leerstellen zu der konvex gekrümmten Kugeloberfläche, sowohl über die Teilchenoberfläche als auch das angrenzende Volumen (C) sowie das Verdampfen und Kondensieren von Material (D) führen zwar zu einem Wachstum des Teilchenkontakthalses a , nicht aber zu einer Schwindung des Sinterkörpers.

Die Leerstellenkonzentration am Sinterhals folgt nach Gleichung 2.6 mit den beiden Hauptkrümmungsradien $r_1 = a$ und $r_2 = -\rho_H$:

$$C_{V,H} = C_{V,0} \left[1 - \frac{\gamma \Omega_V}{k_B T} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\rho_H} \right) \right]. \quad (2.21)$$

Damit entspricht für (A) und (B) der Konzentrationsgradient etwa $C_{V,H}/a$. Da die Zahl der in der Kontaktkorngränze vernichteten Leerstellen der Zahl der durch die Halsoberfläche austretenden Atome entsprechen muss, kann mit dem berechneten Diffusionsstrom und Annahmen über den Zusammenhang von Teilchen-, Kontakt- und Halsradius sowie Halsoberfläche A_H und Halsvolumen V_H sowohl die lineare Schwindung als auch das zeitabhängige Halswachstum berechnet werden.

Nähern sich die Teilchenzentren bei der Verdichtung um Δl an, folgen die geometrischen

Tabelle 2.1: Parameter der Gleichungen 2.25 und 2.26 [4]

Mechanismus	A_6	n	m	D
Volumendiffusion	16	4	3	D_{Vol}
Korngrenzendiffusion	$48/\pi$	6	4	$\delta_{KG}D_{KG}$
Viskoses Fließen	$3/2 b^{-2}$	2	1	D_{Vol}

Zusammenhänge [89]:

$$\rho_H \approx \Delta l \approx \frac{a^2}{2R} \quad (2.22)$$

$$A_H \approx \frac{\pi a^3}{R} \quad (2.23)$$

$$V_H \approx \frac{\pi a^4}{4R}. \quad (2.24)$$

Damit gilt für das Halswachstum:

$$\left(\frac{a}{R}\right)^n = A_6 \frac{\gamma\Omega}{k_B T} D R^{-m} t \quad (2.25)$$

und für die lineare Schwindung:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{n/2} = A_6 \frac{\gamma\Omega}{k_B T} D R^{-m} t \quad (2.26)$$

mit den in Tabelle 2.1 angegebenen Werten für A_6 sowie D , n und m . Bei viskosen Materialien wie Glas kann Halswachstum und Schwindung auch über ein viskoses Fließen mit dem Laplacedruck als treibender Spannung erfolgen.

Bei Verwendung von Pulverpresslingen ist die der Schwindungsgleichung zugrundeliegende Anfangsbedingung $\Delta l/l_0 = 0$ (aus $l_0 = 2R$ und folglich $a_0 = 0$) nicht mehr gültig und muss durch den bereits vorhandenen Kontakt mit verringertem Anfangsabstand ersetzt werden. Die nunmehr nur noch numerisch lösbare Sintergleichung führt nach Lanyi [50] zu veränderten Exponenten.

Der fortschreitende Sinterprozess führt, über ein durch ein Netzwerk zylindrischer Porenkanäle gekennzeichnetes Zwischenstadium, schließlich zum Modell der isolierten Pore.

2.3.2 Isolierte Pore

Das in Abbildung 2.6 (b) dargestellte Modell der isolierten Pore beschreibt für das Endstadium des Sinterprozesses die Emission von Leerstellen von der Pore in das einkristalline Metallgitter. Die Porenoberfläche wirkt als Leerstellenquelle mit dem Porenradius als konkavem Krümmungsradius. In der Idealvorstellung diffundieren die Leerstellen in ein unendlich ausgedehntes, perfektes Kristallgitter. Mit Polarkoordinaten vereinfacht sich die zweite Ficksche Gleichung 2.3.2 unter der Annahme isotroper Schwindung zu einem eindimensionalen Problem. Nach Einstellung des stationären Zustands gilt:

$$\frac{dC}{dt} = 0 = D\Delta C(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Damit lässt sich der Verlauf der Leerstellenkonzentration als Funktion des Ortsvektors bestimmen. Die Ableitung $grad C_V|_{r=R_P}$ ergibt den Konzentrationsgradienten der Leerstellen als Triebkraft für den Leerstellenstrom und in entgegengesetzter Richtung wieder den Strom der Atome, welche die Pore auffüllen. Da die Konzentration der Leerstellen am Porenrand mit abnehmendem Porenradius weiter anwächst (Gleichung 2.6 mit $r_1 = r_2 = R_P$), beschleunigt sich der Ausheilvorgang bis zum vollständigen Verschwinden der Pore. Der Porenradius schrumpft in diesem Modell mit [4]:

$$R^3 = R_P^3 - \frac{6\gamma\Omega D_{Vol}}{k_B T} t. \quad (2.28)$$

Einfluss von Leerstellenenken

Der Realkristall enthält eine Vielzahl an Leerstellenquellen und -senken. Liegt die Pore direkt auf einer Korngrenze, so muss für die Diffusion statt des Gitterdiffusionskoeffizienten die Breite und der Diffusionskoeffizient der Korngrenze berücksichtigt werden. Andererseits verändert das Vorhandensein von Korngrenzen oder einer Oberfläche in der Nachbarschaft der Pore die Randbedingung des Leerstellengleichgewichts im Unendlichen zum Leerstellengleichgewicht im Abstand Pore-Grenzfläche. Die Wirkung von Versetzungen in der Porenumgebung kann durch eine zusätzliche Divergenz im Leerstellenstrom berücksichtigt werden. Diese entspricht mit der mittleren Lebensdauer einer Leerstelle τ_V aus deren Diffusionsgeschwindigkeit und der mittleren Diffusionsstrecke zu einer Leerstellenenke [90]:

$$div J = \frac{C_{V,0} - C_V}{\tau_V}. \quad (2.29)$$

2.4 Ausbildung der mechanischen Kontaktfläche

Noch bevor es bei erhöhter Temperatur zu einem Kontaktwachstum als Folge des diffusiven Materialtransports, viskosen oder plastischen Fließens kommt, bilden sich zwischen den nicht konformen Oberflächen Berührungsflächen aus. Diese wachsen aus den, bei vernachlässigbar geringen Kräften idealisiert angenommenen Punktkontakten, mit zunehmender Spannung durch elastische und, sobald die Fließgrenze des Materials erreicht ist, durch plastische Deformation. Die Berührungsflächen sind durch den Kontaktradius a gekennzeichnet. Beim uniaxialen Pressen kann zwischen den beiden Extremfällen eines Pulverkontaktes in Pressrichtung und senkrecht dazu unterschieden werden. Da die Druckspannung in Pressrichtung am größten ist, werden im Folgenden nur die Kontakte in Pressrichtung betrachtet.

Elastische Deformation

Nach der Herleitung von Hertz [91] ist der Radius der Berührungsfläche zwischen zwei Kugeln mit der Kraft auf die Kontaktpartner F , dem Kugelradius R , dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktionszahl ν :

$$a_{el} = \sqrt[3]{\frac{3FR}{4E}(1 - \nu^2)}. \quad (2.30)$$

Die Verläufe der verschiedenen Komponenten des Spannungstensors sind in Abbildung 2.7 dargestellt. In der Kontaktebene beträgt die maximale Normalspannung $\sigma_n = 3/2$ der mittleren Spannung $\bar{\sigma} = F/\pi a^2$. Entlang der z-Achse nimmt sie rasch bis zu einer Tiefe von $3a$ um eine Größenordnung ab.

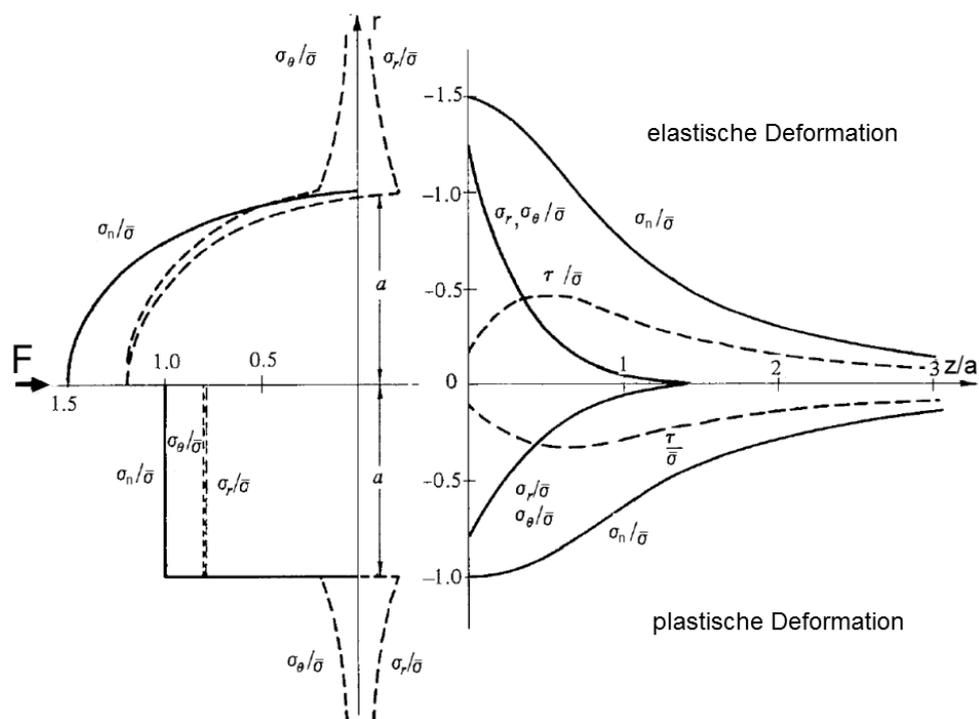


Abbildung 2.7: Spannungsverteilung entlang z und r bei plastischer und elastischer Deformation des Kontaktbereichs zwischen zwei Kugeln nach Johnson [92].

Beginn des plastischen Fließens - elastoplastische Deformation

Erreicht die maximale Schubspannung die Fließgrenze, beginnt plastisches Fließen, wobei zunächst der elastische als auch der plastische Anteil der Verformung berücksichtigt werden müssen, solange die plastisch verformte Zone noch von einem elastischen Deformationsbereich umschlossen ist. Verschiedene Modelle verwenden unterschiedliche Vergleichsspannungsannahmen (von Mises, Tresca, reduzierte Vergleichsspannung) und verschiedene Interpolationen zwischen elastischem und plastischem Bereich [92]. Die Ergebnisse sind ähnlich, sodass nach der Methode der reduzierten Vergleichsspannung der Fließbeginn bei 0,94 der Fließgrenze σ_y und eine anschließende lineare Interpolation zwischen elastischem und plastischem Kontaktradius bis zum Dreifachen der Fließgrenze verwendet wird.

Plastische Deformation

Bei hinreichend großen Kräften kann die elastische Deformation vernachlässigt werden und der Kontaktradius ergibt sich mit der Härte des Werkstoffes H zu [46]:

$$a_{pl} = \sqrt{\frac{F}{\pi H}}. \quad (2.31)$$

Aufgrund der mit der plastischen Deformation einhergehenden Kaltverfestigung steigt die Festigkeit des verformten Materials. Das Spannungsfeld im Kontakt sorgt dafür, dass dann weiter entfernte, nicht verfestigte Gebiete am Deformationsvorgang teilnehmen, sodass eine Festigkeit über dem Dreifachen der Fließgrenze nicht erreicht wird und damit näherungsweise $H = 3\sigma_y$ gilt. Die Zone erhöhter Spannung um den Kontaktbereich reicht, wie bei der elastischen Deformation, in eine Tiefe von ein bis drei Halsradien in die Kontaktpartner hinein.

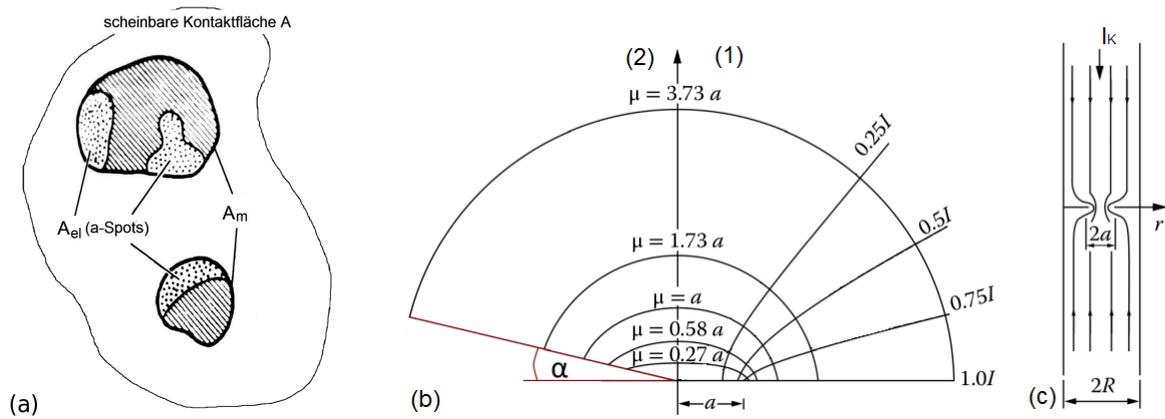


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung von scheinbarer A , mechanischer A_m und elektrischer Kontaktfläche A_{el} . (b) Verlauf der Strompfade und Äquipotentialflächen für einen elektrischen Kontakt mit Radius a im unendlichen Material ohne (1) und mit (2) Öffnungswinkel zwischen den Kontaktpartnern. Zwischen den ellipsoiden Äquipotentialflächen liegt jeweils $1/6$ des Engwiderstandes, zwischen den Hyperbeln fließt $1/4$ des Kontaktstromes. (c) Schematische Darstellung des Kontaktes in einem begrenzten Leiter mit Radius R .

2.5 Elektrische Eigenschaften des Pulversystems

Die Beschreibung der elektrischen Kontaktverhältnisse zwischen den Pulverteilchen orientiert sich anfangs an den Standardwerken zu diesem Thema, Ragnar Holms „Electric Contacts: Theory and Application“ [46] und den „Electrical Contacts: Principles and Applications“ [93], herausgegeben von Paul Slade.

Der elektrische Widerstand einer kompakten Probe ist vom spezifischen Widerstand des Materials ρ_{el} und den geometrischen Abmessungen, Länge l und der Querschnittsfläche A , bestimmt:

$$R = \rho_{el} \frac{l}{A}. \quad (2.32)$$

Befindet sich innerhalb des Systems ein elektrischer Kontakt - zwei sich berührende elektrische Leiter, Kontaktpartner genannt - so wird über diesem Kontakt ein höherer Widerstand gemessen, als durch Gleichung 2.32 vorhergesagt. Die Differenz aus gemessenem und berechnetem elektrischen Widerstand wird, unabhängig von der Natur ihres Ursprungs, als Kontaktwiderstand bezeichnet.

2.5.1 Einzelkontakt

Werden zwei ebene, atomar glatte metallische Oberflächen in Kontakt gebracht, entspricht der zusätzliche elektrische Widerstand aufgrund der unterschiedlich orientierten Kristallstrukturen dem einer Korngrenze und hat nach Holm [94] je Quadratmeter Kontaktfläche die Größenordnung von 10^{-8} Meter ρ_{el} .

Da reale Kontaktflächen nicht atomar glatt sind, ist die mechanische Berührungsfläche A_m (siehe Abbildung 2.8 (a)) durch einzelne Kontaktstellen gekennzeichnet, deren Fläche und Anzahl mit steigendem Druck zunehmen. Daraus folgend wird der zunächst angenommene Kontakt als scheinbare Kontaktfläche bezeichnet. Der tatsächliche elektrische Kontakt ist bei sauberen metallischen Oberflächen mit dem mechanischen Kontakt identisch oder, bei

Vorhandensein isolierender Oberflächenschichten, erneut kleiner (a-spots). Für das Sintermodell wird ein Kontakt zwischen zwei sphärischen Pulverteilchen angenommen, dessen Gesamtwiderstand sich aus zwei Komponenten, dem Enge- und dem Filmwiderstand, zusammensetzt. Scheinbare und mechanische Kontaktfläche sind in diesem Fall identisch, da die Berührungsfläche durch Deformation von einem Punktkontakt aus entsteht.

Engewiderstand

Der Engewiderstand entsteht durch die reduzierte Querschnittfläche des Kontaktes und hängt vom spezifischen Widerstand des Materials und umgekehrt proportional vom Kontaktradius a ab:

$$R_E = \frac{\rho_{el}}{2a}. \quad (2.33)$$

Dabei muss für den Fall unterschiedlicher Kontaktmaterialien A und B der Mittelwert der spezifischen Widerstände $(\rho_{el,A} + \rho_{el,B})/2$ verwendet werden. Die Abhängigkeit $1/a$ statt $1/a^2$ ergibt sich daraus, dass der Engewiderstand wie ein zusätzlich in Reihe geschalteter Leiter geringeren Durchmessers aufgefasst werden kann, wobei die effektive Länge dieses dünneren Leiters ebenfalls mit dem Kontaktradius skaliert.

Fließt ein elektrischer Strom entlang der in Abbildung 2.8 (b) gezeigten Strompfade durch den Kontakt, können die Äquipotenzialflächen in einem zylindrischen Koordinatensystem durch die Ellipsoide

$$\frac{r^2}{a^2 + \mu^2} + \frac{z^2}{\mu^2} = 1 \quad (2.34)$$

beschrieben werden. Eine Integration über den Parameter μ erlaubt die Berechnung des Widerstandsanteils zwischen zwei Flächen und damit die Darstellung der Lage des Engewiderstandes.

$$R_\mu = \frac{\rho_{el}}{2\pi} \int_{\mu_0}^{\mu_1} \frac{d\mu}{a^2 + \mu^2} = \frac{\rho}{2\pi a} \tanh^{-1} \left(\frac{\mu}{a} \right) \quad (2.35)$$

Die Hälfte des Engewiderstandes liegt in einem Kreis mit dem Radius a um den Kontaktmittelpunkt.

Sind, wie im Zwei-Teilchen Modell, die Kontaktpartner nicht wesentlich größer als der Kontakt selbst, muss der Engewiderstand um die Funktion 2.36 erweitert werden [95, 96].

$$f(a/R) = 1 - 1,41518 \left(\frac{a}{R} \right) + 0,06322 \left(\frac{a}{R} \right)^2 + 0,15261 \left(\frac{a}{R} \right)^3 + 0,199998 \left(\frac{a}{R} \right)^4 \quad (2.36)$$

Der Öffnungswinkel α der Teilchen um den Kontakt verändert den Kontaktwiderstand nach Sano [97] weiterhin um die Funktion 2.37.

$$f(\alpha) = \tan \left(\frac{\pi + 2\alpha}{4} \right) = \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\pi\alpha}{360^\circ} \right) \quad (2.37)$$

Der Einfluss der beiden Funktionen $f(a/R)$ und $f(\alpha)$ ist in Abbildung 2.9 (a und b) grafisch dargestellt. Der Engewiderstand sinkt, wenn der Kontaktradius a gegenüber dem Radius R des Leiters nicht mehr vernachlässigbar ist.

Die Stromdichte in der Kontaktebene ist, wie in Abbildung 2.10 (a) dargestellt, nicht konstant, sondern entspricht mit dem Faktor m von etwa 1, solange $a/R < 0,5$ ist:

$$j(r) = \frac{mI_K}{2\pi a^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2}}. \quad (2.38)$$

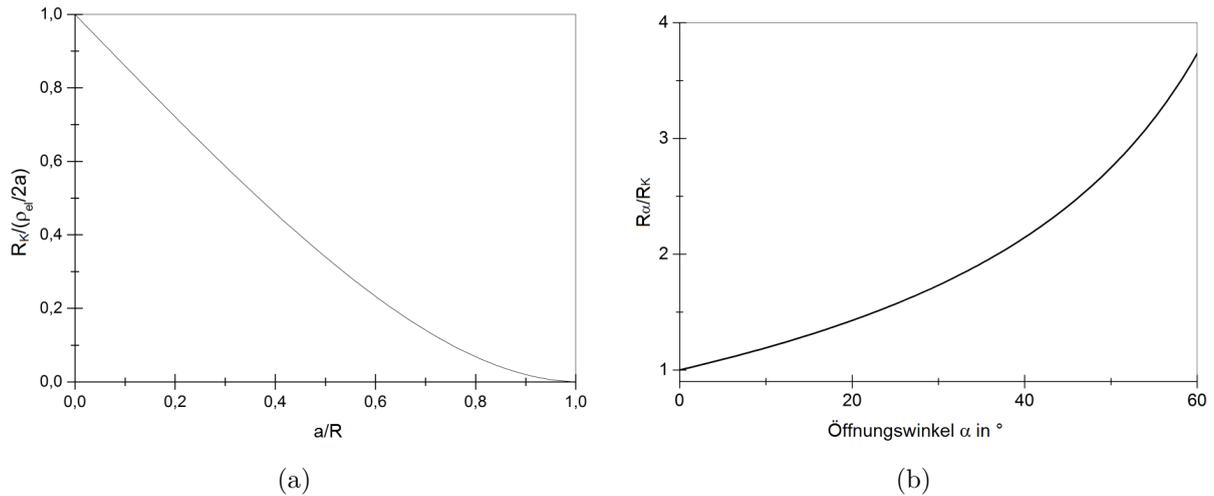


Abbildung 2.9: (a) Änderung des Engewiderstandes, wenn der Kontakt nicht im unendlichen Material, sondern einem Leiter mit Radius R liegt [95] oder wenn (b) ein Öffnungswinkel α zwischen den Kontaktpartnern berücksichtigt wird [97].

Filmwiderstand

Zu dem durch die Einengung der Strompfade erzeugten Engewiderstand muss im Fall vorhandener Oberflächenschichten ein Filmwiderstand addiert werden. Diese Filme können Monolagen adsorbierter Moleküle sein, die praktisch nur im Ultrahochvakuum vermeidbar sind, im Regelfall bestehen sie aber aus ein bis einige zehn Nanometer dicken Metalloxidschichten, wie sie beim Abkühlen verdünster Pulver unter Einwirkung des Restsauerstoffs des verwendeten Gases oder bei Lagerung an Luft auftreten. Mit dem spezifischen Filmwiderstand σ ist der zusätzliche Kontaktwiderstand:

$$R_F = \frac{\sigma}{\pi a^2}. \quad (2.39)$$

Je nach Dicke des Films muss für σ der Tunnelwiderstand oder der spezifische Widerstand des Schichtmaterials multipliziert mit dessen Schichtdicke verwendet werden. Dabei ist der Tunnelwiderstand mit der Filmdicke d , der Planck-Konstanten h , der Elektronenmasse m_e und Austrittsarbeit ϕ nach Simmons [98]:

$$R_T = \frac{d}{\pi a^2} \left(\frac{h}{e} \right)^2 \frac{2}{3\sqrt{2m_e\phi}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m_e\phi} \right). \quad (2.40)$$

Gleichung 2.40 ist in Abbildung 2.10 (b) für verschiedene Werte der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Filmdicke dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Filmwiderstand selbst zum Engewiderstand, wobei dann nicht mehr der spezifische Widerstand des Basis- sondern der des Schichtmaterials relevant ist. Da für diesen Fall die Schichtdicke in der Größenordnung des Kontaktradius liegen muss, wird darauf nicht weiter eingegangen. Bei elektrisch isolierenden Schichten, welche nicht mehr getunnelt werden können, ist der Filmwiderstand so groß, dass eine elektrische Leitfähigkeit erst nach Zerstörung der Schicht und Aufbau einer metallischen Verbindung beobachtet wird. Die Zerstörung der für gewöhnlich spröden Oxidschicht kann mechanisch durch Reibung oder Deformation des Kontaktmaterials sowie elektrisch erfolgen, wenn die Durchschlagfestigkeit überschritten wird. Die mechanische Zerstörung einer elektrisch leitfähigen Schicht erfolgt leicht, wenn die Erweichungsspannung (B-Frittung) oder gar die Schmelzspannung (A-Frittung)

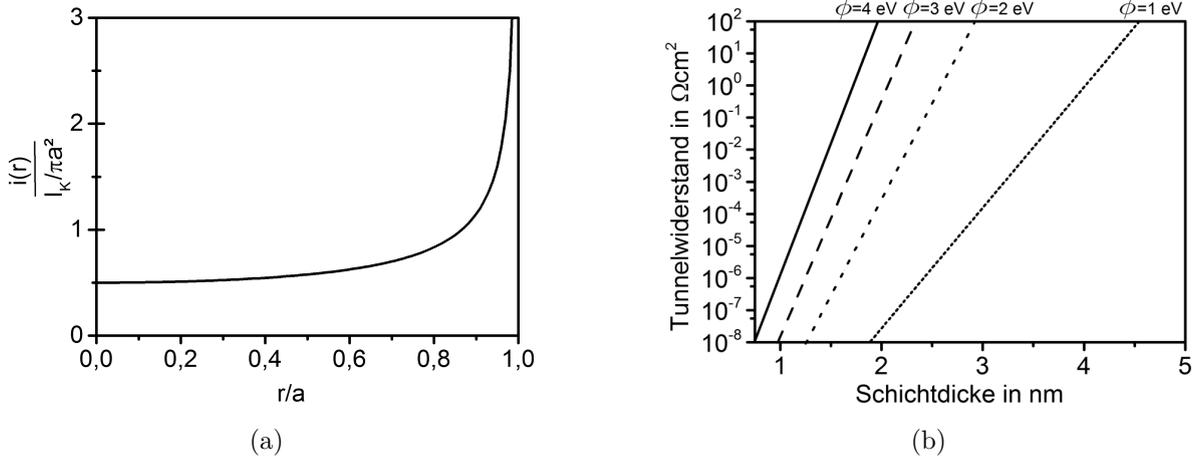


Abbildung 2.10: (a) Stromdichte in der Kontaktebene. (b) Tunnelwiderstand in Abhängigkeit von Schichtdicke und Austrittsarbeit ϕ ; nach [98].

erreicht werden, die monoton mit dem Filmwiderstand steigen. In beiden Fällen des Fritzens kommt der elektrische Kontakt durch anschließende Extrusion von Metall durch die Risse in der Isolatorschicht zustande [46, 93].

Übertemperatur

Befindet sich der Kontakt zwischen zwei halbbunendlichen Körpern, so dass die Wärme nur durch Wärmeleitung dissipiert wird, liegen Äquipotentialkurven (Abbildung 2.8 (b)) und Isothermen übereinander [99, 100], weshalb Kohlrausch für den Zusammenhang zwischen der über dem Kontakt abfallenden elektrischen Spannung U_K und dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ sowie der Wärmeleitfähigkeit λ ableitet:

$$U_K = 2 \left(2 \int_{T_0}^{T_K} \lambda \rho_{el} dT \right)^{1/2}. \quad (2.41)$$

Die Integration erfolgt von der Starttemperatur T_0 bis zur sich einstellenden Maximaltemperatur im Kontakt T_K , wobei die Differenz $T_K - T_0 = \Delta T_K$ im Folgenden als Übertemperatur bezeichnet wird. ΔT_K lässt sich analytisch für konstante Materialkennwerte, das heißt geringe Erwärmung, angeben:

$$\Delta T_K = \frac{U_K^2}{8\lambda\rho_{el}}. \quad (2.42)$$

Sobald der elektrische Strom durch einen Kontakt nicht mehr hinreichend klein ist, muss die Erwärmung des Kontaktbereiches mit in Betracht gezogen werden. Mit den linear temperaturabhängigen Größen von Wärmeleitfähigkeit $\lambda = \lambda_0(1 - \alpha_\lambda T)$ und spezifischem Widerstand $\rho_{el} = \rho_0(1 + \alpha_\rho T)$ ergibt die Integration von Gleichung 2.41:

$$U_K^2 = 8\lambda_0\rho_0 \left[(T_K - T_0) + \frac{\alpha_\rho - \alpha_\lambda}{2} (T_K^2 - T_0^2) - \frac{\alpha_\rho\alpha_\lambda}{3} (T_K^3 - T_0^3) \right]. \quad (2.43)$$

Die Integration für andere Anpassungsfunktionen erfolgt analog (siehe Anhang). Die Lösung der Gleichung 2.43 für verschiedene Kontaktwerkstoffe und Starttemperaturen ist in Abbildung 2.12 (a) dargestellt.

Die Gültigkeit von Gleichung 2.43 wurde von Timsit [101] für sehr kleine Kontakte untersucht. Insgesamt passen gemessene und berechnete Werte gut, solange der Kontaktradius größer als etwa 100 nm ist. Kleinere Kontakte werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

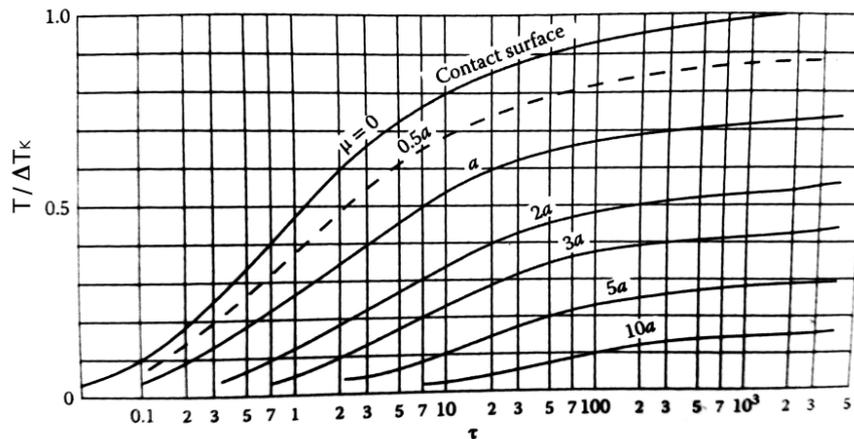


Abbildung 2.11: Temperaturentwicklung im Kontakt für verschiedene Abstände normal zur Kontaktfläche normiert auf die Übertemperatur ΔT_K als Funktion der reduzierten Zeit $\tau = \frac{\lambda}{c_p a^2} t$; nach [102].

Die Zeitspanne, innerhalb derer sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wärmeerzeugung und Dissipation in ein unendlich angenommenes Teilchen einstellt, ist in Abbildung 2.11 dargestellt [102], wobei die Kurven für verschiedene Entfernungen von der Kontaktebene als Funktion der vom Kontaktradius a , der Wärmeleitfähigkeit λ und der Wärmekapazität c_p abhängigen reduzierten Zeit τ gelten. Bei typischen Kontaktradien der Pulverteilchen unter $10 \mu\text{m}$ wird der Gleichgewichtszustand in weniger als einer Millisekunde erreicht.

Der Gleichgewichtszustand stellt sich aber nur für gute elektrische und thermische Leiter monoton mit steigender Kontaktspannung bis zum Erreichen des Schmelzpunktes ein. Steigt der spezifische Widerstand und sinkt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu stark, führt ab einer kritischen Spannung die geringste Spannungserhöhung sofort zum Schmelzen, da die im Kontakt vermehrt freigesetzte Wärme nicht mehr abgeleitet werden kann und der Aufheizprozess sich selbst beschleunigt. Das Phänomen ist in Abbildung 2.12 (b) gezeigt [103], indem die Funktion $F(\lambda, \rho)$, die eine Integration der temperaturabhängigen Materialparameter Wärmeleitfähigkeit und spezifischer elektrischer Widerstand von 0°C bis zur Übertemperatur darstellt, über der Übertemperatur im Kontakt aufgetragen ist.

Temperaturabhängigkeit des Engwiderstandes

Über den spezifischen Widerstand ist auch der Kontaktwiderstand temperaturabhängig, sodass die Übertemperatur berücksichtigt werden muss. Während für den vollständig in der Kontaktebene lokalisierten Filmwiderstand die Kontakttemperatur maßgeblich ist, muss beim Engwiderstand die Temperaturverteilung im Entstehungsbereich des elektrischen Kontaktes berücksichtigt werden. Eine Erweiterung der bekannten Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes um den Faktor $2/3$ stimmt mit experimentellen Ergebnissen [46] und numerischen Lösungen [104] überein, sodass gilt:

$$R_E(T) = R_E[1 + 2/3 \alpha_\rho (T_K - T_0)]. \quad (2.44)$$

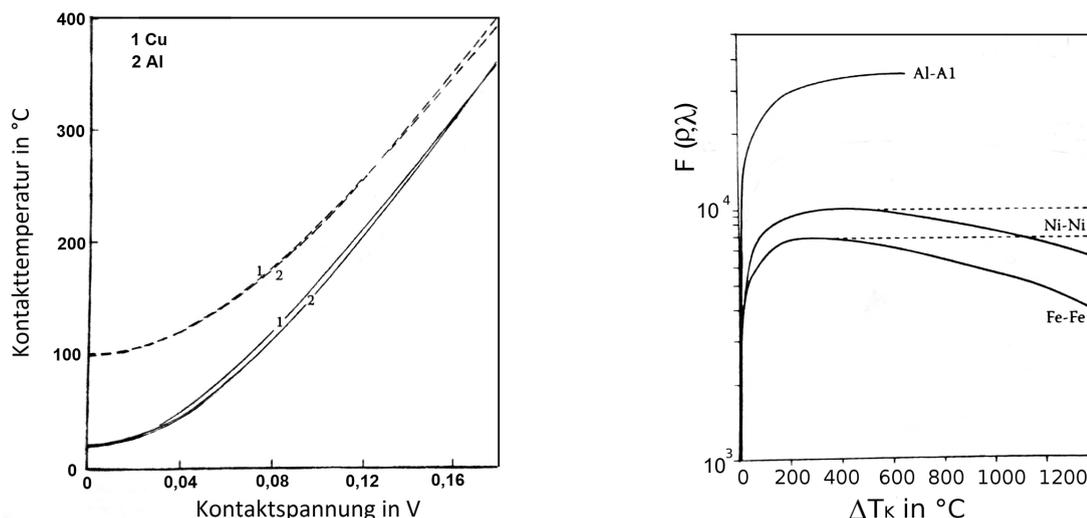


Abbildung 2.12: (a) Kontakttemperatur mit steigender Kontaktspannung für Kupfer und Aluminium bei je 20 und 100 °C Starttemperatur [93]. (b) Auftreten einer kritischen Spannung (Maximum der Kurve) vor Erreichen der berechneten Schmelzspannung [103].

2.6 Oxidschichten

Kupfer

Kupferoxid kommt in zwei relevanten Modifikationen vor: Cu_2O und CuO . Bei Atmosphärendruck ist bis etwa 1000 °C CuO die thermodynamisch stabile Modifikation, darüber Cu_2O [105]. Demnach ist bei verdünnten Pulvern eine Cu_2O -Schicht und bei Bildung der Schicht bei Raumtemperatur CuO zu erwarten. Experimentelle Untersuchungen [106, 107] konnten, wie Abbildung 2.13 (a) zeigt, auch bei niedriger Temperatur stets nur Cu_2O nachweisen, da möglicherweise kinetisch begründet, bei dünnen Schichten unter 100 nm nur das Cu_2O stabil ist.

Der elektrische Widerstand von CuO liegt bei etwa 1-10 Ωm [108], der von Cu_2O ist stark temperaturabhängig und kann (in Ωm) mit $k_B T$ in eV nach

$$\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,38 \exp\left(\frac{0,3}{k_B T}\right) \quad (2.45)$$

berechnet werden [109], womit sich bei Raumtemperatur ein spezifischer Widerstand von rund $4 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ ergibt. Einen Vergleich der berechneten mit experimentell bestimmten Filmwiderständen ist für dünne Schichten in Abbildung 2.13 (b) gezeigt, wobei die gemessenen deutlich unter den berechneten Werten liegen.

Stahl

Aufgrund der Legierungszusammensetzung des verwendeten Stahls 1.4034 ist die Anzahl möglicher Oxide groß. Ein Schichtaufbau mit den Hauptbestandteilen Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und MnO , wie in Abbildung 2.14 (a), ist nach [110] am wahrscheinlichsten, mit variierenden Anteilen und Dicke der Oxidschicht (Abbildung 2.14 (b)) je nach Bildungsbedingungen, Teilchengröße und genauer Zusammensetzung des Stahls [110–112].

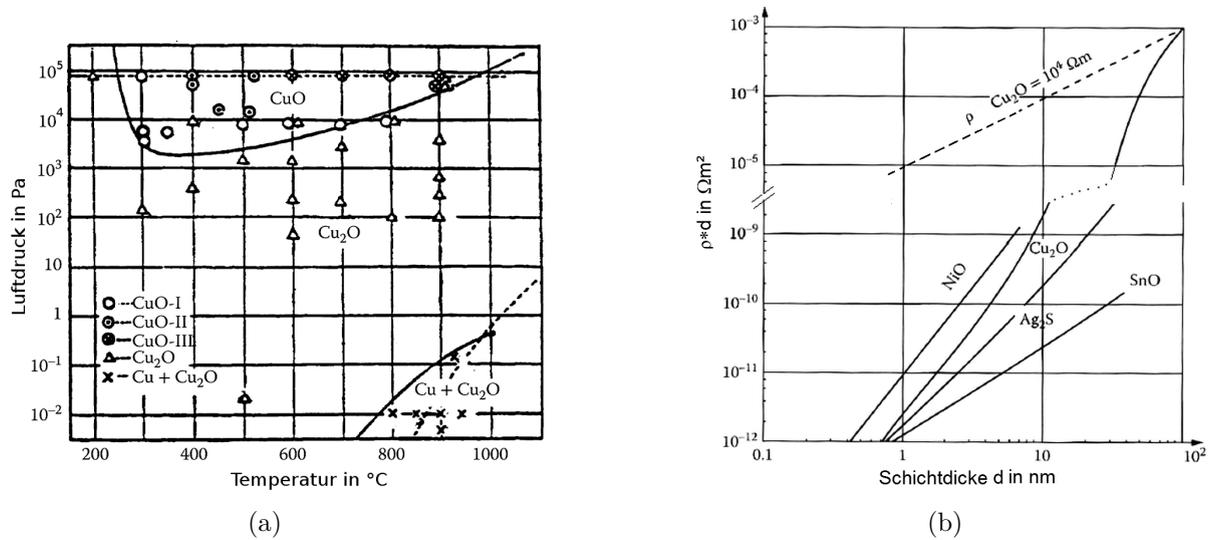


Abbildung 2.13: (a) Experimentell gefundene Existenzbereiche der Kupferoxide [113]. (b) Experimentell bestimmte Filmwiderstände (durchgezogene Linie) im Vergleich mit der Berechnung (gestrichelte Linie) für Cu_2O als Funktion der Oxidschichtdicke [114].

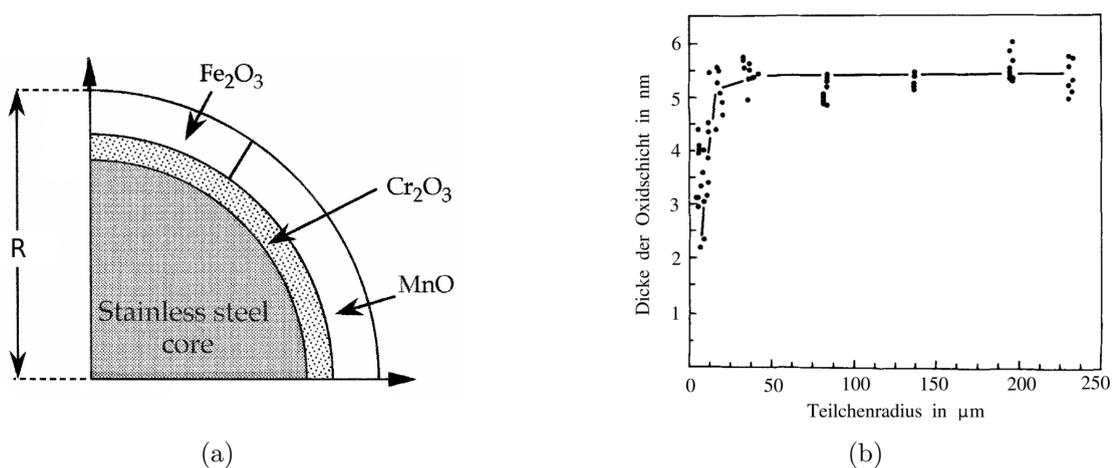


Abbildung 2.14: (a) Aufbau [110] und (b) Dicke [111] der Oxidschichten auf Chrom- oder Chrom-Nickel-Stählen.

Materialien und Methoden

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die verwendeten Materialien und die aus verschiedenen Literaturquellen zusammengetragenen physikalischen Eigenschaften der Stoffe und teilweise ihrer Oxide. Anschließend wird die Charakterisierung und die Aufbereitung der Pulver dargestellt, die für die Anwendbarkeit der theoretischen Modelle auf die Messwerte möglichst sphärisch und mit eng fraktionierter Größenverteilung vorliegen sollen. Zur Bewertung des Einflusses der Oxidschichten auf den Ausgangszustand und den Prozessverlauf wurden die Pulver teilweise reduziert oder oxidiert. Weiterhin wird die galvanische Beschichtung beschrieben, mit der Kupferkugeln mit verschiedenen Metallen beschichtet wurden, um anhand des Auftretens schmelzflüssiger Phase die Temperatur im Kontaktbereich experimentell bestimmen zu können. Der dafür verwendete Aufbau einer Kondensatorentladungsanlage, mit der die ersten Pulse beim feldaktivierten Sintern nachgestellt wurden, wird beschrieben und schließlich Aufbau und Ablauf der Versuche in der FAST Anlage erläutert, die vor allem zur Bestimmung der Materialtransportmechanismen über die Messung der Verdichtungsgeschwindigkeit und der Aktivierungsenergie dienen.

3.1 Verwendete Materialien

Für die Experimente wurden die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Pulver und Kugeln aus Kupfer und Stahl verwendet. Kupfer wurde aufgrund seiner ausgezeichneten Leitfähigkeit von Wärme und Strom ausgewählt, wobei die auftretende Oxidschicht leitfähig und einfach reduzierbar ist. Daneben liegen für Kupfer umfangreiche Informationen über die Werkstoffeigenschaften wie Diffusionskoeffizienten oder Bildungs- und Migrationsenthalpien der Leerstellen vor.

Stahl wurde als Beispiel eines in der industriellen Produktion wichtigen Werkstoffs mit relativ hohem thermischen und elektrischen Widerstand gewählt, der zudem eine stabile, in Vakuum nicht reduzierbare und elektrisch schlecht leitende Chromoxidschicht aufweist. Da die geschliffenen Kugeln für die Kondensatorentladungsexperimente nur aus dem martensitischen Stahl 1.4034 (X46Cr13) vorlagen, wurde für die Sinterversuche ebenfalls inertgasverdüstertes Pulver der gleichen Zusammensetzung verwendet. Die Literaturwerte der physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien und für Graphit als wichtigstem Werkzeugwerkstoff beim feldaktivierten Sintern sowie für einige relevante Oxide sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 zusammengefasst.

3.2 Herstellung einkristalliner Kupferpulver

Die Herstellung des einkristallinen Kupferpulvers (Kurzbezeichnung Kupfer EK) erfolgte nach Sauerwald [122]. Dafür wurde das sphärische Kupferpulver von Alfa Aesar mit Aluminiumoxid-Pulver vermischt und bei 1150 °C für zwei Stunden unter Wasserstoff geglüht. Die Abkühlung erfolgte mit 1 K je Minute auf Raumtemperatur, sodass sich Ein- und teilweise Bikristalle bildeten. Die anschließende Trennung von Kupfer und Oxid erfolgte durch Abblasen der leichteren Oxidpartikel aus der Mischung.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der verwendeten Ausgangsmaterialien

Pulver	Hersteller/Lieferant	Teilchengröße in μm	Reinheit in %	Härte HV0,2	Linearkorngröße L_G in μm
Kupfer AK	Ecka Granulate	ca. 1-400	99	$58 \pm 1,5$	$8,8 \pm 10,8$
Kupfer EK	eigene Herstellung	90-125		$43 \pm 1,8$	EK
Stahl 1.4034	TU Freiberg	ca. 1-300	-	$621 \pm 8,4$	-
Kugeln					
Kupfer OFC	Goodfellow	$1000 \pm 25,4$	99,9	128 ± 24	-
Stahl 1.4034	KRS-SEIGERT GmbH	$1000 \pm 0,5$	-	841 ± 7	-

3.3 Aufbereitung der Proben

3.3.1 Vorbereitung

Die Stahlpulver wurden zunächst vorfraktioniert in 20-32 μm , 45-63 μm und 90-125 μm . Anschließend erfolgte eine vorsichtige Mahlung in der Planetenkugelmühle Retsch PM 400 in Chromstahlbehältern von 250 ml Innenvolumen mit Stahlkugeln Durchmesser 3 mm bei 150 min^{-1} für 120 Minuten. Dieser Schritt sorgte für die weitgehende Entfernung anhaftender Satelliten.

Alle Pulver außer den Kupfer-Einkristallen wurden dann auf 15-25 (20 μm Fraktion), 45-63 (50 μm Fraktion) und 90-125 μm (100 μm Fraktion) fraktioniert. Für Kupfer EK wurde nur die 90-125 μm Fraktion abgesiebt.

Eine Entfernung nicht sphärischer Pulverteilchen der 100 μm Fraktion erfolgte durch einmaliges Abrollen auf einer etwa 15° schräg gestellten Glasplatte.

3.3.2 Oxidation

Zur Untersuchung der Auswirkung der Oxidschichten auf den elektrischen Widerstand wurden am AK Kupferpulver folgende Behandlungsschritte durchgeführt:

1. Chemisches Entfernen der Oberflächenoxide in 20 %-iger Schwefelsäure für 10 Minuten im Ultraschallbad, anschließendes Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknung unter Vakuum
2. Reduktion unter Ar 10% H_2 für 60 Minuten bei 300°C (20 μm Pulver) bzw. 350°C
3. (2) mit anschließender Oxidation bei 140°C für 480 Minuten
4. (2) mit anschließender Oxidation bei 140°C für 4800 Minuten

Nach Messungen von [123] werden mit den Oxidationsschritten 3 und 4 Kupfer(I)-oxidschichten mit einer Dicke von 30 bzw. 60 nm erhalten.

3.3.3 Galvanische Beschichtung

Für den Aufbau einer gut haftenden und hinreichend dichten Schicht wurden die mit Zink, Silber und Nickel zu beschichtenden Kupferkugeln zunächst im Ethanolbad in Ultraschall gereinigt und anschließend unter Luftabschluss in einer Vakuumschleuse getrocknet. Kupferoxid wurde mit 20-prozentiger Zitronensäure unter Ultraschall entfernt und die Proben

Tabelle 3.2: Materialkennwerte der verwendeten Werkstoffe; In der Spalte für den martensitischen Stahl 1.4034 gelten die Werte in Klammer für reines α -Eisen, die zusätzlich mit dem Index ^a gekennzeichneten Werte für γ -Eisen. Kennwerte für den austenitischen Zustand, die von der Chrom-Nickel Legierung 1.4301 stammen, sind mit dem Index ^b gekennzeichnet.

	Symbol	Einheit	Kupfer ^[115]	1.4034 ^[116-118]	Graphit
Dichte	ρ	10^6 gm^{-3}	8,96	7,7/7,9 ^b	2,26
Wärmekapazität bei 0 °C	$C_{p,0}$	$\text{J}(\text{gK})^{-1}$	0,392	0,46/0,5 ^b	0,709
α_{Cp}		10^{-3} K^{-1}	0,078	0,13 ^b	
Wärmeleitfähigkeit bei 0 °C	λ_0	$\text{W}(\text{mK})^{-1}$	403	30/15 ^b	140
α_λ		10^{-3} K^{-1}	-67	1,3 ^b	
Schmelztemperatur	T_s	°C	1085	1405-1470	3800
elektrischer Widerstand bei 0 °C	ρ_0	$10^{-8} \Omega\text{m}$	1,56	55/73 ^b	1600
α_ρ		10^{-4} K^{-1}	7	7,5 ^b	16
Leerstellenbildungsenthalpie	H_f	eV	1,27 ^[119]	(1,3)/(2,25) ^a ^[120]	-
Leerstellenmigrationsenthalpie	H_m	eV	0,74 ^[119]		-
Leerstellenbildungsentropie	S_f/k_B		1,5		-
Transportwärme	Q^*	eV	0,31	(-0,09)...(-4,3)	-
effektive Ladung	z^*	eV	-8,3...-5	(+2)	-
Schubmodul	G	10^9 Pa	48	80	-
α_G		10^{-3} K^{-1}	16	8,5 ^b	-
Poissonzahl	ν		0,35	0,25	-
Burgersvektor	b	10^{-10} m	2,55	(2,48)	-
Atomvolumen	Ω	10^{-29} m^{-3}	1,18	(2,867)/(3,664) ^a	-
Austrittsarbeit	ϕ	eV	4,41	4,5	-
Frequenzfaktor Diffusion	D_0	$10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	2	19/3,7 ^b	-
Aktivierungsenergie Vol.-diff.	$E_{A,Vol}$	10^3 Jmol^{-1}	201	239/280 ^b	-
Aktivierungsenergie KG-diff.	$E_{A,KG}$	10^3 Jmol^{-1}	104	174/167 ^b	-
Aktivierungsenergie Vers.-Diff	$E_{A,Vers}$	10^3 Jmol^{-1}	117	-	-
Spannungsexponent Kriechen	n		4,6	6/7,9 ^b	-
spezifische freie OF-Energie	γ	Nm^{-1}	1,1	(2,55)	-
magnetische Permeabilität	$\mu = \mu_0\mu_r$	10^{-6} NA^{-2}	1,26	314-855/1,26 ^b	-

Tabelle 3.3: Materialkennwerte einiger Oxide. Der Index ^a bezeichnet einen Kennwert für den Stahl 1.4301 [121].

	Symbol	Einheit	Cu ₂ O	CuO	Cr ₂ O ₃ ^[108]	Fe ₂ O ₃ ^[108]
Dichte	ρ	10^6 gm^{-3}	5,8-6,1	6,4-6,45	5,2	5,2
Schmelztemperatur	T_s	°C	1242	1336	2334-2427	1450-1600
elektrischer Widerstand	ρ_{ox}	Ωm	10^4	1	10^3	10^2
Härte	H	MPa	2010	2050	28000	10000
relative Permittivität	ϵ_r		7,5-10		10^a	

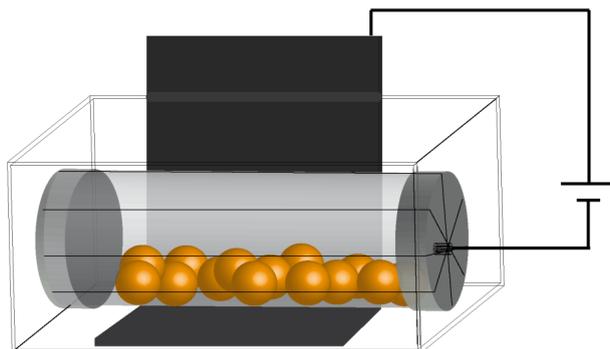


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Beschichtungsapparatur der Kugeln, die zur elektrischen Kontaktierung auf einer Behälterwand aus Stahlgewebe rollen.

Tabelle 3.4: Parameter für die galvanische Beschichtung von Kupfer. Als Anode dienten 1 mm dicke Platten mit mindestens 99,9 % Reinheit.

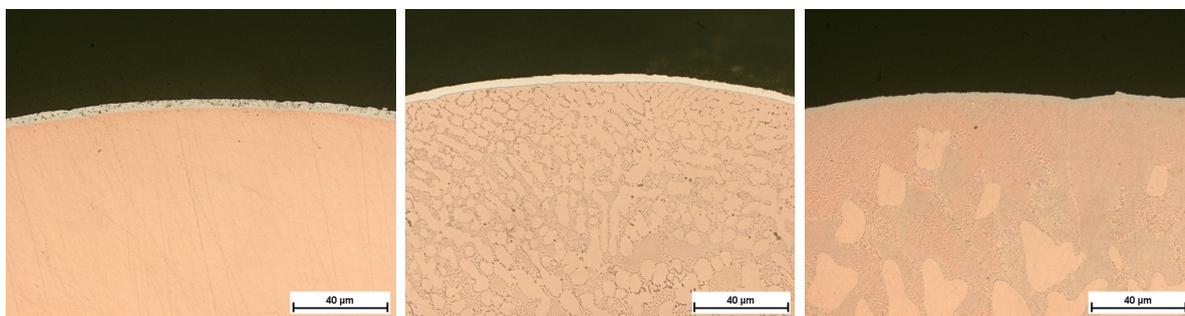
Schicht	Elektrolyt, Lieferant	Anodenstromdichte in Am^{-2}	Kathodenstromdichte in Am^{-2}	Dauer in min
Zink	Schwefelsauer, Conrad	230	110	10
Silber	Cyanidisch, Thome	100	30	10
Nickel	Schwefelsauer, Conrad	210	670	30

anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die Beschichtung der Kugeln erfolgte in einer selbst gebauten drehbaren Apparatur (Abbildung 3.1) mit den in Tabelle 3.4 angegebenen Bedingungen unter ständiger Bewegung mit etwa 30 Umdrehungen je Minute. Nach der Beschichtung wurden die Proben mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gespült und wieder unter Vakuum getrocknet. Die Zielschichtdicke war 2-4 μm . Die Ergebnisse sind als Schliffbilder in Abbildung 3.2 (a)-(d) zusammengestellt und zeigen die gewünschten gleichmäßigen Schichten

3.4 Charakterisierung

3.4.1 REM-Aufnahmen der aufbereiteten Ausgangspulver

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erfolgten an einem Carl-Zeiss DSM 982 Gemini mit Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von fünf bis zehn kV.



(a) Zinkschicht

(b) Silberschicht

(c) Nickelschicht

Abbildung 3.2: Schliffbilder der galvanisch beschichteten Kupferkugeln

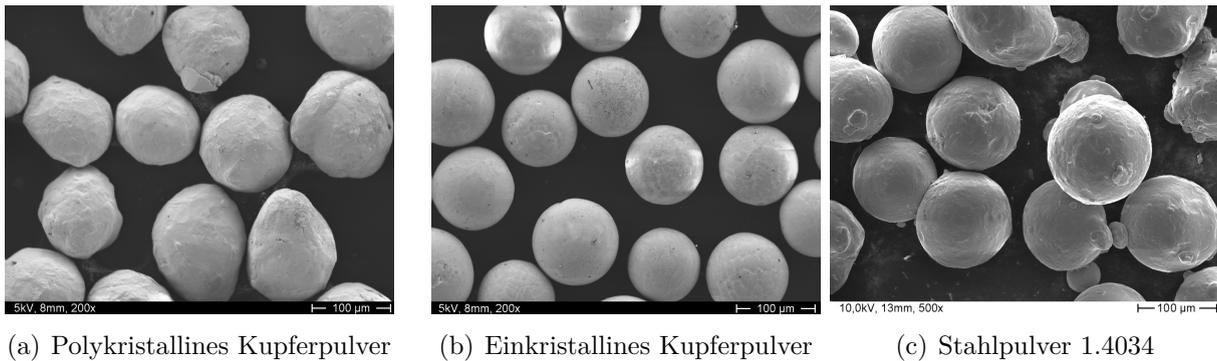


Abbildung 3.3: REM Aufnahmen der verwendeten Pulver in der 100 µm Fraktion.

Die Aufnahmen der Ausgangsmaterialien, wie sie in den Versuchen verwendet wurden, sind in Abbildung 3.3 (a-d) zusammengefasst dargestellt.

3.4.2 Gefüge

In den Abbildungen 3.4 und 3.5 sind die Schlifffbilder der Ausgangspulver (geätzt) dargestellt. Die Korngröße der AK Kupferpulver wurde mittels Linearanalyse bestimmt. Sie ist unabhängig von der Pulverteilchengröße etwa $9 \pm 10 \mu\text{m}$. Aufgrund der Verdüsung an Luft enthalten einige Pulver Oxidpartikel. Die Korngröße ist bei diesen im Mittel $2 \mu\text{m}$ kleiner. Einige der $20 \mu\text{m}$ Pulverteilchen sind bereits einkristallin. Daneben weisen manche Pulverteilchen ein Gussgefüge auf. Die Stahlpulver weisen ausnahmslos ein Gussgefüge auf, sodass hier keine Korngrößenbestimmung erfolgte.

3.4.3 Härtemessung

Die Härtemessung erfolgte an einem Walter Uhl VMHT Mikrohärteprüfer mit 1,96 N (HV0,2) an polierten Schliffflächen der in Epoxidharz eingebetteten Pulver bzw. an der Kugeloberfläche. Die Kugeln mit einem Radius von $500 \mu\text{m}$ wurden vor der Härtemessung mit Politurpaste mechanisch gereinigt und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad gespült. Die Messwerte in HV werden durch Multiplikation mit 9,81 in Megapascal umgerechnet.

3.4.4 Elektrische Eigenschaften während der Verdichtung

Der elektrische Widerstand der Pulver wurde für Kupfer und Stahl verschiedener Pulverteilchengrößen und für Kupfer auch verschiedener Oxidationszustände (wie geliefert, reduziert, oxidiert mit 30 und 60 nm Oxidschichtdicke) im Verlauf der Verdichtung bei Raumtemperatur und teilweise beim feldaktivierten Sintern bestimmt.

Um die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Pressdruck bei Raumtemperatur zu ermitteln, wurde das in Abbildung 3.6 (a) dargestellte Werkzeug in eine Tira Test Zug-Druck-Prüfmaschine eingebaut und mittels 4-Punkt-Messung der Widerstand des Presslings bestimmt, indem die über dem Pressling abfallende Spannung bei einem Messstrom von 1 A mit einem Keithley 2000 Multimeter gemessen wurde. Die Verdichtung erfolgte mit $0,1 \text{ mm min}^{-1}$. Vor jedem Messwert mit einer Schrittweite von $2,5 \text{ MPa}$ wurde der

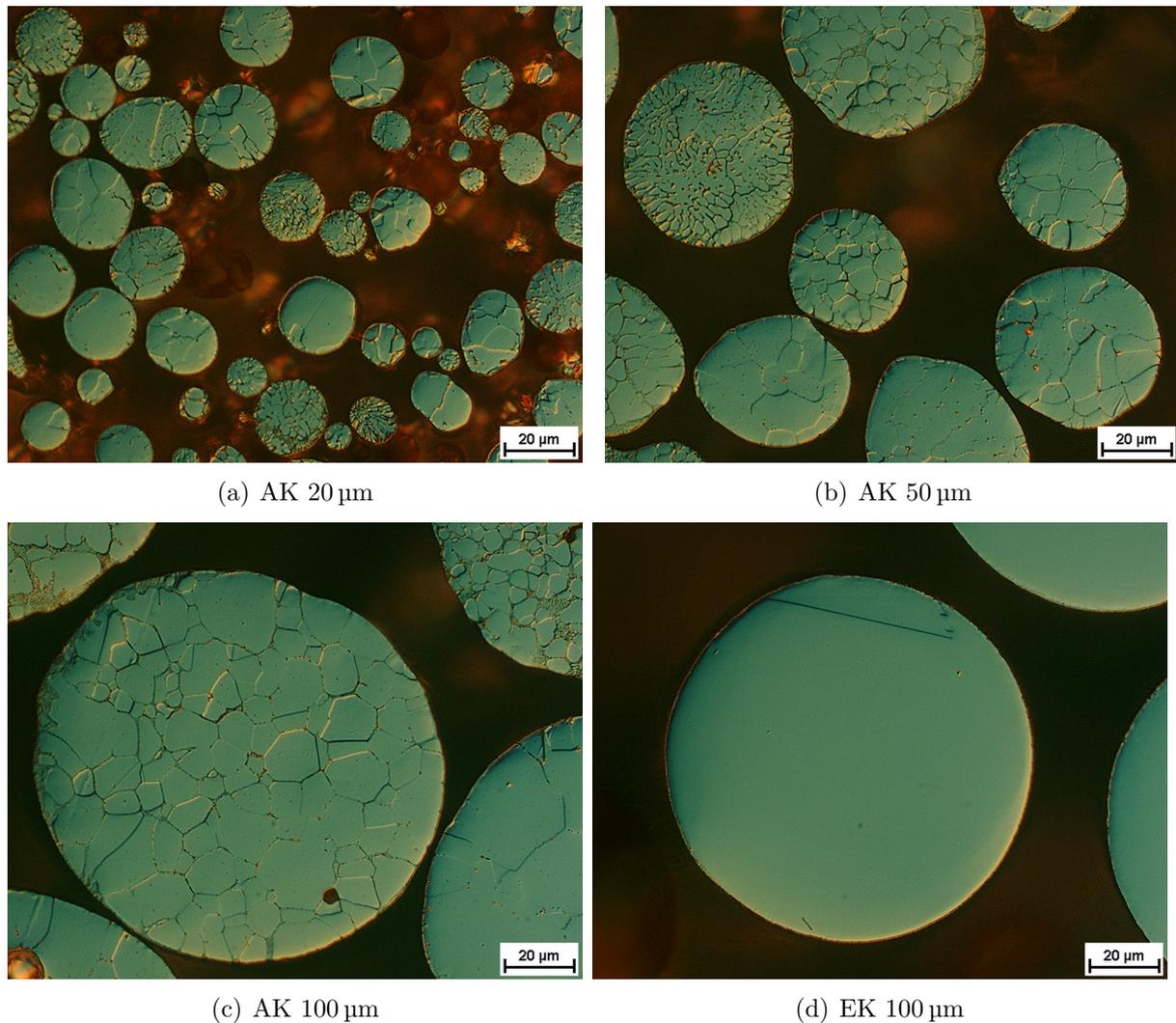
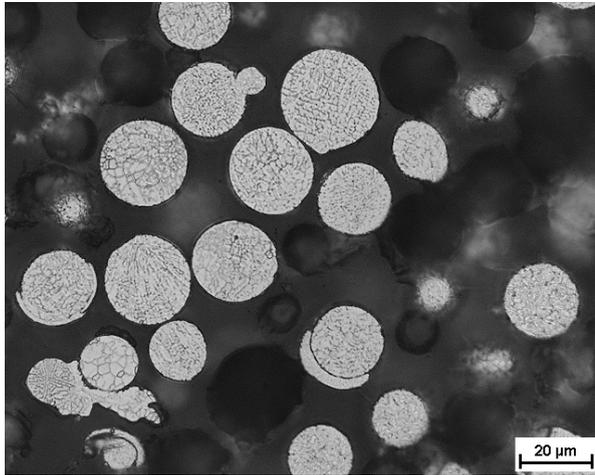
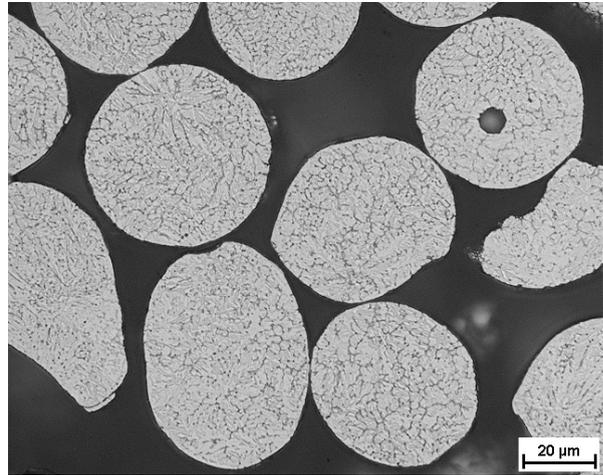


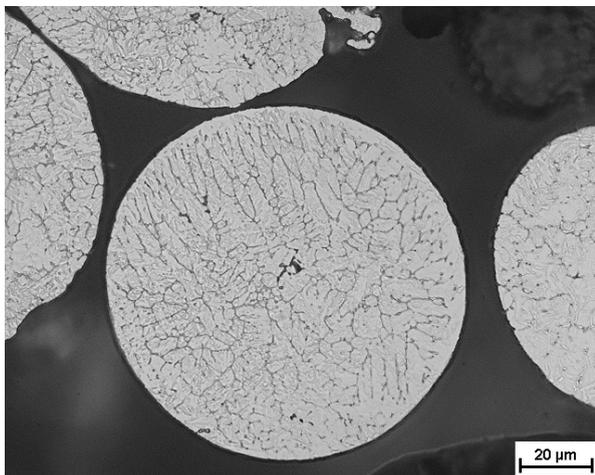
Abbildung 3.4: Schliffbilder der polykristallinen Kupferpulver AK mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 μm (a), 50 μm (b) und 100 μm (c) und des einkristallinen Kupferpulvers (d) im differentiellen Interferenzkontrast. Die polykristallinen Pulver weisen teilweise ein Gussgefüge auf. Bei dem feinsten Pulver (a) sind auch einige einkristalline Pulverteilchen vorhanden. Das Pulver EK 100 enthält neben den einkristallinen auch einige bikristalline Teilchen.



(a) 1.4034 20 μm



(b) 1.4034 50 μm



(c) 1.4034 100 μm

Abbildung 3.5: Schliffbilder der Stahlpulver 1.4034 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von (a) 20, (b) 50 und (c) 100 μm jeweils im Hellfeld.

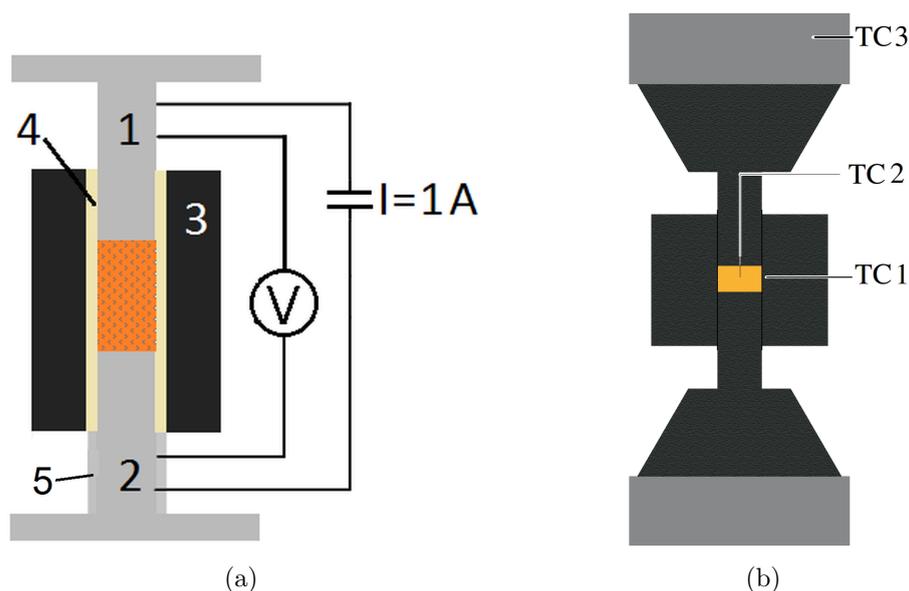


Abbildung 3.6: (a) Aufbau zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes bei Raumtemperatur mit Kupferstempeln (1, 2), Stahlmatrize (3), Glimmerfolie zur elektrischen Isolation (4) und Stützring (5) sowie (b) Darstellung des Graphitwerkzeuges für das feldaktivierte Sintern mit dem Regelthermoelement TC1, dem Probenthermoelement TC2 und TC3 zur Kontrolle der Elektrodentemperatur.

Druck für eine Minute konstant gehalten. Bei den Messungen wurde der ausschließliche Stromfluss durch die Probe mittels elektrischer Isolation der Matrize durch eine 0,2 mm dicke Glimmerfolie sichergestellt.

Der elektrische Widerstand im Verlauf des feldaktivierten Sinterns wurde mittels 4-Punkt-Messung bei Raumtemperatur bestimmt, indem die Proben auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, dort 5 Minuten gehalten und anschließend abgekühlt wurden.

3.5 Aufbau der Modellgeometrien

3.5.1 Kontaktbildung - Kondensatorentladungsversuche

Die Kondensatorentladungsversuche zur Untersuchung der Auswirkungen einzelner Strompulse auf den Teilchenkontakt wurden in der in Abbildung 3.7 dargestellten Apparatur durchgeführt. Zwei bis zehn Kugeln, bei Chromstahl zuvor in Ethanol und bei Kupfer und den beschichteten Kupferkugeln in 20-prozentiger Zitronensäure und anschließend im Ethanol-Ultraschallbad gereinigt, wurden in ein Glasröhrchen mit 1 mm Innendurchmesser gegeben und über zwei Stempel aus Stahl, später aus CuCr1Zr, kontaktiert. Die Kraft wurde mittels Gewichten von 500, 1000 und 2000 g aufgebracht, welche bezogen auf die gesamte Kugel einen Pressdruck von etwa 6, 13 und 25 MPa erzeugten. Als Spannungsquelle für die Entladungspulse dienten zwei parallel geschaltete 0,22 F 25 V Elektrolytkondensatoren (Epcos B41580), die mittels eines Labornetzteils auf verschiedene Spannungen von 1 bis 15 V geladen wurden. Der Strompuls konnte über einen Feldeffekttransistor (IRFP4368PbF) mittels eines 8 bit Mikrocontrollers gestartet und mit einer Zeitauflösung von einer Millisekunde abgebrochen werden. Der Innenwiderstand der Anordnung betrug mit Stahlstempeln etwa $7\text{ m}\Omega$ und mit CuCr1Zr-Stempeln etwa $3\text{ m}\Omega$. Vor und

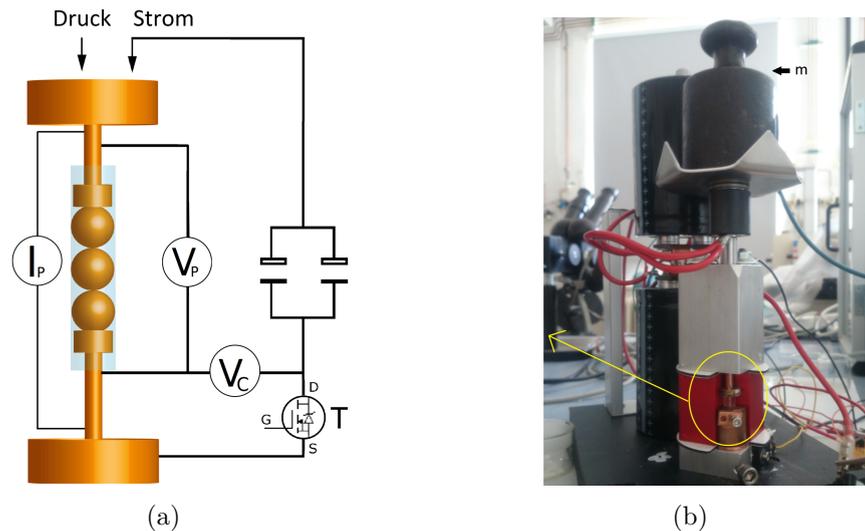


Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Kondensatorentladungsversuche. Die Proben und Kondensatorspannung wurde mit einem Digitaloszilloskop aufgezeichnet. Der Stromfluss aus den beiden parallel geschalteten Kondensatoren wurde über den Transistor T geschaltet. (b) Fotografie der Anlage, bei der mit dem Massestück m der Pressdruck auf die Kugeln eingestellt wurde.

nach der Entladung wurde der Probenwiderstand mittels Vierpunktmessung aus I_p und V_p bestimmt. Während der Entladung wurde die Kondensatorspannung V_c mit einer Zeitauflösung von 100 Mikrosekunden mit dem Digitaloszilloskop (Votcraft VDO-2102A) aufgezeichnet. Aus der Ableitung der exponentiellen Fit-Funktion wurde der Entladestrom berechnet.

3.5.2 Kontaktwachstum - FAST

Der werkzeugseitige Aufbau der Versuche zur Untersuchung der Verdichtung beim feldaktivierten Sintern entspricht dem Aufbau für die Widerstandsmessung in Abbildung 3.6 (b), wobei zwischen Stempel und Matrize statt einer isolierenden Glimmerfolie eine 0,2 mm dicke Graphitfolie vertikal angeordnet war. Verwendet wurden Graphitstempel mit einem Durchmesser von 14,6 mm und eine Graphitmatrize mit 40 mm Außen- und 15 mm Innendurchmesser. In das Werkzeug wurde so viel Pulver gegeben, dass bei vollständiger Verdichtung eine Endhöhe von 5 mm erreicht wurde, dies entsprach 7 g Kupfer- und 6,3 g Stahlpulver.

Die Pulsmuster wurden bei einigen Versuchen durch Messung der über der Probe abfallende Spannung mit dem Datenerfassungssystem Ahlborn V7 mit 20 μ s Auflösung und 20 s Messdauer aufgenommen. Der Messstrom ist der von der Anlage bereitgestellte Strom, welcher direkt an dem über dem oberen Pressstempel angebrachten Hall-Sensor ABB NCS125-6 abgegriffen wird. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten, musste leistungsgesteuert gearbeitet werden, um eine ständige Anpassung des Stroms an die eingestellte Aufheizrate oder Temperatur zu vermeiden.

Aktivierungsenergie - Dorn Methode

Der Temperaturverlauf des Programms zur Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels der Dorn-Methode [124, 125] ist in Abbildung 3.8 (a) wiedergegeben. Zu jeder Temperatur für die Aktivierungsenergiebestimmung wurde ein zweiter Versuch durchgeführt,

wobei nach Erreichen der mittleren Temperatur (Punkt A in der Abbildung) der Prozess abgebrochen wurde, um die Geometrie und Gefügeparameter am Punkt der Aktivierungsenergiebestimmung zu erhalten.

Bei der Dorn-Methode wird die Aktivierungsenergie ermittelt, indem zwischen zwei Haltephasen bei konstanter Temperatur ein Temperatursprung erfolgt. Dieser ist hinreichend klein, um davon ausgehen zu können, dass sowohl der Mechanismus der Verdichtung als auch die (mikroskopische) Probengeometrie vor und nach dem Sprung fast identisch sind und betrug bei allen Experimenten 20 K.

Eine allgemeine Beschreibung der Schwindungsrate v_T der Probe liefert Gleichung 3.1.

$$v_T = A_7 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Da die Konstante A_7 die geometrische (Teilchengröße sowie Kontakt- und Halsradius) und strukturelle (Versetzungsdichte, Korngröße) Aktivität der Probe zusammenfasst und für beide Temperaturen konstant angenommen wird, kann die nach A_7 aufgelöste Gleichung 3.1 für die Temperaturen vor (T_1) und nach dem Sprung (T_2) gleichgesetzt werden. Die Aktivierungsenergie ist dann:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{v_{T_1}}{v_{T_2}}\right). \quad (3.2)$$

Probenhandling

An den Proben wurde zunächst geometrisch die Dichte bestimmt. Anschließend wurde die Probe, wie in Abbildung 3.8 (b) dargestellt, soweit dies möglich war, mehrfach zerbrochen. Metallografische Schliffe erfolgten mit einer Schliifebene in Pressrichtung an Teil 1. An diesen Schliffen wurden nach dem Ätzen die mittlere Linearkorngröße \bar{L}_G bestimmt. An Einkristallversuchen erfolgte zudem die Bestimmung der Versetzungsdichte mittels KOSSEL-Technik [126] nach chemischem Polieren der Schliiffläche. An den Bruchflächen der Proben parallel (Teil 2 nach erneutem Brechen entlang der schwarzen Linie) und senkrecht zur Pressrichtung (Teil 3) wurden im REM die Halsradien gemessen.

3.6 Metallografie

Zur Beurteilung der Schichtqualität der beschichteten Kupferkugeln und für die Gefügebewertung wurden von den Ausgangsmaterialien und gesinterten Proben metallografische Schliffe hergestellt. Die Proben wurden dafür zunächst in kaltaushärtendes Epoxidharz eingebettet. Die Schritte der Schliffherstellung und die zum Sichtbarmachen des Gefüges verwendeten Ätzmittel sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die Präparation erfolgte händisch bis die Schleifspuren des vorangegangenen Schrittes entfernt waren, sodass Zeitangaben für die einzelnen Schritte nicht zweckmäßig sind. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen erfolgten an einem Nikon Optiphot.

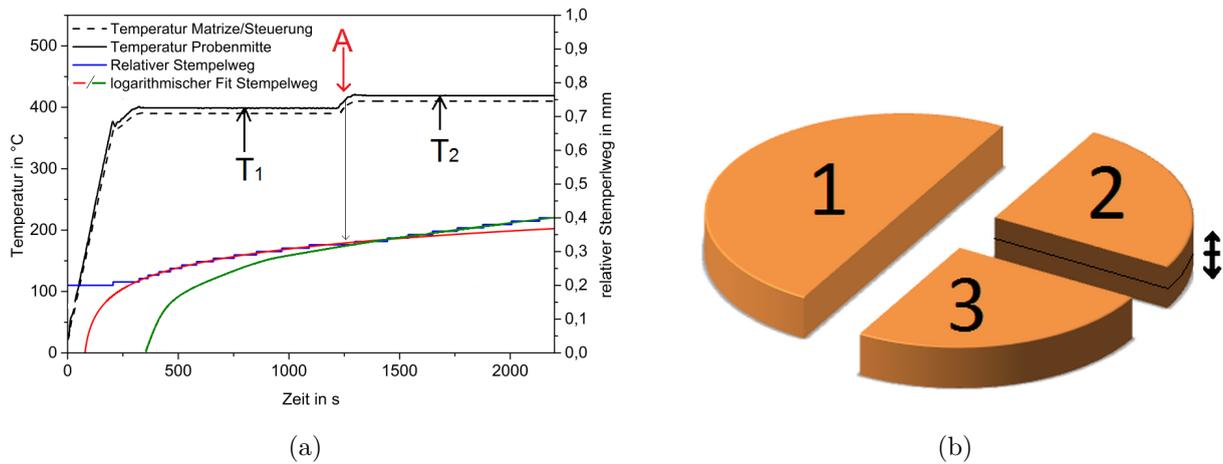


Abbildung 3.8: (a) Beispiel für das Standardprogramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Am Punkt A wird die Schwundungsrate bei den Temperaturen T_1 und T_2 aus der Ableitung der logarithmischen Anpassungsfunktion des Stempelweges gewonnen. (b) Schematische Darstellung einer Probe mit den verschiedenen Bruchstücken zur weiteren Analyse.

Tabelle 3.5: Präparationsschritte für die lichtmikroskopische Untersuchung

Schritt	Kupfer	Stahl
Planschleifen	P-180 SiC Papier bis Plan	P-180 SiC Papier bis Plan
Grobschleifen	P-600 SiC Papier	P-600 SiC Papier
Feinschleifen	P-1200 und P-2500 SiC Papier	P-1200 SiC Papier
Polieren	3 μm Diamant auf DUR Tuch	6 μm Diamant auf DUR Tuch
	1 μm Diamant auf NAP Tuch	3 μm Diamant auf DAC Tuch
		1 μm Diamant auf G Tuch
Ätzen	OPS Final Al_2O_3 Suspension	OPS Final Al_2O_3 Suspension
	H_2O , NH_3 , H_2O_2 (10:5:1)	HCl , H_2O , HNO_3 , Vogels Sparbeize (10:10:1:0,1)

Anlagenparameter

In diesem Kapitel werden die Steuerungsvarianten der FAST Anlage vorgestellt und, neben den Maximalwerten der verwendeten Anlagentechnik, die tatsächlichen Ströme und Spannungen für verschiedene Werkzeugvarianten, Probenmaterialien, Aufheizraten und Endtemperaturen zusammengefasst. Weiterhin werden die Temperaturabweichungen zwischen Matrize und Probe untersucht. Aus der Messung des elektrischen Widerstandes der Pulver bei der Verdichtung, zunächst bei Raumtemperatur und anschließend im Prozessverlauf, können mit den Widerstandsanteilen der verschiedenen Komponenten des Werkzeugs die in den folgenden Kapiteln benötigten Daten zum Anteil des Spannungsabfalls über der Probe und zum Stromfluss durch die Probe bereitgestellt werden.

4.1 Temperatursteuerung

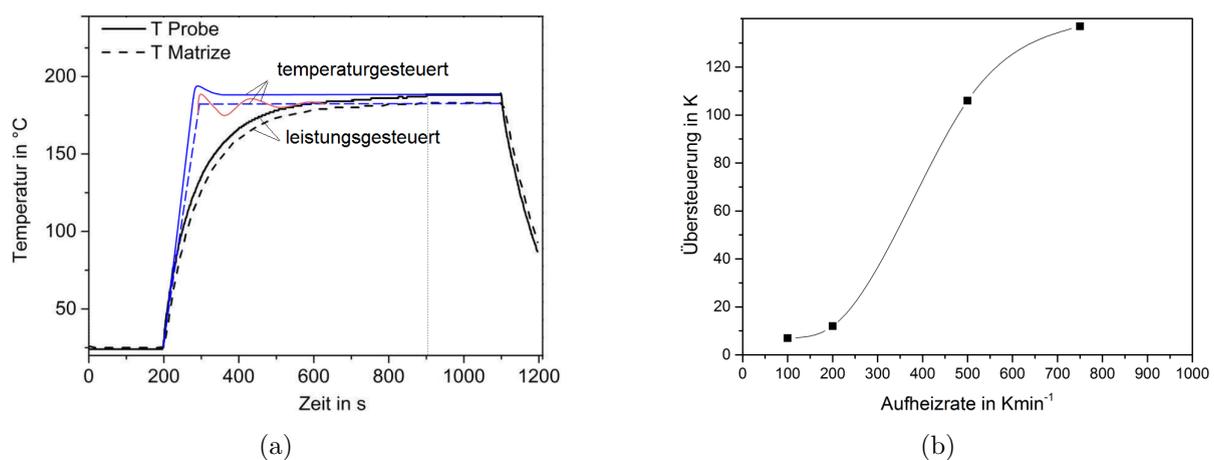


Abbildung 4.1: (a) Temperaturverlauf in Probe und Matrize bei leistungs- und temperaturgesteuerter Prozessführung, letzteres mit Regelthermoelement in der Matrize (blau) bzw. der Probe (rot). (b) Übersteuerung nach Erreichen der Zieltemperatur (500 °C) als Funktion der Aufheizrate.

In Abbildung 4.1 (a) sind Beispielkurven für die im leistungs- und temperaturgesteuerten Betrieb auftretenden Temperaturverläufe dargestellt. Bei Vorgabe einer festen Leistung (schwarze Linie) steigt die Temperatur zunächst rasch an und nähert sich dann langsam einem leistungs- und pulsmusterabhängigen Endwert. Erfolgt die Steuerung mittels Thermoelement in der Matrize (blaue Linie), entspricht der Temperaturverlauf dort der Vorgabe; die Proben-temperatur jedoch zeigt eine Übersteuerung und liegt über der Matrizen-temperatur. Der Unterschied zwischen Proben- und Matrizen-temperatur sowie die Übersteuerung nehmen mit steigender Endtemperatur zu, letztere wächst aber insbesondere mit der Aufheizrate (Abbildung 4.1 (b)). Wird die Temperatur über ein Thermoelement in der Probe geregelt (rote Linie Abbildung 4.1 (a)), wird der Sollwert erst nach mehrmaligem Über- und Unterschreiten des Zielwertes erreicht.

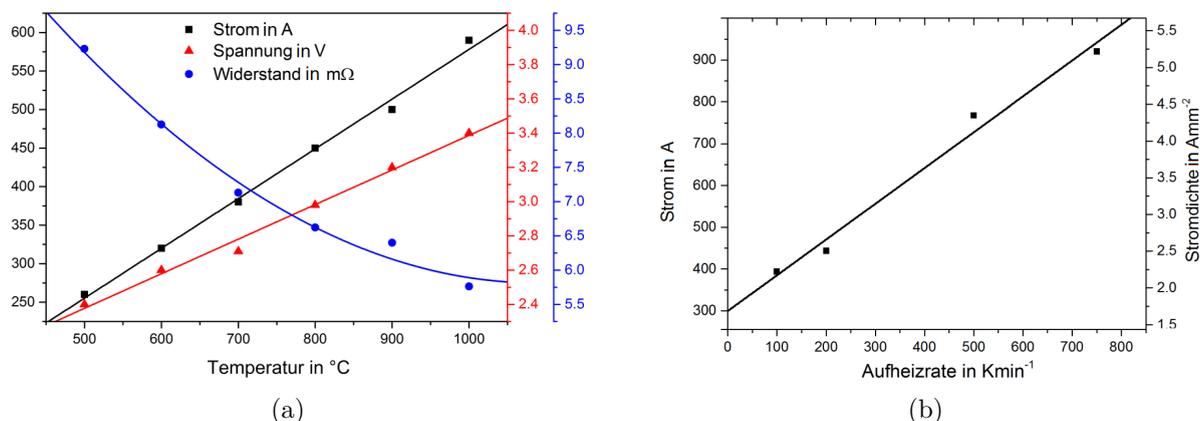


Abbildung 4.2: (a) Strom, Spannung und elektrischer Widerstand für Kupfer- und Stahlpulver. (b) Strom und Stromdichte für verschiedene Aufheizraten bei Erreichen der Zieltemperatur (500 °C).

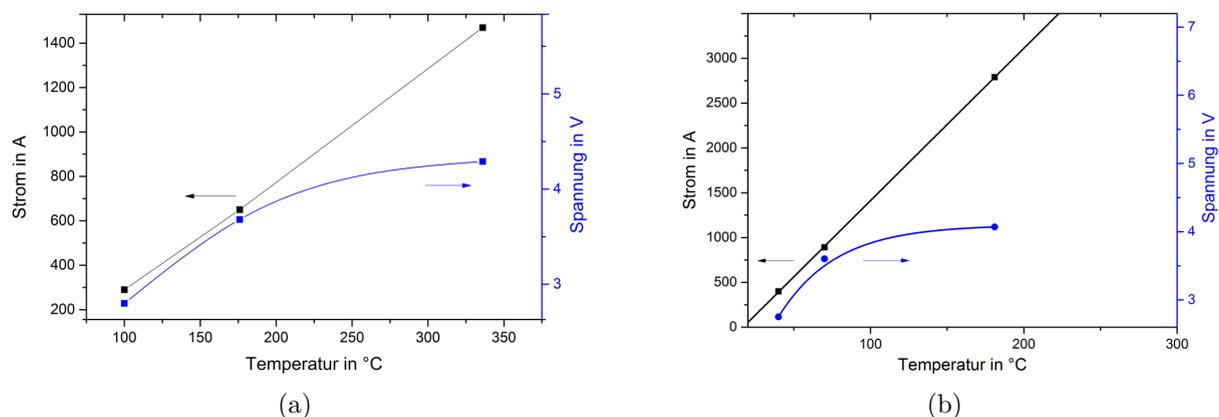


Abbildung 4.3: Strom und Spannung bei Verwendung von Kupferstempeln und reduziertem Kupferpulver (a) mit und (b) ohne horizontaler Graphitfolie.

4.2 Strom und Spannungswerte

Eine Zusammenfassung der gemessenen Werte für Strom und Spannung über dem gesamten Sekundärstromkreis (Elektroden, Werkzeug und Probe) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur ist in den Abbildungen 4.2 und 4.3 dargestellt. Das Teilbild 4.2 (a) zeigt die Werte für das standardmäßig verwendete Graphitwerkzeug, wobei sich die Messwerte für Kupfer- und Stahlpulver nicht unterscheiden, das heißt der elektrische Widerstand des Sekundärstromkreises aus Werkzeug und Probe ist identisch (siehe Diskussion in Abschnitt 4.5). Die zum Einstellen einer bestimmten Aufheizrate notwendigen Ströme bzw. Stromdichten sind in Abbildung 4.2 (b) dargestellt. Diese Werte, die jeweils bei Erreichen einer Probestemperatur von 500 °C gelten, steigen linear für Aufheizraten von 100 bis 750 Kmin⁻¹ von 400 auf 1000 A. Der extrapolierte Strom für die weitere isotherme Prozessführung beträgt 300 A. Die Abbildung 4.3 zeigt die Leistungsdaten bei Verwendung von Kupferstempeln mit (a) bzw. (b) ohne Einsatz einer zusätzlichen Graphitfolie ober- und unterhalb der Probe. Während beim Graphitwerkzeug mit steigender Prozess-temperatur auch Strom und Spannung linear steigen, ist bei Verwendung von Kupferstempeln ein linearer Anstieg nur für den Strom zu beobachten, die benötigte Spannung steigt mit

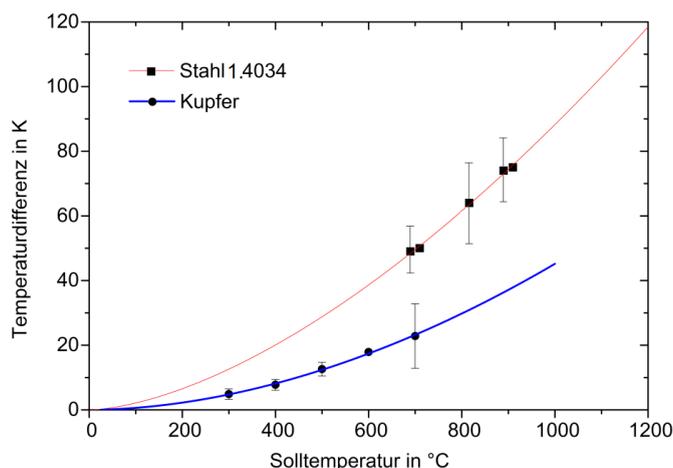


Abbildung 4.4: Temperaturdifferenzen zwischen Probenmitte und Messpunkt in der Matrize für verschiedene Haltetemperaturen und Probenwerkstoffe.

wachsender Temperatur immer langsamer; der Widerstand sinkt entsprechend exponentiell. Fließt bei Verwendung des Graphitwerkzeuges bei einer Temperatur von 500 °C ein Strom von 250 A, sind es bei Verwendung des Kupferwerkzeugs mit Graphitfolie bereits etwa 2500 A; ohne Graphitfolie ist diese Temperatur wegen des geringen Probenwiderstandes und der schnellen Wärmeableitung in die Pressstempel nicht mehr zu erreichen.

4.3 Temperaturunterschiede in Werkzeug und Probe

Abbildung 4.4 zeigt die Temperaturdifferenz zwischen der Probenmitte und dem für die Anlagensteuerung verantwortlichen Thermoelement in der Matrize. Mit steigender Sinter-temperatur wächst auch die Temperaturdifferenz, wobei der Verlauf durch eine Potenzfunktion mit dem Exponenten 1,6 für Stahl und 1,9 für Kupfer angenähert werden kann. Misst man, wie es in vielen Arbeiten der Fall ist, die Temperatur nur in der Matrize, wird bei Kupfer die Probertemperatur um 5 bis 20 K, bei Chromstahl von 50 bis 100 K unterschätzt.

4.4 Probenwiderstand

Zunächst wird der Startwert des Probenwiderstandes untersucht, der sich durch die Verdichtung bei Raumtemperatur mit Aufbringen der Vorkraft ergibt. Dabei werden die an Einzelkugeln in der Kondensatorentladungsanlage (im Folgenden KE-Anlage) und an Presslingen bestimmten Widerstände verglichen. Im Anschluss wird die Entwicklung des elektrischen Widerstands mit zunehmender Verdichtung bei Sintertemperatur dargestellt.

4.4.1 Ausgangszustand

Einzelner Kugelkontakt

Abbildung 4.5 zeigt einige vor der elektrischen Entladung in der KE-Anlage gemessene Einzelkontaktwiderstände für Kupfer und Chromstahl im Vergleich mit, unter Verwendung des Kontaktradius nach plastischer Verformung (Gleichung 2.31), berechneten Enge-

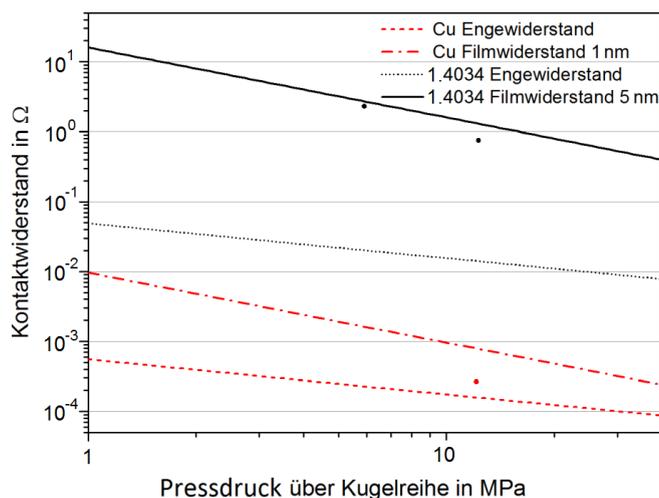


Abbildung 4.5: Kontaktwiderstände zweier Kugeln ($R = 500 \mu\text{m}$; einzelne Punkte) im Vergleich mit berechneten Werten für den Enge- und Filmwiderstand mit $\rho_{Cu_2O} = 0,002 \Omega\text{m}$ [114] und $\rho_{Cr_2O_3} = 0,1 \Omega\text{m}$ [127]. Bei Stahl bestimmt der Filmwiderstand den Kontaktwiderstand, bei Kupfer liegen die Messwerte zwischen den berechneten Kurven.

und Filmwiderständen (nach Gleichung 2.33 und 2.39). Die berechneten Kurven spiegeln dabei ausschließlich den mit steigender Presskraft wachsenden Kontaktradius wider und verlaufen entsprechend in doppelt-logarithmischer Darstellung als Geraden mit einem Anstieg von $-1/2$ für den Engewiderstand und -1 für den Filmwiderstand. Die Messwerte liegen für Stahl bei niedrigen Drücken etwas unterhalb der berechneten Werte für eine typische 5 nm Chromoxidschicht [111], wobei die Differenz mit steigendem Pressdruck wächst. Für die Kupferproben liegt der gemessene Widerstand zwischen berechnetem Enge- und Filmwiderstand, der Einfluss der sehr dünnen Oxidschicht auf den Widerstand ist allerdings auch deutlich geringer als beim Stahl.

Pulverpressling

In Abbildung 4.6 ist die Entwicklung des spezifischen elektrischen Widerstandes eines Pulverpresslings aus Kupfer als Funktion des Pressdruckes dargestellt. Dabei zeigt Teilbild (a) den Einfluss der Oxidschicht, Teilbild (b) den der Teilchengröße. Die Änderung des elektrischen Widerstandes während der Verdichtung bei Raumtemperatur kann für Pulver mit einer Oxidschicht in drei Bereiche eingeteilt werden. Zunächst fällt der Widerstand in doppelt logarithmischer Auftragung linear ab. Ausgehend von 0,1 MPa liegt der Widerstand je nach Dicke der Oxidschicht zunächst bei 10^4 bis $10^6 \Omega\text{cm}$ und sinkt bis zu einem Pressdruck von 3 bis 30 MPa auf 10^2 bis $10^5 \Omega\text{cm}$. Diesem Bereich schließt sich ein starker Abfall auf 10 bis $100 \Omega\text{cm}$ an. Anschließend verläuft die Kurve wieder linear. Der Einbruch des Widerstandes verschiebt sich mit wachsender Dicke der Oxidschicht zu höherem Druck. Die Kurven für die behandelten Kupferpulver, zum einen durch Beizen mit Schwefelsäure, zum anderen durch Reduktion unter Wasserstoff, weisen einen konstanten Anstieg von -1 auf. Dabei liegt der Widerstand der gebeizten Pulver, die zwar fast keine Oxidschicht mehr, jedoch immer noch einen hohen Sauerstoffanteil aufweisen, eine Größenordnung über dem der vollständig reduzierten Pulver. Mit zunehmender Teilchengröße sinkt bei den oxidierten Pulvern sowohl der Wert des spezifischen Widerstandes bei gegebenem Pressdruck als auch der für die mechanische Zerstörung der Oxidschicht notwendige Pressdruck. Aufgetragen über der Dichte verringern sich die Unterschiede im Widerstand. Der Einbruch vollzieht sich aber auch hier für feinere Pulver erst bei höherer Dichte. Die

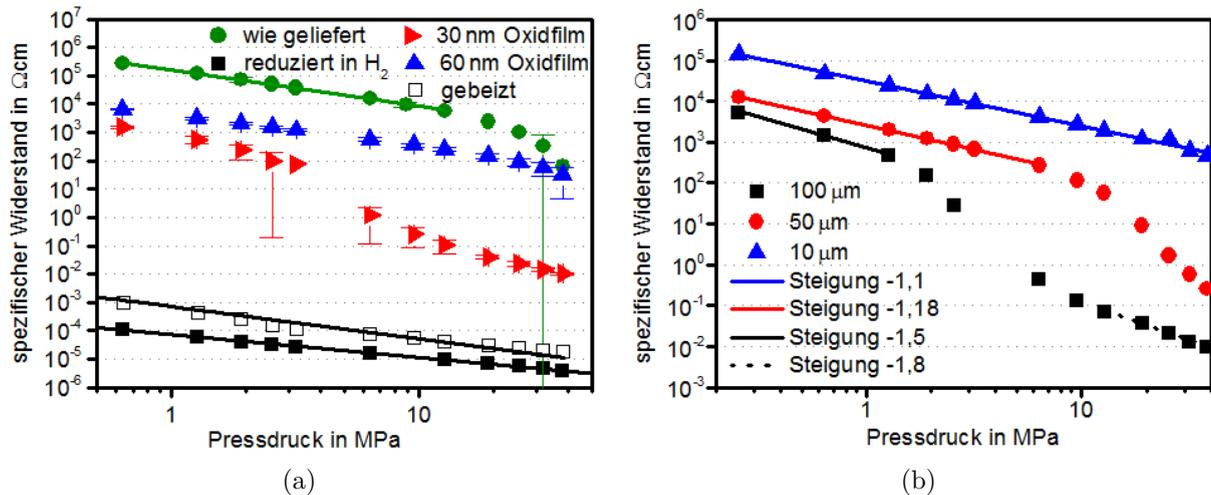


Abbildung 4.6: (a) Einfluss der Oxidschicht (Lieferzustand, reduziert, oxidiert) und (b) des Teilchenradius bei 30 nm Oxidschicht auf den elektrischen Widerstand von Kupfer bei Raumtemperatur.

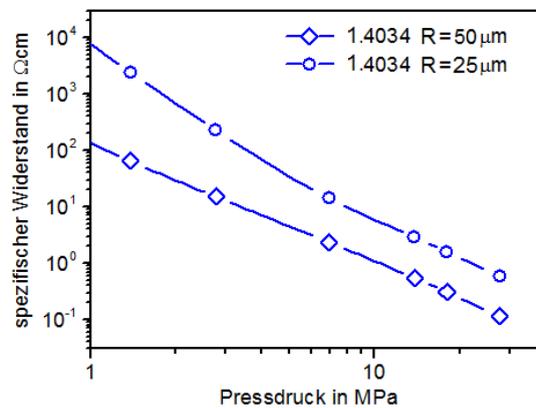


Abbildung 4.7: Pressdruckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von 1.4034 bei Raumtemperatur. Der Abfall der Widerstandskurve ist steil und deutet auf die kontinuierliche Zerstörung der Oxidschicht hin.

Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes des Stahlpulvers ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Im untersuchten Pressdruckbereich tritt in doppelt-logarithmischer Darstellung ein starker, annähernd linearer Abfall des spezifischen Widerstandes auf. Der Anstieg der Kurve liegt konstant bei etwa -2. Die bei oxidiertem Kupfer beobachtete Dreiteilung des Kurvenverlaufs tritt nicht auf. Mit einer Verdopplung der Teilchengröße geht eine Abnahme des Widerstands um eine Größenordnung einher.

4.4.2 Elektrischer Widerstand während des Sinterns

Für Kupfer- und Stahlpulver ist die Entwicklung des spezifischen elektrischen Widerstandes während der Verdichtung beim FAST in Abbildung 4.8 dargestellt. Die angegebenen Werte gelten für Raumtemperatur und wurden nach Aufheizen der Probe mit 100 Kmin^{-1} auf die jeweilige Messtemperatur, Halten für 5 Minuten und anschließendem Abkühlen gemessen.

Die Kurven für Kupfer und Stahl sind im Verlauf ähnlich. Sie beginnen bei Widerstandswerten in der Größenordnung der Messwerte beim Kaltverpressen der jeweiligen Pulver

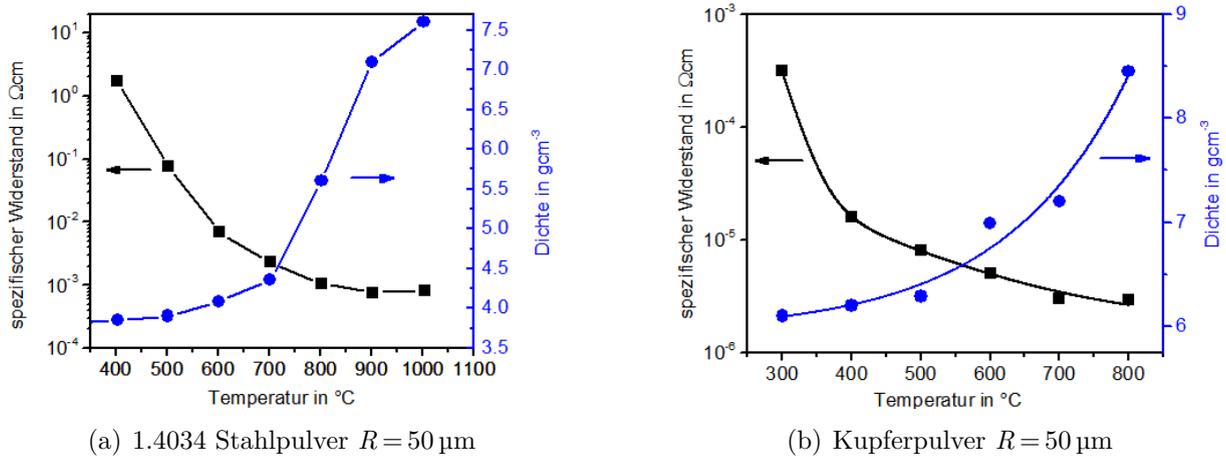


Abbildung 4.8: Spezifischer Widerstand und Dichte beim feldaktivierten Sintern von Stahl- und gebeiztem Kupferpulver; gemessen bei Raumtemperatur.

bei den verwendeten 17 MPa. Es folgt ein Abfall um mehrere Größenordnungen und eine langsame Annäherung an einen Wert etwas oberhalb des Literaturwertes für das Kompaktmaterial. Die Widerstandsänderung ist bei Stahl, kommend von einem deutlich höheren Startwert verglichen mit dem Widerstand des Kompaktmaterials, mit einem Abfall über vier Größenordnungen deutlich prägnanter als bei Kupfer mit nur zwei Größenordnungen. Der Vergleich der Dichte- und der Widerstandsentwicklung zeigt eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit noch vor Einsetzen des Schwindungsintensivstadiums ab unter 300 $^{\circ}\text{C}$ für Kupfer und ab 400 $^{\circ}\text{C}$ für Stahl.

4.5 Diskussion

Vom Einzelkontakt zum Pulverpressling

Aus der Betrachtung des Pulverpresslings als ein System parallel und seriell geschalteter elektrischer Widerstände (der Kontaktwiderstände R_K unter Vernachlässigung des Widerstands des kompakten Materials) folgt der Gesamtwiderstand mit der Anzahl serieller und paralleler Kontakte N_s und N_p , im einfachsten Fall der Anordnung in einem kubisch primitiven Gitter, bei elektrischer Gleichheit aller Kontakte:

$$R_{ges} = R_K \frac{N_s}{N_p}. \quad (4.1)$$

Die Anzahl serieller und paralleler Kontakte variiert mit der Packungsart der Pulverteilchen. Für die angenommene kubisch primitive Packung entspricht N_s der Probenhöhe geteilt durch den Durchmesser der Pulverteilchen und N_p dem Quadrat aus dem Probendurchmesser geteilt durch den Teilchendurchmesser. Vereint man die Gleichungen für den Kontaktradius unter der Annahme plastischer Verformung (2.31) und die Abhängigkeit von Enge- und Filmwiderstand von Kontaktradius mit Gleichung 4.1, folgt für den spezifischen Probenwiderstand ρ_P mit dem Teilchenradius R , Pressdruck P und Härte H :

$$\rho_P = \frac{\rho_{ox} d_{ox} H}{2PR} + \frac{\rho_{el}}{4} \sqrt{\frac{H}{P}}. \quad (4.2)$$

Dabei berücksichtigt der erste Term mit der Dicke d_{ox} und dem spezifischen Widerstand der Oxidschicht ρ_{ox} den Filmwiderstand und der zweite Term mit dem spezifischen elektrischen Widerstand des Metalls ρ_{el} den Engewiderstand.

Widerstand der Pulverpresslinge

Die Gleichung 4.2 verdeutlicht, dass der aus dem Engewiderstand resultierende Anteil am Gesamtwiderstand unabhängig von der Teilchengröße ist. Der aus einer Oxidschicht konstanter Dicke resultierende Filmwiderstandsanteil hingegen steigt mit abnehmender Teilchengröße linear an. Da real immer eine Oxidschicht vorhanden sein wird, wächst der spezifische Widerstand eines Pulverpresslings mit sinkender Pulverteilchengröße, wie es auch für alle untersuchten Pulver gemessen wurde.

Nach Gleichung 4.2 kann der Zusammenhang zwischen Widerstand und Pressdruck allgemein durch den Exponentialansatz $\rho_P \propto P^{-n}$ beschrieben werden, wobei n für den Filmwiderstand 1 und für den Engewiderstand $1/2$ ist. Bei elastischer Verformung sinkt n für den Filmwiderstand auf $2/3$ und für den Engewiderstand auf $1/3$ [128]. Der Kurvenverlauf bei stark oxidiertem oder reduziertem Kupferpulver entspricht den Erwartungen für plastische Verformung bei Dominanz des Filmwiderstandes, wobei die etwas höheren Werte von n auf eine mit der Verdichtung steigende Koordinationszahl zurückgeführt werden können, die bei niedrigen Drücken aus der zunächst noch stattfindenden Teilchenumlagerung resultiert, bei höheren Drücken dagegen eine Folge der Verdichtung des zunächst nicht perfekt gepackten Ausgangszustands ist [129]. Dabei steigt die Koordinationszahl in Pressrichtung von 2 bei der zunächst angenommenen kubisch primitiven Packung auf 6 für den Extremfall der dichtesten Packung.

Von der bei der Verdichtung des oxidierten Kupfers bei Raumtemperatur beobachteten dreigeteilten Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Pressdruck können folglich nur die Bereiche I und III mit einem Exponenten von 1 bis 1,4 dem Wachstum der Kontaktfläche zugeordnet werden. Bei niedrigem Pressdruck erfolgt zunächst ein Wachstum der Kontaktfläche bei intakter Oxidschicht. Im zweiten Bereich, dem Einbruch des Widerstandes, muss eine mechanische Zerstörung der Oxidschichten erfolgen. Die Lage dieses Bereiches hängt von der Stabilität der Schicht ab, welche mit steigender Schichtdicke zunimmt. Bei einer Schichtdicke von 30 nm beginnt deren Zerstörung bei 2 MPa, für eine 60 nm dicke Oxidschicht bei etwa 20 MPa. Im dritten Bereich wächst mit der mechanischen auch die metallische, elektrisch leitende Kontaktfläche, die, da die zerstörten Teile der Oxidschicht immer noch im Kontakt verbleiben, kleiner als die mechanische Kontaktfläche ist. Bei reduziertem Pulver entfallen naturgemäß die Bereiche I und II, wobei sich wegen der Versuchsdurchführung an Luft eine dünne Oxidschicht auf den Pulverteilchen nicht vermeiden lässt, die äußerst stabil ist [94]. Demnach entspricht die Kurve des reduzierten Kupferpulvers eher der einer plastischen Verformung mit intakter Oxidschicht minimalen Widerstandes.

Im Vergleich dazu fällt bei den Stahlpulvern selbst bei geringen Pressdrücken der Widerstand mit einem Spannungsexponenten von 2 stark ab. Dies lässt darauf schließen, dass von Beginn an eine teilweise Zerstörung der Oxidschicht auftritt, die auch bei 40 MPa noch nicht abgeschlossen ist.

Demnach haben besonders das Stahlpulver bei niedrigeren Pressdrücken, aber auch die Kupferpulver bei starker Oxidation, zu Prozessbeginn noch einen extrem hohen spezifischen Widerstand. Die Folgen werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

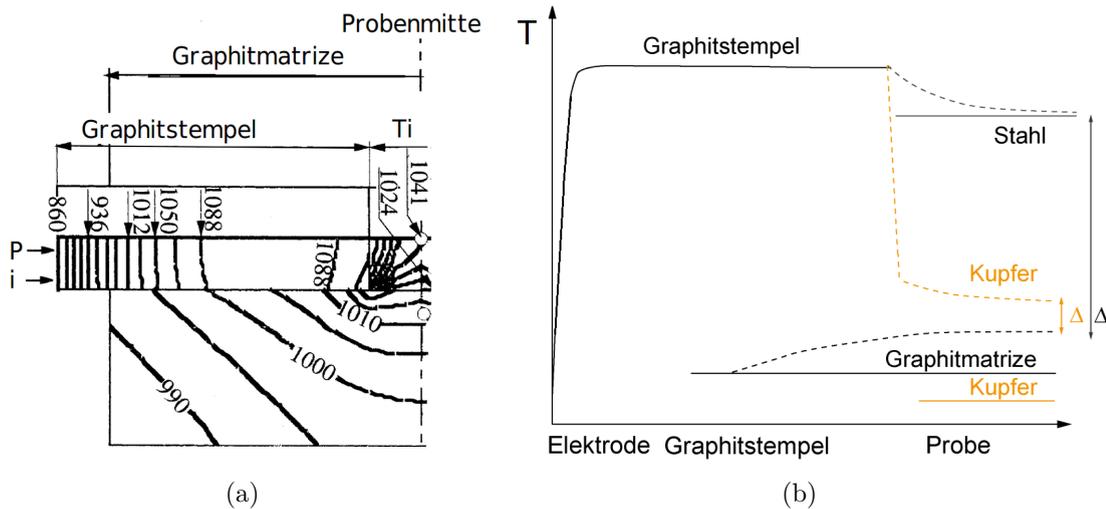


Abbildung 4.11: (a) Temperaturdifferenzen zwischen Probenmitte und Messpunkt in der Matrize nach einer FEM Simulation für Titan [132]. (b) Schematische Darstellung der Temperaturverläufe in Werkzeug und Probe für Kupfer und Stahl, wobei die durchgezogenen Linien die Temperatur nur durch Joulsche Erwärmung und die gestrichelten Linien unter zusätzlicher Berücksichtigung der Wärmeleitung zeigt.

Dies bestätigen die in Abbildung 4.10 (a) gezeigten Vergleichsmessungen des elektrischen Widerstands mit isolierter Matrize bei Verwendung reduzierten Kupferpulvers einerseits und isolierter Probe andererseits. Bei einem Kontaktwiderstand von $5 \text{ m}\Omega$ resultiert für Kupfer bzw. Stahl der im Teilbild (b) gezeigte Stromfluss mit dem daraus folgenden Anteil in der Probe freigesetzter Joulscher Wärme an der Gesamtwärmefreisetzung. Für die verschiedenen Kupferpulver ergibt sich ein Stromfluss durch die Probe von 20-70 % des Gesamtstromes, wobei dieser Anteil mit dem Sinterfortschritt und damit steigender Leitfähigkeit der Probe zunimmt.

Bei den stark oxidierten Kupferpulvern, besonders aber bei den Stahlproben (bei geringem Pressdruck von 17 MPa), kann davon ausgegangen werden, dass bis zum Erreichen einer hinreichend hohen Temperatur von 300 bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ nahezu kein Strom durch die Probe fließt.

In allen betrachteten Fällen wird der überwiegende Teil der Joulschen Wärme in den Pressstempeln aus Graphit freigesetzt (Vgl. [131]).

Temperaturverteilung

Eine von Matsugi [132] simulierte Verteilung der Temperatur in einem Graphitwerkzeug und der Titanprobe beim FAST ist in Abbildung 4.11 (a) gezeigt. Das Maximum der Temperatur liegt klar in den Graphitstempeln, welche den Stromfluss maßgeblich bestimmen und von wo die Wärme in die Probe und die Matrize geleitet wird. Die Temperatur fällt in der Simulation zur Probenmitte hin ab und viel stärker noch in Richtung der Spitze des Thermoelements in der Matrize. Schematisch ist der sich ergebende Temperaturverlauf entlang der z-Achse (in Pressrichtung) vom Anfang der Graphitstempel bis zur Probenmitte in Abbildung 4.11 (b) dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die zu erwartenden Temperaturen entsprechend der Freisetzung Joulscher Wärme, bestimmt durch die lokale Stromstärke und den spezifischen elektrischen Widerstand, für den Fall wieder, dass die Wärmeleitfähigkeit überall gleich Null wäre. In diesem Fall wäre die Temperatur in der Kupferprobe am niedrigsten, während die Matrize eine höhere Temperatur

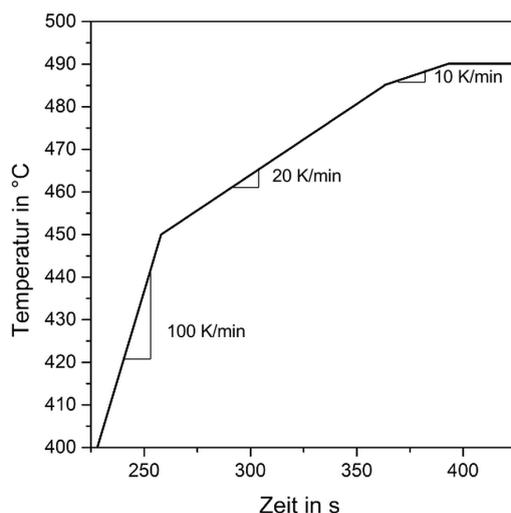


Abbildung 4.12: Zur Vermeidung von Temperaturübersteuerungen beim Aufheizen.

erreichen würde und die höchsten Werte in den Stempeln aufträten. Die gestrichelten Linien zeigen den durch die Wärmeleitung veränderten Temperaturverlauf. Die gemessenen Temperaturdifferenzen Δ für Kupfer und Stahl sind ebenfalls angedeutet.

4.6 Fazit

Nach Vorversuchen zur Temperaturregelung wurde der Hauptteil der Versuche mit dem Regelthermoelement in der Matrize gesteuert, da die Anlagentechnik darauf ausgelegt ist. Eine Anpassung der Steuerung wäre nur über eine Änderung der maschineninternen PID-Regelgrößen denkbar. Die Einhaltung des Temperaturregimes in der Probe wurde durch eine stufenweise Verlangsamung der Aufheizgeschwindigkeit vor Erreichen der Haltetemperatur erreicht, wie es in Abbildung 4.12 dargestellt ist. Für die Auswertung wird die über ein zusätzliches Thermoelement gemessene Temperatur in der Probenmitte verwendet. Diese liegt, je nach Sintertemperatur und Material, um 5 bis 100 K über der in der Literatur häufig ausschließlich angegebenen Matrizentemperatur.

Bei der Verwendung von Graphitwerkzeugen, wie sie standardmäßig für das Verfahren eingesetzt werden, fließen beim Aufheizen mit 100 bis 1000 Kmin^{-1} Ströme von 300 bis 1000 A ($1,5$ bis 6 Amm^{-2}), für das isotherme Halten je nach Temperatur ein etwas geringerer Strom zum Ausgleich der Wärmeverluste durch Strahlung an der Matrize und der Wärmeleitung in die gekühlten Elektroden. Der elektrische Widerstand ändert sich während der Verdichtung nur wenig; der Stromfluss ergibt sich hauptsächlich aus dem Widerstand der Graphitstempel, der mit steigender Temperatur geringfügig abnimmt. Dabei fließt je nach Probenmaterial etwa die Hälfte des Gesamtstromes von 200 bis 500 A (≈ 1 bis 3 Amm^{-2}) durch die Matrize, die andere Hälfte über die Probe. Bei stark oxidierten Pulvern oder (auf die Härte bezogen) geringer Presskraft, fließt der Strom zunächst vollständig durch die Matrize und erst ab einer Probentemperatur von über $0,3 T_m$ und der damit einhergehenden drastischen Verringerung des Probenwiderstandes auch durch den Pressling.

Bei einem Ersatz der Graphitstempel durch Kupferstempel kann eine Temperatur von über 300°C nur noch durch Verwendung zusätzlicher horizontaler Graphitfolien erreicht werden, da andernfalls der Maximalstrom der Anlage aufgrund des geringen elektrischen

Widerstandes nicht für eine hinreichende Wärmefreisetzung ausreicht. Beim Graphitwerkzeug ist der Strom dagegen deutlich kleiner als der Maximalstrom der Anlagentechnik. Die Folgen für die mikroskopische Temperaturverteilung, die sich aus dem Stromfluss durch die individuellen Pulverteilchen ergibt, werden im folgenden Kapitel behandelt. Die Einflussmöglichkeiten durch eine Variation des Pulsmusters werden im Kapitel A.2 betrachtet.

Kontaktbildung

In diesem Kapitel wird die Kontaktbildung dargestellt: der Teil des Prozesses, bei dem eine metallische Verbindung zwischen den Pulverteilchen entsteht. Diese ist beim freien Sintern üblicherweise durch eine Großwinkelkorngrenze zwischen den Pulverteilchen gekennzeichnet und entsteht, sobald die Oxidschicht an der Oberfläche der Pulverteilchen durch innere Reduktion oder Reaktion mit der Sinteratmosphäre abgebaut wird [5]. Im Fall des feldaktivierten Sinterns existiert, neben der Möglichkeit einer mechanischen Zerstörung durch die Presskraft, auch die Vorstellung des Schmelzens oder Verdampfens der Oxidschicht beziehungsweise des darunterliegenden Metalls oder einer elektrischen Zerstörung der Oxidschicht [133, 134]. Hauptanliegen dieses Kapitels ist es, die Bedingungen am unmittelbaren Prozessbeginn, insbesondere die Temperatur im Kontaktbereich, aber auch zusätzliche Kraftwirkungen als Folge des Spannungsabfalls über dem Teilchenkontakt und des Stromflusses durch die Pulverteilchen zu bestimmen, um die Möglichkeiten einer beschleunigten Kontaktbildung zu bewerten. Die dafür ausschlaggebenden ersten Strompulse werden hier durch Kondensatorentladungen über eine Reihe von meist drei Kugeln aus Kupfer oder Stahl nachgestellt. Dabei werden elektrischer Widerstand und Radius des Kontaktes sowie die Maximaltemperatur in der Kontaktstelle experimentell bestimmt. An verschiedenen Modellen werden die Temperatur im Kontakt und die genannten Kraftwirkungen berechnet. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse diskutiert und die Auswirkungen der Variation verschiedener Prozessparameter auf die Kontakttemperatur rechnerisch untersucht. Diffusionsprozesse bleiben unberücksichtigt und sind Schwerpunkt des folgenden Kapitels zum Kontaktwachstum.

5.1 Kontaktbildung an Einzelkontakten

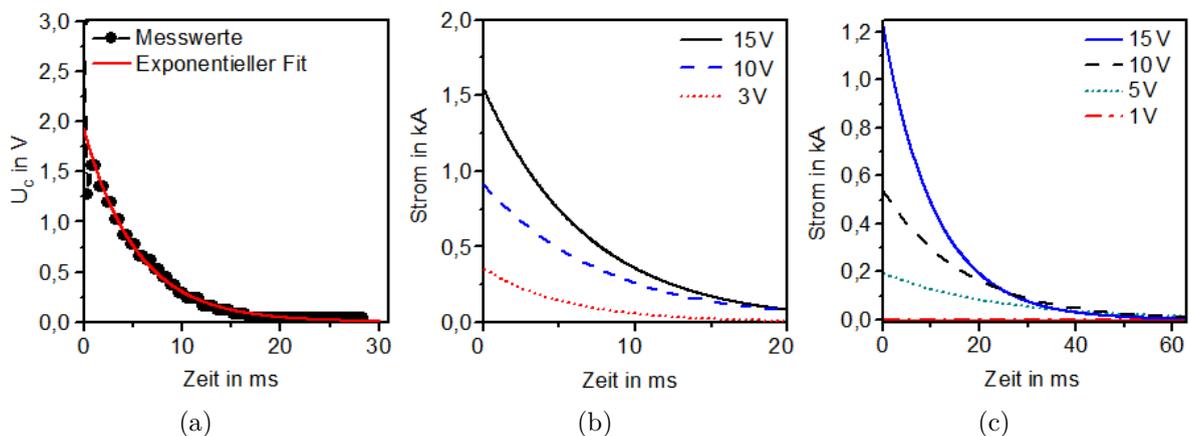


Abbildung 5.1: (a) Kondensatorspannung bei der Entladung mit exponentiellem Fit sowie aus der Ableitung der Anpassungsfunktion gewonnener Stromverlauf durch die Reihe aus (b) Kupfer- und (c) Stahlkugeln.

Abbildung 5.1 (a) zeigt, für eine Reihe von $R = 500 \mu\text{m}$ Kupferkugeln, den über dem Kondensator (siehe Abbildung 3.7 in Kapitel 3) gemessenen Spannungsabfall mit der exponentiellen Anpassungsfunktion. In Teilbild (b) ist der Stromverlauf als Ableitung dieser

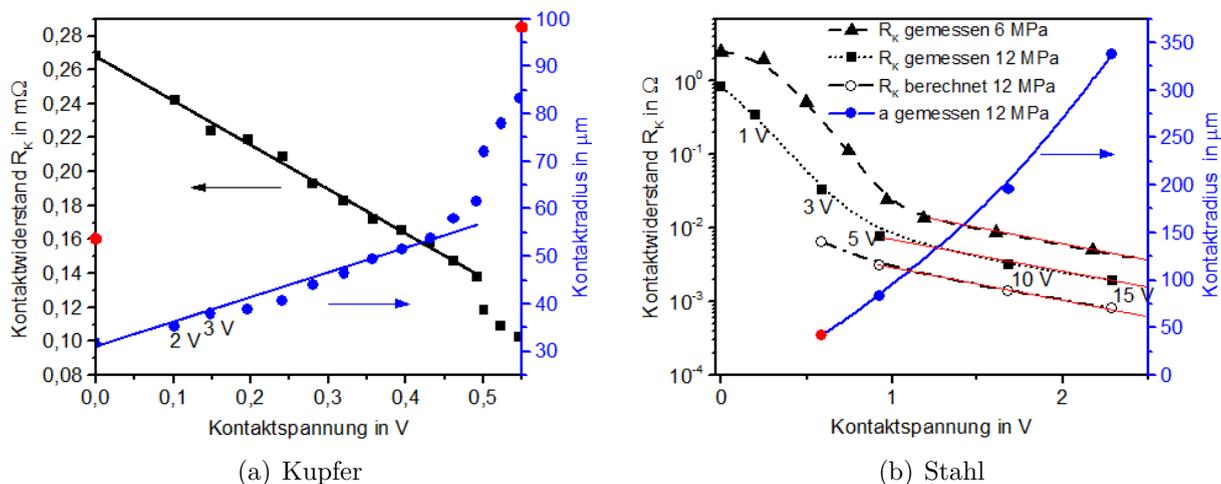


Abbildung 5.2: Entwicklung des Kontaktwiderstandes mit steigender Entladungsspannung an Kupfer- und Stahlkugeln mit $R = 500 \mu\text{m}$. 0 V entsprechen dem Ausgangswert vor dem Strompuls. Die Spannungsangabe an einigen Messpunkten bezeichnet die Kondensatorspannung.

Anpassungsfunktion nach der Zeit dargestellt. Aus den Startwerten des Stroms $I(t=0)$ bei den verschiedenen Kondensatorspannungen $U_C(t=0)$ ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz ein Anlagenwiderstand von $6\text{--}8 \text{ m}\Omega$. Der Startstrom steigt etwa linear mit der angelegten Spannung. Der Abfall von Strom und Spannung mit der Zeit erfolgt exponentiell, wie bei einer Kondensatorentladung erwartet. Die vom Produkt aus Kapazität des Kondensators und dem elektrischen Widerstand des Stromkreises bestimmte Zeitkonstante, die Zeit innerhalb der die Kondensatorspannung auf $1/e$ abgefallen ist, hängt bei den Kupferkugeln nicht von $U_C(t=0)$ ab und beträgt etwa 10 ms .

Für Stahlkugeln zeigt Abbildung 5.1 (c) den zeitlichen Verlauf des Entladungsstroms. Der elektrische Widerstand nach Beginn der Entladung liegt für Kondensatorspannungen bis drei Volt bei etwa einem Ohm und fällt dann nach einem starken Einbruch auf etwa $30 \text{ m}\Omega$ mit weiter steigender Entladungsspannung näherungsweise quadratisch auf $10 \text{ m}\Omega$ ab. Der Startstrom weist im letztgenannten Bereich folglich einen ebenso quadratischen Anstieg mit der Spannung auf. Die Zeitkonstante fällt für steigende Kondensatorspannungen von 5 bis 15 V von zunächst 25 auf etwa 10 ms ab, bei weniger als drei Volt liegt sie bei etwa einer Sekunde.

5.1.1 Entwicklung von Kontaktwiderstand und Kontaktradius

Der elektrische Widerstand eines einzelnen Kugelkontaktes nach Entladung einzelner Strompulse verschiedener Stärke ist in Abbildung 5.2 zusammen mit den lichtmikroskopisch an den Bruchflächen gemessenen und den aus den gemessenen Widerständen berechneten Kontaktradien für Kupfer- und Stahlkugeln dargestellt.

Bei den Kupferkugeln in Teilbild (a) sinkt der Kontaktwiderstand linear mit steigender Entladungsspannung, bis er ab einer Kontaktspannung von $0,45$ bis $0,5 \text{ V}$ (entspricht einer Kondensatorspannung von 11 V) beginnt, stärker abzufallen. Die über der gesamten Kugelreihe gemessene Probenspannung ist dabei nur ein Bruchteil von unter 10% der Gesamtspannung, der verbleibende Anteil fällt über dem Versuchsaufbau ab. Die aus den gemessenen Widerständen berechneten Kontaktradien wachsen wegen des zugrunde ge-

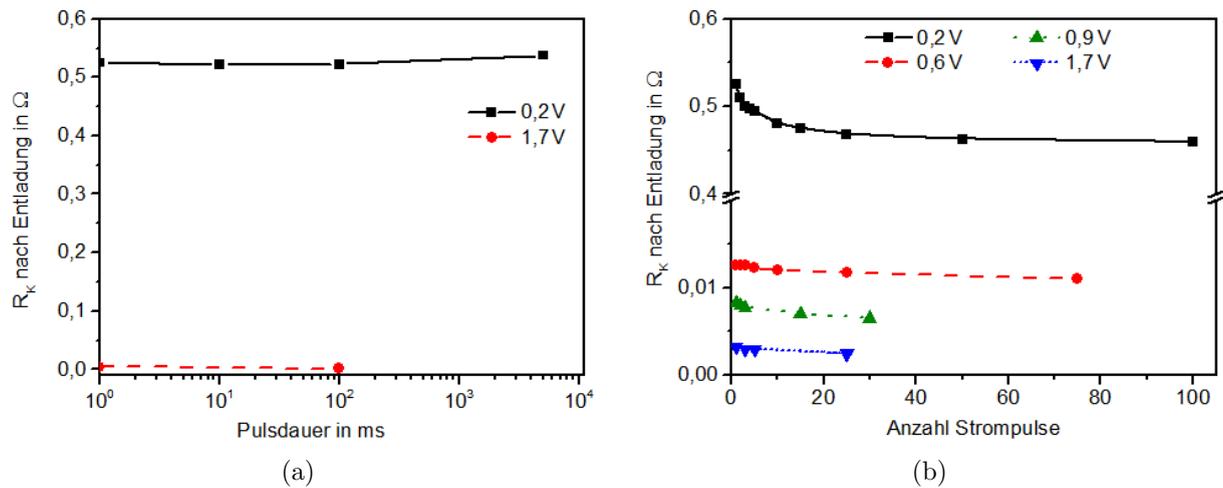


Abbildung 5.3: Kontaktwiderstand von zwei Stahlkugeln ($R = 500 \mu\text{m}$, $P = 12 \text{ MPa}$) (a) bei Abbruch der Entladung nach der dargestellten Zeit, (b) mit zunehmender Anzahl von Pulsen mit vollständiger Entladung.

legten umgekehrt proportionalen Zusammenhangs ($R_E \propto 1/a$) reziprok zum sinkenden Widerstand. Die beiden roten Punkte geben den entsprechend Gleichung 2.31 berechneten, durch plastische Deformation gebildeten Kontaktradius (bei 0 V) und den einzigen nach einer Entladung zuverlässig gemessenen Kontaktradius von $101 \pm 22 \mu\text{m}$ bei einem Spannungsabfall über dem Kontakt von 0,6 V (Kondensatorspannung 15 V) wieder. Bei allen Versuchen mit geringerer Spannung entstanden keine stabil zusammenhängenden Proben, deren Kontaktradius hätte vermessen werden können. Sowohl der bei 0,6 V gemessene Kontaktradius als auch der für plastische Deformation der Kupferkugeln vor dem Strompuls berechnete Wert liegen oberhalb der aus dem Engewiderstand berechneten Kontaktradien. Der gemessene Widerstand ist demnach größer als nach der Kontakttheorie vorhergesagt, wobei die Abweichung von +60 % vor der Entladung auf +15 % für die maximale Kontaktspannung von 0,6 V fällt.

In der entsprechenden Darstellung für Stahlkugeln in Abbildung 5.2 (b) ist der Kontaktwiderstand wegen der großen Änderungen im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen. Der Kontaktwiderstand nach der Entladung unterscheidet sich für geringe Spannungen kaum vom Ausgangswert. Zwischen 0,2 und 1 V fällt der Widerstand um zwei Größenordnungen. Für eine Kontaktspannung von mehr als einem Volt ist ein exponentieller Abfall zu beobachten, d.h. der Anstieg der logarithmischen Kurve beträgt -1. Die Kontaktspannung multipliziert mit der Anzahl der Kontakte entspricht bei geringen Spannungen fast der Kondensatorspannung und auch bei höheren elektrischen Lasten fällt nahezu die gesamte Spannung über der Probe ab. Die an den Bruchflächen gemessenen Kontaktradien nach der Entladung (siehe Abbildung 5.4) sind für Kontaktspannungen größer als 0,5 V aufgetragen. Ab dieser Spannung wurde zuverlässig ein stabiler Kontakt ausgebildet. Der aus den gemessenen Kontaktradien berechnete Kontaktwiderstand beträgt konstant etwa 40 % des gemessenen Wertes. Der Kontaktwiderstand ist somit wiederum größer als nach der Kontakttheorie für einen Engewiderstand zu erwarten wäre. Für Stahlkugeln wurde in einer Reihe von Versuchen die Entladungszeit und die Anzahl der Strompulse variiert. Die Entladungszeit wurde gesteuert, indem der Stromfluss nach 1, 10 oder 100 ms durch den Transistor unterbrochen oder die vollständige Entladung der Kondensatoren (innerhalb von maximal 5 s) abgewartet wurde. Abbildung 5.3 (a) zeigt, dass hierbei der

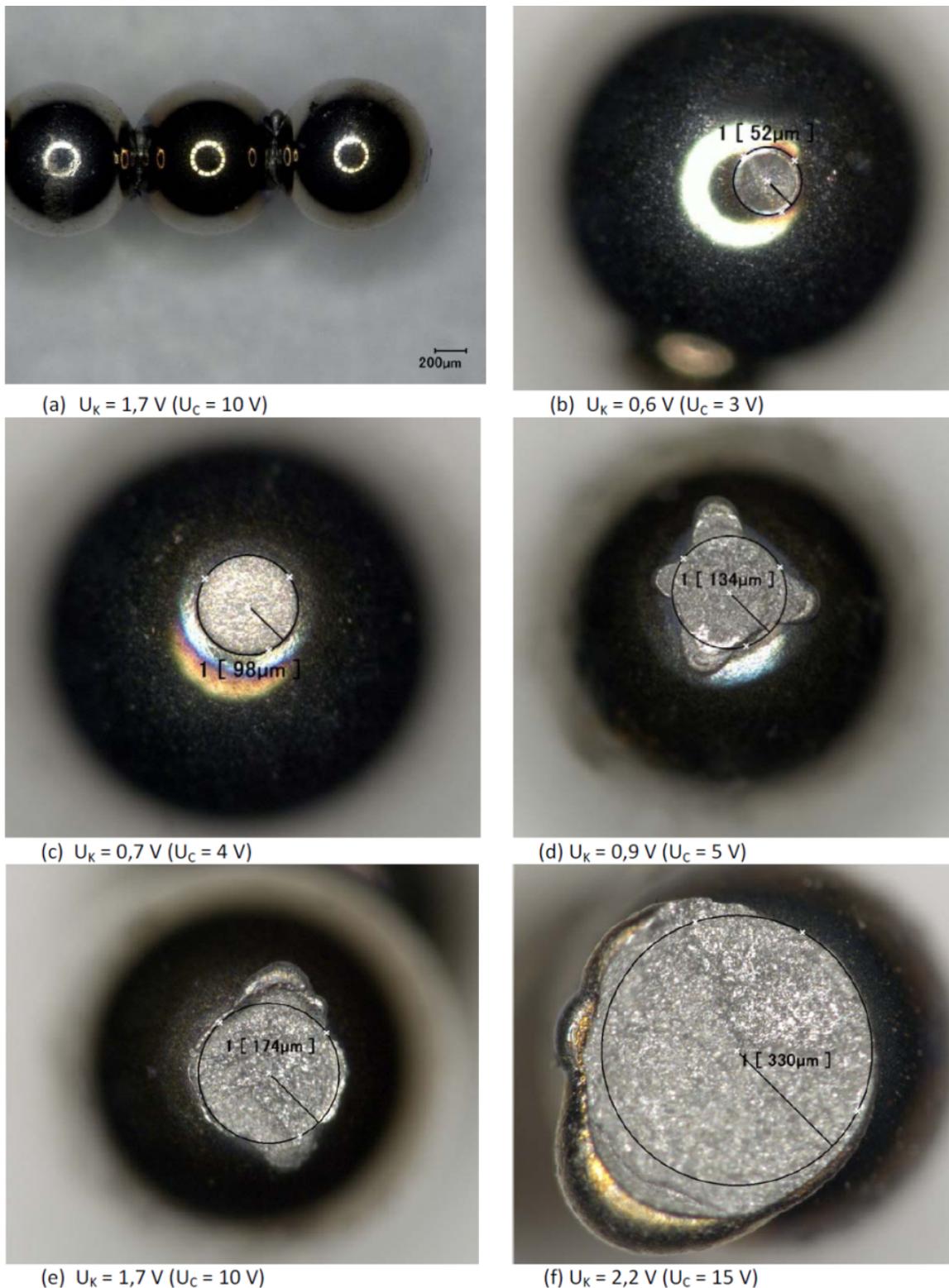


Abbildung 5.4: Durch Schmelzen gebildete Halsradien an Stahlkugeln; Bild (a) zeigt die Probe nach einer 1,7 V Entladung vor dem Aufbrechen der Kontakte. Ab 0,9 V (d) werden signifikante Mengen Schmelze aus dem Kontaktbereich gepresst.

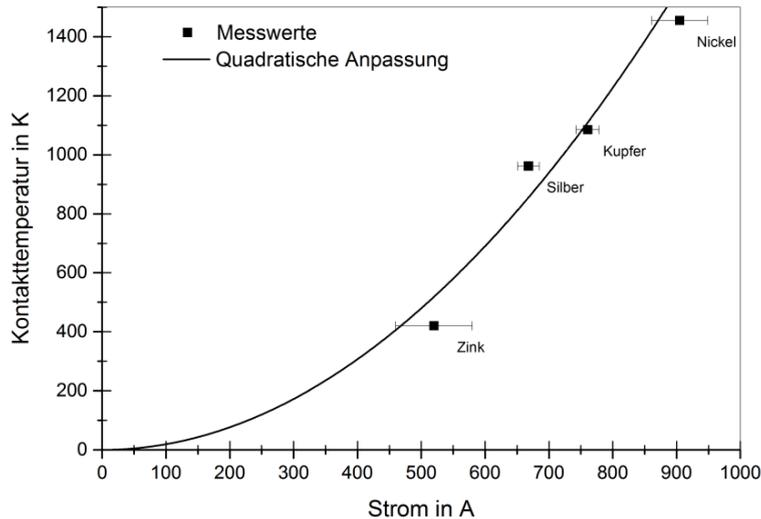


Abbildung 5.5: Auftragung der Schmelztemperatur der verschiedenen metallischen Beschichtungen der Kupferkugeln mit $R = 500 \mu\text{m}$ über dem Strom, bei welchem die Schicht erstmals geschmolzen ist.

Endwiderstand des Kontaktes von der Entladungszeit unabhängig ist. Um den Einfluss aufeinanderfolgender Strompulse auf den Kontaktwiderstand zu untersuchen, wurden bis zu 100 Pulse von 100 ms Pulsdauer durch die Reihe von Stahlkugeln geschickt. Nach jedem Einzelpuls mussten die Kondensatoren für etwa eine Sekunde wieder aufgeladen werden. Die in Abbildung 5.1 (b) gezeigten Kurvenverläufe unterscheiden sich, je nachdem, ob die Kontaktspannung oberhalb oder unterhalb von 0,4 V liegt. Geringere Spannungen haben je Puls nur einen schwachen Einfluss auf den Kontaktwiderstand, wobei erst nach etwa 20 Pulsen ein konstanter Wert erreicht wird. Bei höheren Entladungsspannungen fällt der Kontaktwiderstand, wie bereits für die Variation der Entladungsspannung beschrieben, sofort mit dem ersten Puls drastisch ab und wird von folgenden Pulsen kaum noch beeinflusst.

Für Kupferkugeln wurde bei Kontaktspannungen unter 0,5 V weder ein Einfluss der Pulsdauer noch der Pulszahl beobachtet. Für höhere Spannungen konnte wegen der mit den hohen Strömen einhergehenden Zerstörung des Transistors nur eine Messung durchgeführt werden.

5.1.2 Kontakttemperatur bei einer Kondensatorentladung

Die galvanisch mit 2-4 μm dicken Schichten aus Zink, Silber und Nickel versehenen Kupferkugeln wurden in demselben Versuchsaufbau steigenden Entladungsspannungen ausgesetzt, bis die Kugeln aneinander hafteten, d.h. bis eine schmelzflüssige Phase im Kontakt entstanden war. Aus der Ableitung der Spannungs-Zeit Kurve wurde wiederum der Stromverlauf berechnet. Die Abbildung 5.5 zeigt als Ergebnis der Versuche die Kontakttemperatur als Funktion des maximalen Entladungsstroms. Dafür wurde die Schmelztemperatur des jeweiligen Schichtmaterials über dem Strom aufgetragen, der für ein Aufschmelzen der Schicht mindestens notwendig war. Die gemessenen Werte lassen sich durch eine quadratische Funktion anpassen, die aus dem Anstieg der Jouleschen Wärme mit dem Quadrat des Stromes folgt. Werden aus dieser Kurve Werte der Übertemperatur für niedrigere Strö-

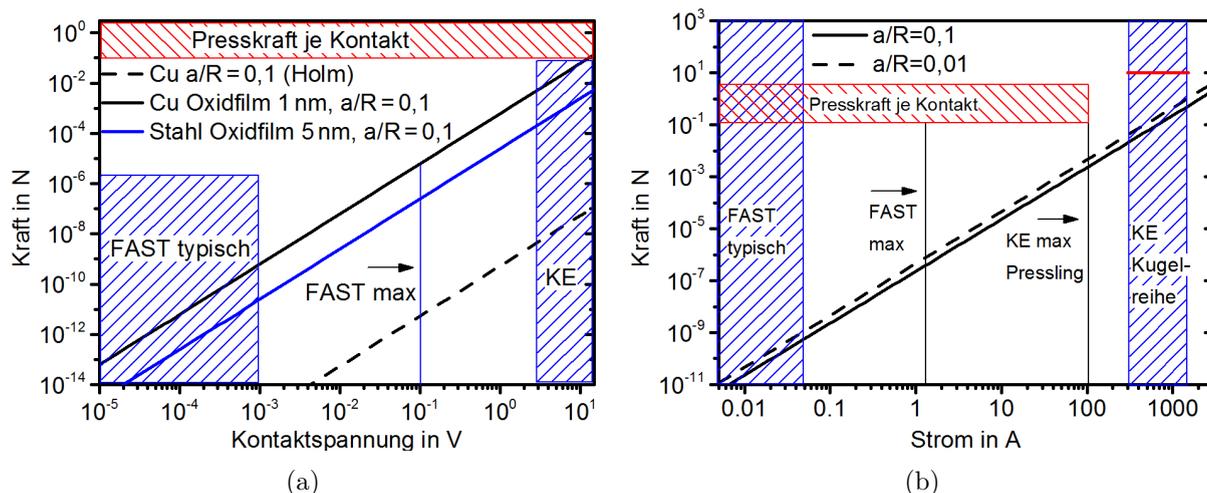


Abbildung 5.6: Nach den Gleichungen 5.1 und 5.4 berechneter Betrag der Kraftwirkung auf den Kontakt in z-Richtung. Die elektrostatische Kraft (a) ist anziehend, gestrichelt ist eine Abschätzung von Holm [46] für einen reinen Engwiderstand zwischen zwei gekreuzten Drähten gegeben. Die elektrodynamische Kraft (b) wirkt abstoßend.

me extrapoliert, ergibt sich für eine Temperaturerhöhung von 1 K ein Strom von rund 23 A und für 10 K von etwa 74 A. Die dazugehörigen Stromdichten über den gesamten Kugelquerschnitt sind 29 bzw. 94 Amm^{-2} .

5.1.3 Elektrostatische und elektrodynamische Kräfte

Der Stromfluss durch den elektrischen Kontakt verursacht zusätzlich anziehende und abstoßende Kräfte, die der über die Elektroden auf den Teilchenkontakt aufgebrauchten Druckkraft überlagert sind. Die anziehenden Kräfte sind elektrostatischer Natur und folgen aus dem Spannungsabfall über dem Kontakt, in dessen Folge sich die unterschiedlichen Potentiale auf beiden Seiten der Kontaktebene anziehen. Im einfachsten Fall, wenn die gesamte Kontaktspannung über einer Oxidschicht abfällt, folgt direkt aus dem Coulomb'schen Gesetz unter Verwendung der Kapazität eines Plattenkondensators:

$$F = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon U_K^2 \pi a^2}{d_{ox}^2} \right). \quad (5.1)$$

Berechnete Werte für die Oxidschichtdicke je Pulverteilchen d_{ox} von 1 nm Cu_2O bzw. 5 nm Cr_2O_3 sind in Abhängigkeit vom Spannungsabfall über dem Kontakt in Abbildung 5.6 (a) dargestellt. Die anziehende Kraft zwischen den beiden Kontaktpartnern steigt mit der Spannung wie auch mit abnehmender Oxidschichtdicke (dem Plattenabstand) und zunehmendem Kontaktradius quadratisch. Sie liegt bei FAST-typischen Kontaktspannungen von 10^{-5} bis 10^{-3} V bei 10^{-13} bis 10^{-10} N je Kontakt für Kupfer und 10^{-15} bis 10^{-11} N je Kontakt für Stahl. Der Maximalwert der Kontaktspannung beim FAST von 0,1 V führt zu einer Kraft von 10^{-5} beziehungsweise 10^{-7} N je Kontakt für Kupfer respektive Stahl. Bei den Kondensatorentladungen können Kräfte im Bereich von Millinewton erreicht werden. Die mechanische Presskraft der Stempel ist, auf den Einzelkontakt bezogen, schraffiert in Abbildung 5.6 (a) eingetragen; bei den KE-Versuchen lag das Minimum der Kraft bei 5 N.

Die abstoßenden elektrodynamischen Kräfte folgen aus der Wechselwirkung der antiparallel zur Kontaktebene verlaufenden Komponenten der Stromlinien. Unter Verwendung

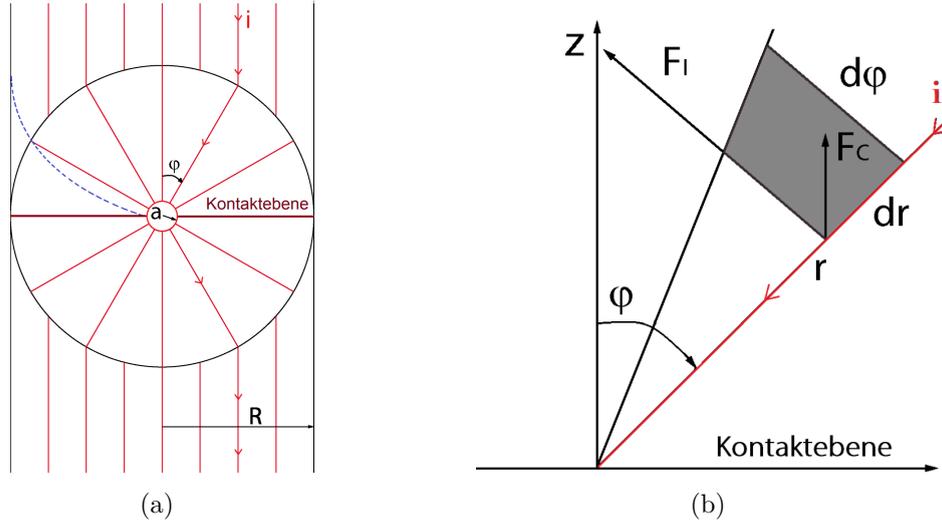


Abbildung 5.7: (a) Schnitt durch einen zylindrischen Leiter mit Radius R , bei dem in der Kontaktebene der Stromfluss i nur durch die perfekt leitende Engstelle, eine Kugel mit Radius a , möglich ist. Die Stromlinien sind gleichmäßig über den Winkel φ verteilt. Die Kontur eines sphärischen Pulverteilchens ist mit der gestrichelten Linie angedeutet. (b) Vergrößerter Ausschnitt um ein infinitesimales Volumenelement dV mit der auf dieses wirkenden Lorentzkraft F_I und dem in z -Richtung wirkenden Anteil F_C .

eines vereinfachten, gleichmäßig radial auf den elektrischen Kontakt gerichteten, Stromflusses wie in Abbildung 5.7(a) dargestellt, sodass $I \neq f(\varphi)$ (vgl. auch [94]), wirkt auf das in Teilbild (b) gezeigte Volumenelement dV durch das Stromelement dI mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der magnetischen Feldstärke H die Kraft

$$F_c = \mu_0 H dI dr \sin\varphi. \quad (5.2)$$

Das Volumenelement dV ist Teil eines konischen Ringes um die z -Achse, das vom Stromanteil $I \sin\varphi d\varphi$ durchflossen ist, sodass mit der magnetischen Feldstärke [94]

$$H = \frac{I}{2\pi r} \frac{1 - \cos\varphi}{\sin\varphi} \quad (5.3)$$

nach Integration über den gesamten Kontakt (r von a bis R und φ von 0 bis $\pi/2$) mit dem Kontaktstrom I_K die abstoßende Kraft

$$F = 10^{-7} I_K^2 \ln \frac{R}{a} \quad (5.4)$$

folgt. Diese steigt quadratisch mit dem Stromfluss durch den Kontakt. Sie erreicht 10^{-10} N je Kontakt für typische FAST Bedingungen und steigt für die maximale Stromdichte bei FAST Versuchen auf 10^{-7} N je Kontakt, bei den KE-Experimenten auf einige Newton.

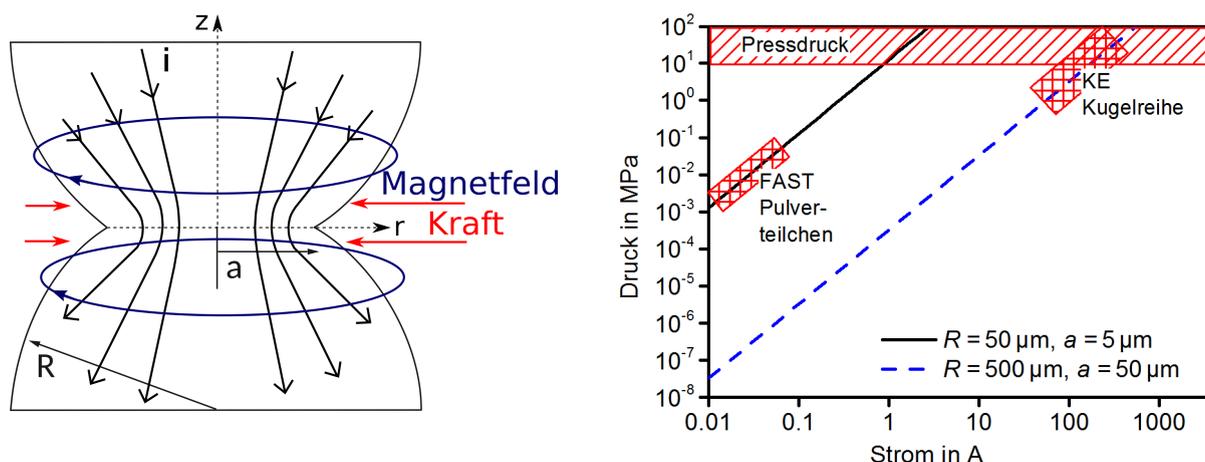


Abbildung 5.8: (a) Schematische Darstellung zum Pinch Effekt; (b) Berechnete Druckspannung in Folge des Stromflusses durch zwei Pulverteilchen ($R = 50 \mu\text{m}$) oder Kugeln ($R = 500 \mu\text{m}$) nach Gleichung 5.6.

5.1.4 Pinch Effekt

Der Stromfluss durch den Kontakt erzeugt ein Magnetfeld, dessen Lorentzkraft nach Abbildung 5.8 (a) auf die z-Achse gerichtet ist. Für eine konstante Stromdichte in der Kontaktebene ergibt sich nach Raichenko [135] ein azimuthaler Druck von:

$$P(r) = -\frac{\mu_0(a^2 - r^2)I_K^2}{4\pi^2 a^4}. \quad (5.5)$$

Berücksichtigt man nach Gleichung 2.38 die Abhängigkeit der Stromdichte von r , so folgt:

$$P(r) = -\frac{\mu_0(a^2 - r^2)i(r)^2}{4} = \frac{\mu_0 I_K^2}{(4\pi a^2)^2}. \quad (5.6)$$

Der Druck wirkt dann auf alle Volumenelemente in der Kontaktebene, unabhängig von deren Lage, mit einem Viertel des Maximalwertes aus Gleichung 5.5. Drücke für eine maximale Stromdichte über der Probe beim feldaktivierten Sintern erreichen bis zu 0,01 MPa. Entsprechende Stromdichten einer Kondensatorentladung erzeugen Drücke von mehreren MPa.

5.2 Temperaturverteilung im Teilchenkontakt

Die Temperaturverteilung bei der Kontaktbildung soll für zwei Kugeln mit Radius R und Kontaktradius a als Folge des Stromflusses durch den Kontakt, wie in Abbildung 5.9 (a) dargestellt, berechnet werden. Jede nicht rein numerische Lösung wird noch weitere, vereinfachende Annahmen treffen müssen. Ausgehend von den Oberflächeneigenschaften der Pulverteilchen muss ein Kontakt mit Oxidschicht von einem solchen mit reinem Engewiderstand unterschieden werden. Im ersten Fall wird die Freisetzung der Joulschen Wärme von dem spezifischen elektrischen Widerstand des Oxides bestimmt und erfolgt nahezu ausschließlich in der Kontaktebene. Im zweiten Fall bestimmt der spezifische elektrische Widerstand des Metalls die Wärmefreisetzung, die näherungsweise innerhalb einer Kugel mit Radius a erfolgt. Für die Wärmeableitung ist stets die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Metalls relevant.

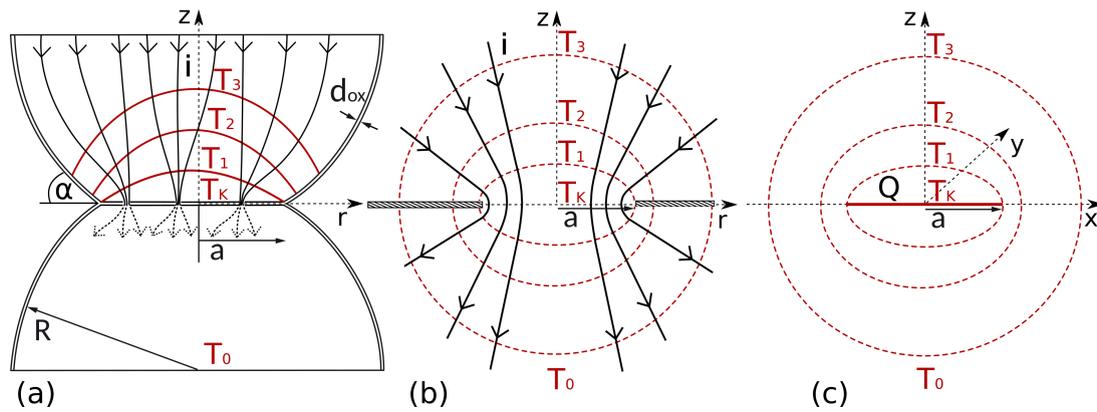


Abbildung 5.9: Skizzen von Modellen für die Wärmefreisetzung und die Wärmeableitung im Teilchenkontakt; (a) Realfall mit idealisierter Kugelgeometrie und Stromfluss durch die teilweise zerstörte Oxidschicht; (b) Modell I: elektrischer Kontakt zwischen zwei halbnendlichen Körpern mit Joulscher Erwärmung im Volumen um den Kontakt und (c) Modell II: Wärmefreisetzung nur in einer Kreisfläche mit Radius a zwischen zwei halbnendlichen Körpern.

Im Folgenden wird der zeitliche Verlauf der Temperatur auf mikroskopischer Ebene beschrieben, wobei für einen einzelnen Strompuls, wie in Abbildung 5.10 skizziert, bis zu fünf Phasen unterschieden werden können. Ausgehend von der Temperatur T_0 im Pulverteilchen wird die Wärme bei Betrachtung des Engewiderstandes im Volumen des Kontaktbereiches, für einen Filmwiderstand in der Kontaktebene freigesetzt. Zunächst steigt die Temperatur im Kontakt rasch an, ohne die Temperatur im Teilchenzentrum zu beeinflussen (Phase 1, instationär) und erreicht anschließend einen Gleichgewichtswert (Phase 2, stationär). Erreicht die Wärmefront, vom Kontaktbereich ausgehend, durch Wärmeleitung das Teilchenzentrum (Phase 3), steigt die Temperatur im Kontaktbereich und im Teilchenzentrum an. Der Temperaturunterschied zwischen Kontakt und Teilchenzentrum wird dabei geringer [136]. Nach Ende des Strompulses kühlt der Kontaktbereich schnell auf die neue mittlere Temperatur des Teilchens T_1 ab, ohne diese wesentlich zu erhöhen, da das Kontaktvolumen nur einen Bruchteil des Teilchenvolumens ausmacht (Phase 4). In Phase 5 kühlt das Teilchen gleichmäßig und minimal ab, da Wärme durch Wärmestrahlung an der Außenwand der Matrice und gegebenenfalls Wärmeleitung durch die gekühlten Elektroden abgegeben wird.

5.2.1 Temperaturanstieg - instationäre Lösung

Für einen Kontakt mit Oxidschicht, aber bei einem kleinen Kontaktradius zwischen den Pulverteilchen auch für den Engewiderstand, ist es zweckmäßig, das Zwei-Teilchen Modell (Abbildung 5.9 (a)) durch eine kreisförmige, flächige Wärmequelle in der Kontaktebene, umgeben vom unendlichen Material, zu ersetzen, wie es in Abbildung 5.9 (c) dargestellt ist. Dies soll als Modell II bezeichnet werden. So kann, zumindest mit temperaturunabhängigen Materialparametern, der Aufheizvorgang mathematisch beschrieben werden. Dafür bietet sich die Lösung nach Problem 10.5-III von Carslaw und Jaeger [137] an, die für eine im unendlichen Material konstante Temperatur $T_0 = 0^\circ\text{C}$ mit der Wärmequelle Q je Einheitsfläche und Einheitszeit innerhalb der Kreisfläche $a > x^2 + y^2$ für die Temperatur an $x, y = 0$ erhalten [137]:

$$T(t) = \frac{Q\sqrt{\alpha t}}{\lambda} \left(i \operatorname{erfc} \frac{z}{\sqrt{4\alpha t}} - i \operatorname{erfc} \frac{(z^2 + a^2)^{1/2}}{\sqrt{4\alpha t}} \right). \quad (5.7)$$

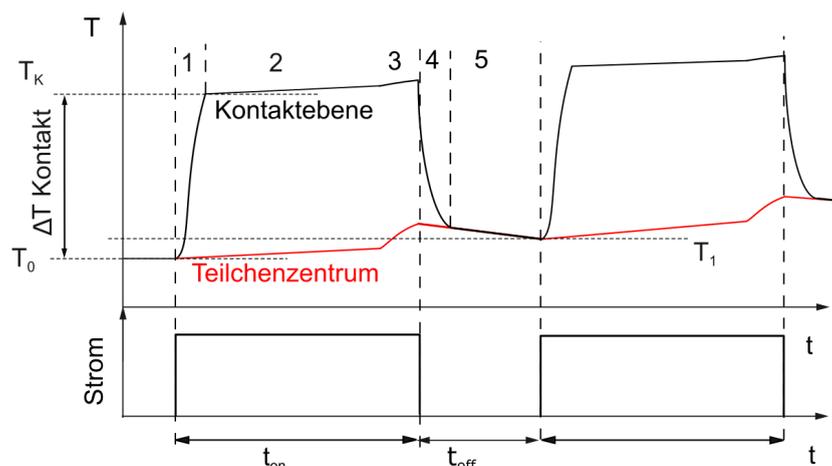


Abbildung 5.10: Temperatur im Teilchenkontakt und im Teilchenzentrum bei Erwärmung durch einen gepulsten Strom. Nach einer instationären Phase 1 sind Wärmefreisetzung und Wärmeableitung im Kontakt gleich (stationäre Phase 2) bis die Wärmefront das Teilchenzentrum erreicht (Phase 3). Nach dem raschen Abfall der Temperatur im Kontakt (Phase 4) sinken Kontakt- und Zentrumstemperatur gleichmäßig als Folge des Wärmeverlustes der Probe (Phase 5).

Die Wärmequelle Q , die Joulsche Wärme, ist grundsätzlich zeitabhängig, wenn Stromfluss, Kontaktradius und spezifischer Widerstand als Folge der Erwärmung variieren. Innerhalb eines einzelnen FAST-Strompulses werden diese Größen als konstant angenommen, wie es die Ergebnisse der Mehrfachpulsversuche an Stahlkugeln nahelegen. Mit dem Kontaktwiderstand R_K ist die Joulsche Wärme:

$$Q = \frac{R_K I_K^2}{\pi a^2}. \quad (5.8)$$

Aus der Kombination von 5.7 und 5.8 kann die Temperaturerhöhung entlang der z -Achse berechnet werden:

$$T(t) = \frac{R_K I_K^2 \sqrt{\alpha t}}{\pi a^2 \lambda} \left(i \operatorname{erfc} \frac{z}{\sqrt{4\alpha t}} - i \operatorname{erfc} \frac{(z^2 + a^2)^{1/2}}{\sqrt{4\alpha t}} \right) \quad (5.9)$$

Am wärmsten Punkt, dem Ort der Wärmefreisetzung, d.h. in der Kontaktebene ($z = 0$), ist die Kontakttemperatur dann:

$$T_K(t) = \frac{R_K I_K^2}{\pi a \lambda} \left(\operatorname{erfc} \frac{a}{\sqrt{4\alpha t}} - \frac{\exp\left(-\frac{a^2}{\sqrt{\pi 4\alpha t}}\right)}{a(4\alpha t)^{-1/2}} + \frac{\sqrt{4\alpha t}}{a} \right) \quad (5.10)$$

Für eine Ausgangstemperatur $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ist die Kontakttemperatur T_K mit der Übertemperatur ΔT_K als Differenz von T_K und T_0 identisch.

Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes hängt von der Größe des Kontaktes a und der Temperaturleitfähigkeit des Materials α ab. Tabelle 5.1 listet für Kupfer, den Stahl 1.4034 und den austenitischen Stahl 1.4301 (da 1.4034 bei Sintertemperatur austenitisch ist) und verschiedene Kontaktradien die Dauer bis zum Erreichen von 90 % der Kontakttemperatur auf. Bei 10 μm Kontaktradius folgen für Kupfer 40 μs sowie 0,6 ms für martensitischen Stahl und 1,3 ms für austenitischen Stahl. Die Zeit steigt quadratisch mit dem Kontaktradius, sodass bei einem Kontaktradius von 100 μm , wie er bei den KE-Versuchen auftreten kann, für Kupfer bereits 4 und für den martensitischen Stahl

Tabelle 5.1: Zeit bis zum Erreichen von 90 % der Übertemperatur (bei $\tau = 100$) in Millisekunden für Kupfer, Stahl 1.4034 und Stahl 1.4301

Kontaktradius	1 μm	10 μm	50 μm	100 μm
Kupfer	0,0004	0,04	1,1	4,4
1.4034 (Martensit)	0,0059	0,59	14,8	59
1.4301 (Austenit)	0,023	1,3	32,9	132

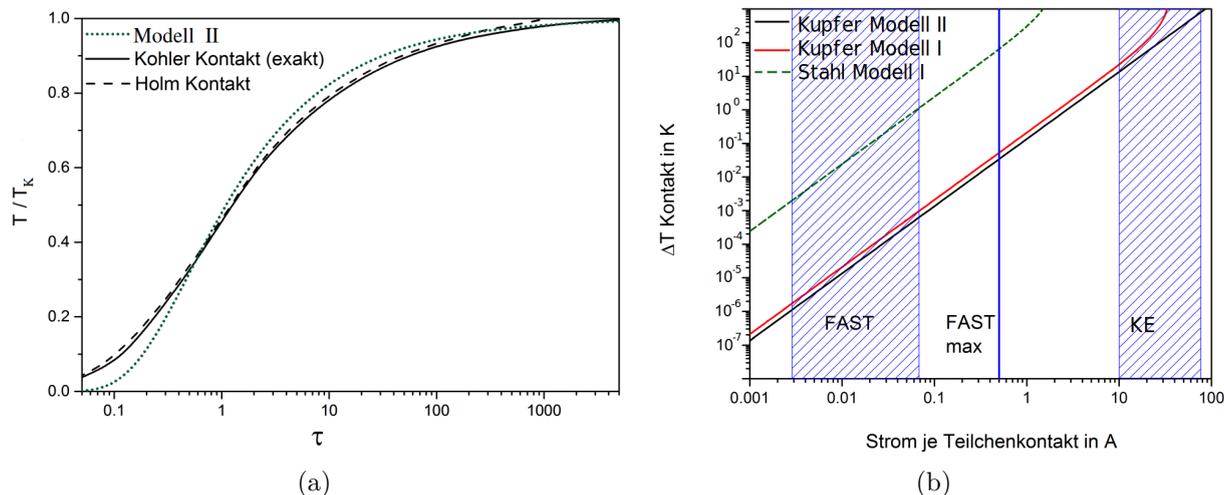


Abbildung 5.11: (a) Vergleich des Temperaturanstieges als Funktion des material- und geometrieunabhängigen Parameters τ nach Modell II mit numerischen Berechnung von Kohler und einem einfachen Modell von Holm. (b) Vergleich der Übertemperatur nach den Modellen I (temperaturabhängige Materialparameter) und II.

59 ms vergehen, bis die stationäre Kontakttemperatur erreicht wird. Im FAST Prozess kann daher von einem sofortigen Erreichen des stationären Zustandes mit Einsetzen des Stromflusses ausgegangen werden. Bei den Kondensatorentladungen erreicht die Kontakttemperatur teilweise nur 50 % des stationären Maximalwertes. Deshalb wurde bei den Mehrfachpulsversuchen an Stahlkugeln nach dem ersten Puls kein Auftreten von schmelzflüssiger Phase und damit kein Kontaktwachstum mehr beobachtet, obwohl Kontaktspannung weiter oberhalb der für das Erreichen der Schmelztemperatur notwendigen Spannung (der Schmelzspannung) lag.

Vergleich der Lösung mit anderen Modellen

Es existieren in der Literatur zwei weitere Ansätze mit Lösungen des Problems, denen beiden die Freisetzung Joulscher Wärme im Volumen des Kontaktes zugrunde liegt. Holm [46] verwendet ein einfaches Modell analog dem hier für die Berechnung der elektrodynamischen Kraft verwendeten. Kohler und Zieselak [102] erhielten unter Zuhilfenahme einer Reihe numerischer Lösungen eine mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmende Lösung für den Stromfluss durch eine Engstelle nach Abbildung 5.9 (b). In der reduzierten Zeit τ sind die temperaturunabhängigen, materialspezifischen Parameter Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität sowie die Kontaktgröße zusammengefasst, wobei $\tau = \lambda/(\rho a^2) t$. Mit den in Abbildung 5.11 (a) verglichenen Modellen zur Erwärmung des Kontaktes werden nach den ersten Mikrosekunden des Stromflusses vergleichbare Zeiten für den Anstieg der Kontakttemperatur auf den stationären Wert erhalten.

5.2.2 Gleichgewichtstemperatur - stationäre Lösung

Ist der stationäre Zustand erreicht, vereinfacht sich Gleichung 5.10 für das Modell II zu:

$$T|_{z=0} = \frac{R_K I_K^2}{\pi a \lambda}. \quad (5.11)$$

Nach einer Herleitung von Greenwood [100] kann die stationäre Lösung der Wärmeleitungsgleichung auch für den Stromfluss durch eine Engstelle im unendlich ausgedehnten Material (bzw. $a \ll R$) und unter Verwendung des temperaturabhängigen spezifischen elektrischen Widerstandes $\rho_{el} = \rho_0(1 + \alpha_\rho T)$ und der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit $\lambda = \lambda_0(1 - \alpha_\lambda T)$ berechnet werden. Danach ist (siehe auch Gleichung 2.43) mit $R_E = \rho_0/2a$ die Kontakttemperatur in Abhängigkeit von Kontaktstrom I_K und Kontaktradius a :

$$T_K = \left\{ \left[\cos \left(\frac{I_K}{2a} \sqrt{\frac{(\alpha_\rho - \alpha_\lambda)\rho_0}{\lambda_0}} \frac{\alpha_\rho - \alpha_\lambda}{\alpha_\rho} \right) \right]^{-1} - 1 \right\} \frac{1}{\alpha_\rho - \alpha_\lambda}. \quad (5.12)$$

Diese Lösung wird im Folgenden als Modell I bezeichnet. Die nach den Gleichungen 5.11 und 5.12 berechneten Kontakttemperaturen sind in Abbildung 5.11 gegenübergestellt. Für eine Temperaturerhöhung im Kontakt von weniger als 100 K stimmen beide Modelle gut überein. Eine geringfügige Erwärmung kann naturgemäß bei der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Materialparameter zu keinem Fehler führen. Erst bei hohen Kontaktströmen weit oberhalb der typischen Ströme des feldaktivierten Sinterns weicht die Lösung mit temperaturabhängigen Materialparametern (Modell I) immer stärker in Richtung höherer Übertemperaturen von der einfacheren Lösung (Modell II) ab. Zur übersichtlichen Einschätzung der Auswirkungen einer Veränderung der Teilchengröße, des Kontakthalses oder der Prozessparameter reicht Modell II daher aus, auch wenn die Berechnungen für die Grafiken der folgenden Abschnitte mit temperaturabhängigen Materialkennwerten erfolgten.

Geometriemodell-bedingte Abweichungen vom Realfall

Die Vereinfachung der Geometrie zweier Pulverteilchen auf das Modell eines elektrischen Kontaktes zwischen zwei halbbunendlichen Körpern, führt zur Vernachlässigung der allmählichen Erwärmung des gesamten Systems, sodass die Randbedingung $T = T_0$ für $z \rightarrow \infty$ nicht mehr gültig ist. Für die KE-Versuche mit Kugeln von einem Millimeter Durchmesser und kurzen Pulsdauern von einer Millisekunde ist dies nicht relevant. Bei Pulverteilchen steigt, wie FEM-Simulationen zeigen [136], die Kontakttemperatur monoton mit der Temperatur im Teilchenzentrum, sobald die Wärmefront das Teilchenzentrum erreicht hat. Danach sinkt mit den in den Simulationen verwendeten temperaturabhängigen Materialparametern (Interpolation aus Literaturwerten) die Übertemperatur kontinuierlich. Die Dauer der stationären Phase ist direkt von der Größe der Pulverteilchen abhängig und beträgt für ein $R = 50 \mu\text{m}$ Teilchen nach Abbildung 5.12 für Kupfer knapp eine und für austenitischen Stahl etwa zehn Millisekunden. Der Fehler bei der Berechnung des Kontaktwiderstandes ist dagegen vernachlässigbar. Die beiden Hauptkomponenten dieses Fehlers, die räumliche Begrenzung der Pulverteilchen ($a/R \approx 0,1 \dots 0,3$) und der Öffnungswinkel ($\alpha \approx 10 \dots 20^\circ$) von der Kontaktebene aus, führen nach Simulationen und Berechnungen von Timsit, Rosenfeld und Sano [95–97] zu sich gegenseitig nahezu ausgleichenden Fehlern (siehe auch die Abbildung 2.9 im Grundlagenteil).

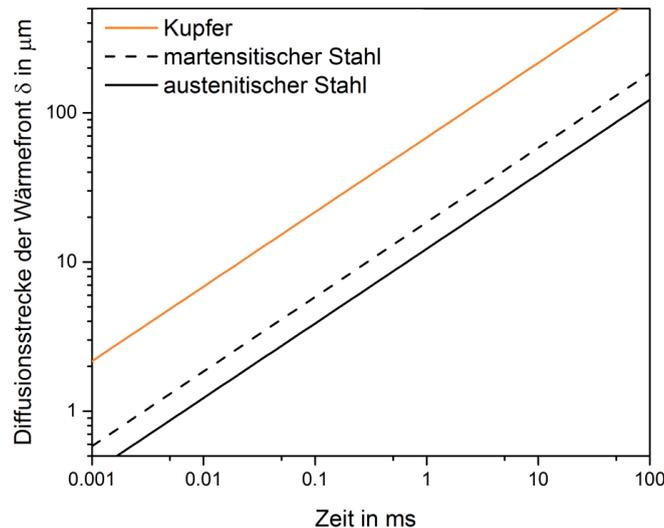


Abbildung 5.12: Diffusionsweg δ der Wärme in Kupfer und den martensitischen sowie austenitischen Stählen 1.4034 und 1.4301 zur Bestimmung der Temperaturlausgleichszeit und der Zeit, bis die Wärme das Teilchenzentrum erreicht.

5.2.3 Temperaturlausgleichszeit

Während der Pausenzeit zwischen den einzelnen Strompulsen erfolgt ein Temperaturausgleich in den Kugeln bzw. Pulverteilchen durch Wärmeleitung vom Kontakt in das Teilchenzentrum. Da der wärmere Kontaktbereich im Verhältnis zum Pulverteilchen klein ist, kann für die Verringerung der Kontakttemperatur auf die mittlere Teilchentemperatur (also für das Verschwinden der Übertemperatur) die Zeit gewählt werden, innerhalb der die Wärmeleitung in Kugelkoordinaten eine Wegstrecke δ von der Länge des Kontaktradius zurücklegt. Nach Abbildung 5.12 (a) betragen die notwendigen Pausenzeiten zum Temperaturausgleich für Pulverteilchen mit einem Radius von $50\ \mu\text{m}$ und einem einen Kontaktradius von $0,1$ bis $0,3 R$ weniger als $0,1\ \text{ms}$ für Kupfer- beziehungsweise etwa $1\ \text{ms}$ für die beiden Stahlpulver. Bei den Kugeln der Kondensatorentladungsexperimente ($R = 500\ \mu\text{m}$) sind es einige bis einige zehn Millisekunden, sodass grundsätzlich für jeden neuen Strompuls von einer gleichmäßigen Temperaturverteilung im Teilchen ausgegangen werden kann.

5.3 Diskussion

Die Diskussion beschäftigt sich zunächst kurz mit der Größe und Wirkung der elektrostatischen und elektrodynamische Kräfte im Vergleich mit der mechanischen Presskraft, bevor die Kontaktbildung eingehender besprochen wird.

Ein Vergleich der anziehenden und abstoßenden Kräfte bedingt die Verknüpfung von Spannung und Strom, die mit dem gemessenen Kontaktwiderstand überschlägig möglich ist. Für einen Kontaktwiderstand von $30\ \text{m}\Omega$ bei stark oxidierten $R = 50\ \mu\text{m}$ Kupferteilchen mit intakter Oxidschicht erreichen die abstoßende elektrodynamische und die anziehende elektrostatische Kraft die gleiche Größenordnung. Mit sinkendem Kontaktwiderstand als Folge der Zerstörung der Oxidschicht oder des Wachstums der Kontaktfläche wird die abstoßende Kraft zunehmend dominanter. Ohne eine stark ausgeprägte Oxidschicht

überwiegt stets die abstoßende Kraft. Sie erreicht jedoch bei FAST-Versuchen Werte von maximal 10^{-6} N je Kontakt.

Für Stahl ist bei intakter Oxidschicht der Filmwiderstand sehr groß und der Stromfluss folglich minimal, sodass die anziehende Kraft über der abstoßenden Kraft liegt. Beide sind jedoch Größenordnungen kleiner als die mechanische Presskraft.

Bei konstantem Teilchenradius R führt, wegen der Abhängigkeit der Kraft von $\ln(R/a)$, eine Verringerung des Kontaktradius um den Faktor 10 nur zu einer Verdopplung der elektrodynamischen Kraft, sodass auch bei minimalen Pressdrücken beim feldaktivierten Sintern der Einfluss der elektrodynamischen Kraft vernachlässigt werden kann.

Die für die sehr großen Stromstärken bei den KE-Versuchen berechnete abstoßende Kraft konnte bei den Modellexperimenten zur Kontaktbildung bei Entladungsspannungen über 10, V durch das Abheben der Kugeln voneinander akustisch wahrgenommen und auch am Verlauf einiger über einen Shuntwiderstand im Oszillograph aufgenommenen Stromverläufe an der Unterbrechung des Stromflusses abgelesen werden.

Sobald ein metallischer Kontakt zwischen den Pulverteilchen besteht, muss bei der Berechnung der anziehenden Kraft statt der Kapazität eines Plattenkondensators eine Näherung der Kapazität eines metallisch leitenden Kontaktes berücksichtigt werden, sodass nach Holm [46] die anziehende Kraft $F = 5,35 \cdot 10^{-5} U_K^2 R/a$ beträgt. In Abbildung 5.6 (a) sind die für einen relativen Halsradius von 0,1 R ($R/a = 10$) berechneten Werte als Funktion der Kontaktspannung dargestellt. Die elektrostatische Kraft ist nun noch einmal 4 bis 5 Größenordnungen geringer als bei einer intakten Oxidschicht. Es wird deutlich, dass die anziehenden Kräfte im Vergleich mit den abstoßenden Kräften, besonders aber im Vergleich zur Presskraft vernachlässigbar sind.

Snowdon [138] hat bei einer genaueren Berechnung der elektrodynamischen Kräfte an einem elektrischen Kontakt aus zwei sich berührenden Kegeln ein um den Faktor 2 von der Lösung Holms abweichendes Ergebnis erhalten. Der Fehler aus den Vereinfachungen des verwendeten Modells eines Kontaktes im unendlichen Leiter gegenüber einem Kontakt aus zwei Pulverteilchen ist somit sicher auch vernachlässigbar.

Der Pinch-Effekt führt bei Betrachtung der Gesamtprobe zu einem zusätzlichen, minimalen Druck vom Probenrand zur Probenmitte. Für einen Einzelkontakt bedeutet der Pinch-Effekt eine Druckspannung auf die Sinterhalsoberfläche, die der Verdichtung entgegenwirkt. Da die berechneten Werte unterhalb von einem Prozent des Pressdruckes liegen, kann der Pinch-Effekt, wie auch die anderen Kräfte als Folge des Stromflusses durch den Teilchenkontakt, beim feldaktivierten Sintern vernachlässigt werden.

5.3.1 Widerstand

Der in Abbildung 5.2 (a) bei den Kondensatorentladungsversuchen an einer Reihe von Kupferkugeln ($R = 500 \mu\text{m}$) gemessene Kontaktwiderstand vor dem Strompuls von $0,28 \text{ m}\Omega$ bei einem Pressdruck von 12 MPa liegt 60% über dem berechneten Engewiderstand. Da sich in der Zeit zwischen dem Beizen der Oberfläche mit Zitronensäure und der Durchführung des Experiments an Luft eine sehr dünne Oxidschicht von etwa einem Nanometer bildet [123], ist ein höherer Widerstand qualitativ zu erwarten. Eine Oxidschicht wie beschrieben müsste, selbst bei Verwendung des kleinsten in der Literatur berichteten spezifischen Widerstandswertes aller Kupferoxide [108], zu einen Filmwiderstand von

10 m Ω führen. Es ist daher anzunehmen, dass die Oxidschicht noch getunnelt werden kann, was zu einem mit dem gemessenen Wert übereinstimmenden Filmwiderstand führt, solange die Austrittsarbeit bei maximal 3 eV liegt. Eine Verringerung der gegen Vakuum bestimmten Austrittsarbeit aus der Metalloberfläche von etwa 4 eV für die meisten Metalle zu niedrigeren Werten für das Tunneln einer dünnen Oxidschicht ist zumindest für Aluminium mit 2 eV in der Literatur beschrieben [139]. Der gemessene Kontaktwiderstand stimmt auch mit früheren Messungen zum Widerstand einiger Lagen absorbierten Sauerstoffs auf Kupferschichten überein [94]. Dort wird auch beobachtet, dass diese dünnen Schichten mechanischen Belastungen von einigen Megapascal widerstehen, wobei für etwa 10 MPa ein um 50 % erhöhter Widerstand verglichen mit dem reinen Engewiderstand berichtet wird. Dies ist nahezu identisch mit dem hier gemessenen Wert.

Die Verringerung des Kontaktwiderstandes bis zu einer elektrischen Kontaktspannung von etwa 0,45 V kann eine Folge der Erweichung und des damit einhergehenden, geringfügigen Kontaktwachstums sein, wie es entsprechend Literaturwerten [46] ab 0,12 V erwartet wird. Die (lokale) Verringerung des Widerstands erfolgt dabei Aufgrund der Erwärmung an den Rauheitsspitzen der Kontaktoberfläche. Weiterhin kann an diesen Rauheitsspitzen auch die elektrische Spannung von 0,1 V, die einer Feldstärke von 10^6 Vcm⁻¹ in der Oxidschicht entspricht, zur mikroskopischen Frittung führen, dem lokalen Durchbrechen der Oxidschicht, gefolgt von der Extrusion von Metall durch die gebildeten mikroskopischen Risse. Solche Frittungsprozesse führen zu einer irreversiblen Reduktion des Widerstands.

Mit weiter steigender Kontaktspannung ($U_K > 0,45$ V) fällt der elektrische Widerstand stärker als mit dem für niedrigere Spannungen beobachteten linearen Zusammenhang zwischen Kontaktspannung und Kontaktwiderstand nach dem Strompuls ab. Dies ist die Folge des Auftretens schmelzflüssiger Phase, die nach Literaturangaben für Kupfer bei einer Kontaktspannung von 0,43 V [140] zu erwarten ist. Die Kupferkugeln hafteten nach dem Versuch leicht aneinander, was die Annahme des Auftretens von schmelzflüssiger Phase bekräftigt, auch wenn erst ab 0,55 V ein wirklich stabiler Kontakt gebildet wurde, dessen Kontaktradius auch lichtmikroskopisch vermessen werden konnte.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Startwert des Stromes und der Kondensatorspannung für die Kupferproben folgt daraus, dass während der gesamten Entladung der Widerstand des Versuchsaufbaus und nicht der der Probe bestimmend ist. Dies ist auch der Grund für die nicht von der Spannung abhängige Entladungszeit des Kondensators, welche von der Kapazität des Kondensators und dem Gesamtwiderstand des Stromkreises bestimmt wird.

Vor der Entladung verursacht bei den Stahlkugeln die schlecht leitfähige Oxidschicht aus Chrom-, Eisen- und Manganoxid [110], welche nicht durch Beizen entfernt werden konnte, einen ausgeprägten Filmwiderstand. Als Folge der stabilen Oxidschicht und des insgesamt hohen elektrischen Widerstandes der Stahlkugeln ist ein stark veränderter Verlauf der Kurve des elektrischen Widerstandes mit steigender Entladungsspannung zu erwarten und wird auch beobachtet.

Die Oxidschicht wird bei geringen elektrischen Spannungen kaum beeinflusst, sodass schwache Entladungen zunächst nur eine minimale Veränderung des Kontaktwiderstandes bewirken, da nahezu kein Strom fließt. Dafür ist eine Zerstörung der Oxidschicht notwendig, welche, wie der Vergleich der Kontaktwiderstände für 6 und 12 MPa Druckspannung in Abbildung 5.2 zeigt, um so einfacher gelingt, je größer die mechanische Belastung durch den Pressdruck ist. Die starke Abnahme des Kontaktwiderstandes um zwei Größenord-

nungen bei 0,2...0,25 V kann direkt mit der Zerstörung der Oxidschicht bei Erreichen der Schmelzspannung des Stahls in Zusammenhang gebracht werden, deren Literaturwert für Eisen 0,19 Volt beträgt [103]. Der niedrige Wert der Schmelzspannung liegt am Verlauf der temperaturabhängigen Materialparameter, wobei der elektrische Widerstand schnell steigt und gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit sinkt. Die zusätzliche Wärmefreisetzung als Folge des erhöhten Kontaktwiderstands kann nicht mehr abgeführt werden und der Kontakt schmilzt. Ein langsames Abfallen des Kontaktwiderstandes, wie es bei Kupfer beobachtet wird, tritt deshalb nicht auf, sondern es folgt schnell ein Aufschmelzen des Stahls im Kontaktbereich mit der Folge der mechanischen Zerstörung der Oxidschicht. Eine elektrische Zerstörung ist bei der Dicke der Oxidschicht des Stahls (mindestens 5 nm gegenüber 1 nm bei Kupfer [111]) unwahrscheinlich. Die beobachtete geringfügige Verringerung des Widerstandes erfolgt durch mikroskopische Zerstörung der Oxidschicht an wenigen Rauheitsspitzen mit zugleich zufällig verminderter Schichtdicke. Die für eine Fritzung nötige Mindestfeldstärke von 10^6 Vcm^{-1} ist erst ab einem Spannungsabfall über dem Kontakt von $> 0,5$ bis 1 V und damit oberhalb der Schmelzspannung zu erwarten. Das vollständige Schmelzen des gesamten Kontaktes ist aus den Aufnahmen der Bruchflächen in Abbildung 5.4 klar ersichtlich. Trotzdem liegt der gemessene Kontaktwiderstand, nachdem die Kontaktstellen verschmolzen sind, etwa beim 2,5-fachen des aus dem Kontaktradius berechneten Wertes. Als Ursache dafür kommen besonders Rückstände von Oxiden im Kontaktbereich in Frage. Auch die hohe Defektdichte der gewalzten Kugeln und Abweichungen vom Widerstandswert aus der Literatur sind mögliche Ursachen für die höheren Widerstände.

Da der elektrische Widerstand der Stahlproben selbst bei verschmelzenden Kontakten den Entladungsstrom bestimmt, sinkt im Gegensatz zu den Kupferproben mit wachsendem Kontaktradius der Gesamtwiderstand linear. Dadurch werden der quadratische Anstieg des Startstroms mit der Spannung, der schnellere Abfall des Kontaktwiderstands im Vergleich zu den Kupferkugeln und die kürzer werdenden Entladungszeiten erklärt.

Eine Variation der Pulsdauer, wie es in Abbildung 5.3 (a) für die Stahlkugeln gezeigt wurde, hat keinen Einfluss auf den Kontaktwiderstand nach der Entladung, da der Strom und damit auch die weitere Wärmefreisetzung exponentiell mit der Entladungszeit abfällt. Der Endzustand und damit der nach der Entladung gemessene Widerstand wird nach weniger als einer Millisekunde erreicht, sodass ein Abwarten der vollständigen Entladung keine weiteren Auswirkungen hat. Die Erhöhung der Anzahl der Pulse dagegen, wie in Abbildung 5.3 (b) ebenfalls für Stahlkugeln dargestellt, entspricht einer Verlängerung des Maximalstroms, sodass dies dem Realfall beim FAST wesentlich näher kommt, allerdings ohne die Erwärmung der Kugeln, welche bei den KE-Versuchen aufgrund der langen Pausenzeiten von über einer Sekunde zwischen den Pulsen immer wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen konnten. Metallische Kontakte mikroskopischer Ausdehnung wachsen bei mehreren Pulsen mit $U_K < 0,2 \text{ V}$ zunächst geringfügig, sodass der Kontaktwiderstand nach jedem Puls etwas geringer wird. Für aufeinanderfolgende Pulse mit Spannungen über 0,2 V, d.h. oberhalb der Schmelzspannung, wird nach einmaligem Erreichen der Schmelzspannung der Kontakt auf eine solche Größe anwachsen, dass er einen erneuten Puls gleicher Stromstärke ohne weiteres Auftreten schmelzflüssiger Phase tragen kann. Ein erneuter Puls mit gleicher Spannung sollte aber wieder zum Schmelzen führen, da wegen des nun größeren Kontaktradius auch ein höherer Strom fließt. Dass dies nicht der Fall ist (und damit der Kontaktwiderstand nicht mit jedem Puls weiter sinkt), erscheint zunächst verwunderlich. Die Ursache ist, dass die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur bleibt, weil für

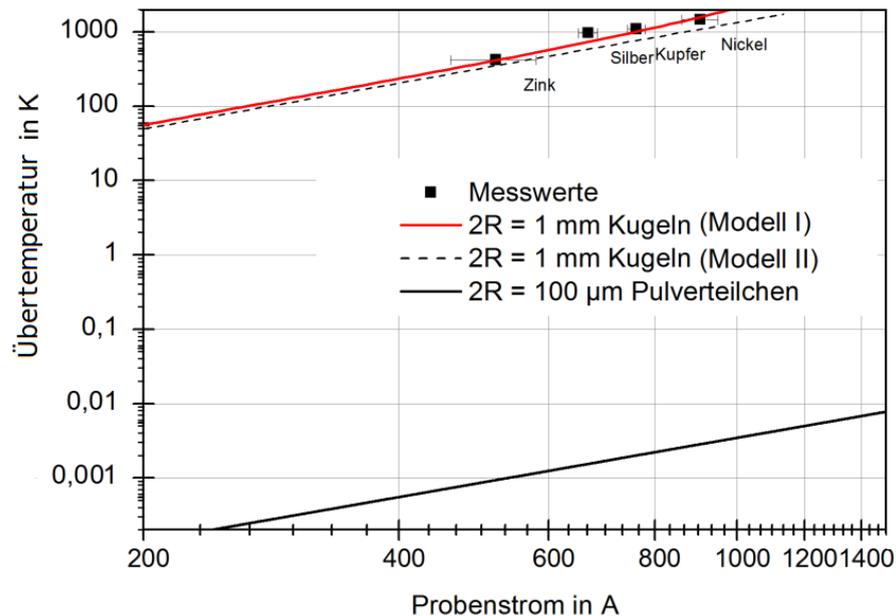


Abbildung 5.13: Vergleich der Temperaturerhöhung bei Stromfluss durch eine einzelne Reihe 1 mm großer Kupferkugeln und durch eine Probe mit 10 mm Durchmesser ($R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen). Wegen der unterschiedlichen stromdurchflossenen Flächen ist die Stromdichte im Pressling um den Faktor 100 geringer als bei den Einzelkugeln.

die Stahlkugeln die Dauer des Strompulses nicht zum Einstellen des stationären Zustandes ausreicht. Diese Zeit beträgt nach Tabelle 5.1 für martensitischen Stahl und einen Kontaktradius von $50 \mu\text{m}$ etwa 15 ms. Wählt man die Halbwertsbreite des Strompulses als Entladungszeit, folgen nach Gleichung 5.10 auch für die wiederholten Pulse bei höherer Spannung Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur. Ein solches Phänomen würde aber beim FAST, selbst wenn die Kontaktspannungen hinreichend groß wären, aufgrund der typischerweise mindestens eine Größenordnung kleineren Pulverteilchen nicht auftreten.

Die beim feldaktivierten Sintern auftretenden elektrischen Spannungen je Teilchenkontakt liegen noch unterhalb der geringsten hier verwendeten Werte, so dass keine elektrischen Durchschläge an Teilchenkontakten zu erwarten sind. Der Widerstand sinkt vor allem durch das lokale Aufbrechen der Oxidschicht als Folge der plastischen Verformung, welche durch die mit steigender Temperatur sinkende Festigkeit des Materials zunimmt.

5.3.2 Kontakttemperatur

Die Ergebnisse der Schmelzversuche zeigen, dass sehr hohen Ströme durch einen Kontakt fließen müssen, bis dieser eine signifikante Erwärmung gegenüber dem Teilchenzentrum aufweist. So schmilzt die Zinkschicht mit einer Schmelztemperatur von 420°C erst bei etwa 500 A durch die einen Millimeter großen Kupferkugeln. Die abgeschiedene Schicht beeinflusst den Engwiderstand nur dann signifikant, wenn die Schichtdicke die Größenordnung des Kontaktradius erreicht [93], was bei den Modellexperimenten bei weitem nicht der Fall ist. Mit der anschaulichen Abhängigkeit der Übertemperatur vom Kontaktstrom I_K , dem Kontaktwiderstand R_K und den Kontakthalradius a nach Modell II:

$$\Delta T_K \propto \frac{R_K I_K^2}{a} \propto \frac{I_K^2}{a^2} \quad (5.13)$$

wobei die Änderung des Kontaktwiderstandes mit $1/a$ berücksichtigt wurde, müssen 50 A durch ein $100\ \mu\text{m}$ Pulverteilchen aus Kupfer fließen, um dieselbe Übertemperatur zu erreichen (wenn das Verhältnis von Kontakt- zu Teilchenradius a/R konstant bleibt, was bei plastischer Verformung der Teilchenkontakte bei gleichem Pressdruck gegeben ist [46]). Bei einer Probe von 10 mm Durchmesser (der kleinsten Abmessung für die verwendete Labor-FAST Anlage) würde dies einen Gesamtstrom von 500 000 A erfordern, was den maximalen Strom der Anlage um den Faktor 100 übersteigt. Umgekehrt führt eine Verringerung des die Probe durchfließenden Stromes auf 5000 A zu einer Übertemperatur von nur noch 0,04 K, eine Verringerung auf typische 500 A gar auf 0,4 mK. Die mit dem Modell I berechnete Übertemperatur ist in Abbildung 5.13 noch einmal grafisch dargestellt. Der Probenstrom ist bei den KE-Versuchen (oben) der durch Kugelreihe mit einem Durchmesser von einem Millimeter fließende Strom, bei den Pulverteilchen der Strom durch den gesamten Pressling mit einem Durchmesser von 15 mm, bestehend aus $100\ \mu\text{m}$ Pulverteilchen aus Kupfer. Beim FAST ist das Schmelzen der Pulverteilchenkontakte offensichtlich ausgeschlossen.

5.4 Parameterdiskussion

Die gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten und der nach analytischer Lösung einer vereinfachten Problemstellung berechneten Kontakttemperatur erlaubt die Diskussion des Einflusses der Prozessparameter auf die Temperatur im Teilchenkontakt. Der folgende Abschnitt beleuchtet den Einfluss der Geometrie, das heißt verschiedener Pulverteilchengrößen und der im Verlauf der Verdichtung wachsenden Kontaktradien, aber auch die Auswirkungen der veränderten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit beim Sintern verschiedener Materialien sowie die Auswirkungen der Oxidschicht auf den Pulverteilchen auf die berechnete Kontakttemperatur. Die Diskussion wird dadurch vereinfacht, dass die Stromdichte in der Probe im isothermen Prozessabschnitt konstant bleibt und nur von der Sintertemperatur, nicht aber von Werkstoff, Teilchengröße oder Probedichte abhängt (siehe Kapitel 4).

5.4.1 Einfluss der Geometrie

Eine Variation von Teilchen- und Kontaktradius führt zu unterschiedlichen Ergebnissen, je nachdem, ob bei konstanter elektrischer Spannung die Probe selbst, das heißt der sich im Verfahrensverlauf ändernde elektrische Widerstand, die Stromstärke bestimmt oder ob sich der Stromfluss durch die Probe aus dem, im Prozessverlauf nahezu konstanten, System- und Werkzeugwiderstand ergibt. Obwohl aus der Auswertung der Anlagenparameter in Kapitel 4 letzterer Fall folgt, wird der Spannungsabfall über der Probe kurz diskutiert, da er in der Literatur fast ausschließlich verwendet wird.

Betrachtung des Spannungsabfalls über der Probe

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Spannung und der Temperatur eines stromdurchflossenen Leiters ($\Delta U \propto \Delta T^2$) wurde bereits 1900 von Kohlrusch [99] gefunden. Die Verwendung dieses Zusammenhanges beim FAST wird damit begründet, dass die Energieversorgung über eine Spannungsquelle erfolgt und der Stromfluss eine Folge des Spannungsabfalls über der Probe sein muss. Diese Annahme ist nur dann korrekt, wenn

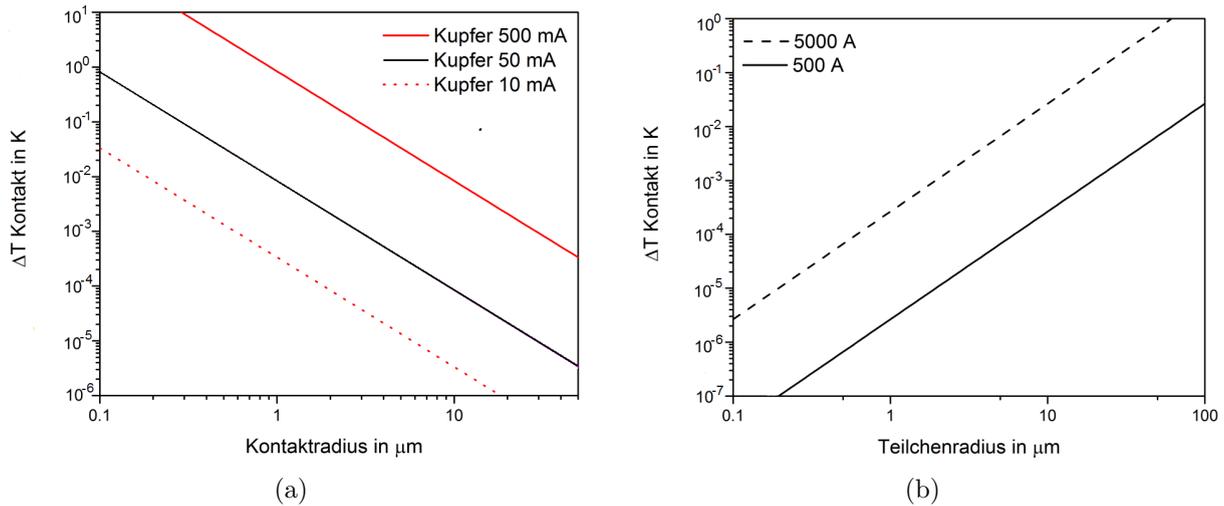


Abbildung 5.14: Übertemperatur im Teilchenkontakt mit wachsender Kontaktgröße (a) und Teilchengröße (b). Während (a) nur die Änderung der Kontakttemperatur durch einen wachsenden Kontakt betrachtet (konstanter Kontaktstrom), wird für (b) eine konstante Stromdichte in der Probe angenommen, sodass die zunehmende Teilchengröße ($a/R = 0,1$) zu einem höheren Strom je Kontakt I_K führt.

der Stromfluss ausschließlich durch die Probe möglich ist, wie in den KE-Experimenten in dieser Arbeit oder wenn in der FAST-Anlage eine isolierende Matriz verwendet wird **und** wenn der Probenwiderstand die übrigen in Reihe geschalteten Widerstände deutlich übertrifft¹. Diese Widerstände sind neben dem Systemwiderstand der elektrische Widerstand der Pressstempel und gegebenenfalls die Widerstände der horizontalen Graphitfolien. Der elektrische Widerstand der Graphitstempel übersteigt den des Metallpulvers jedoch bei weitem, sofern dieses keine intakten, isolierenden Oxidschichten aufweist. Im letztgenannten Fall fließt, bei leitfähiger Matriz, der Strom wegen des hohen Pulverwiderstandes durch die Matriz als parallel geschalteten Widerstand. Bei Verwendung einer isolierenden Matriz fließt dann nahezu kein Strom mehr.

Tatsächlich ist die Betrachtung des Spannungsabfalls über der Probe nur bei den Kondensatorentladungsversuchen mit Stahlkugeln korrekt, bei denen selbst nach einem fast vollständigen Verschmelzen der Kugeln ($a/R = 3/5$) der Probenwiderstand noch $2/3$ des Anlagenwiderstandes beträgt. In diesem Fall wird die Übertemperatur im Teilchenkontakt nur vom Spannungsabfall über diesem Kontakt bestimmt und hängt nicht vom Teilchenradius oder dem Halsradius ab. Bei konstantem Spannungsabfall über einer Reihe von Kugeln, bei gleichzeitig konstanter Höhe der Probe, d.h. konstanter elektrischer Feldstärke, sinkt die elektrische Spannung je Kontakt geometrisch bedingt proportional mit dem Teilchenradius. Damit sinkt die Übertemperatur quadratisch und der Temperaturgradient linear mit sinkender Teilchengröße.

Betrachtung des Stromflusses durch die Probe

Für alle anderen Fälle, das heißt die Kondensatorentladungsversuche mit Kupferkugeln, vor allem aber für das feldaktivierte Sintern, tritt ein konstanter Stromfluss durch die

¹Dieser Punkt grenzt das feldaktivierte Sintern vom Flash-Sintern ab, bei dem (neben der starken Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der meist verwendeten Halbleiter) das Kontaktwachstum zu einer linearen Reduktion des Widerstandes des gesamten Versuchsaufbaus führt. Als Folge steigt der Strom ebenfalls linear an, sodass wegen $Q \propto RI^2$ die immer weiter ansteigende Wärmefreisetzung zu einem sich selbst beschleunigenden Erwärmen führt.

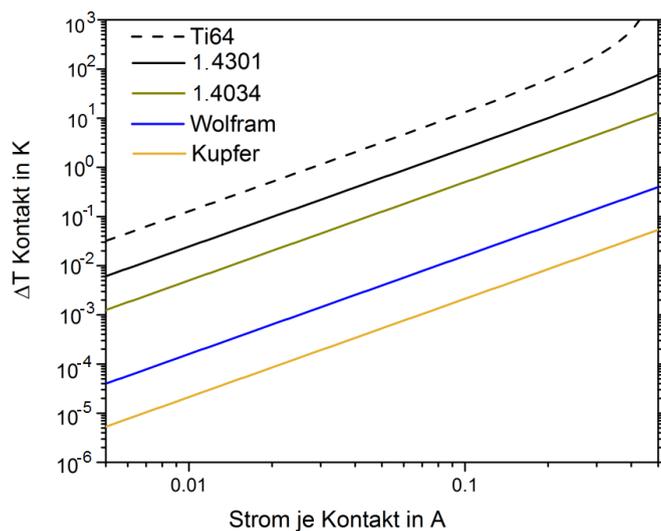


Abbildung 5.15: Übertemperatur im Teilchenkontakt von $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen für verschiedene Materialien bei jeweils gleichem Verhältnis von Kontakt- zu Teilchenradius $a/R = 0,1$. Bei typischen Prozessbedingungen fließen $< 0,05 \text{ A}$ je Kontakt, maximal sind es $0,5 \text{ A}$.

Probe auf. Die Ursache dafür ist, dass sich durch den großen elektrischen Widerstand der Graphitstempel der Gesamt Widerstand während der Verdichtung nur unwesentlich ändert, obwohl der elektrische Widerstand der Probe um Größenordnungen sinkt.

Nach Gleichung 5.11:

$$\Delta T_K \propto \frac{R_K I_K^2}{a} \propto \frac{I_K^2}{a^2}$$

sinkt bei konstantem Kontaktstrom mit wachsendem Kontakthals a die Übertemperatur quadratisch, wie in Abbildung 5.14 (a) verdeutlicht. Während der Verdichtung und bei höherem Pressdruck sinkt die Übertemperatur kontinuierlich. Die Verringerung der Übertemperatur mit wachsendem Kontaktradius entspricht nicht nur der intuitiven Erwartung, sie zeigt auch, dass bei einer Diskussion verdichtungsförderlicher Effekte der direkten Erwärmung beim feldaktivierten Sintern der Fokus klar auf dem Anfangsstadium der Verdichtung liegen sollte.

Je kleiner die Pulverteilchen sind, auf desto mehr parallel verlaufende Strompfade verteilt sich der Probenstrom. Der Strom je Teilchenkontakt I_K ist so proportional $(\frac{d_{Probe}}{2R})^2$ und sinkt bei gegebenem Probendurchmesser d_{Probe} quadratisch mit der Teilchengröße und damit die Übertemperatur mit der vierten Potenz. Da bei konstantem Verhältnis von Kontakt- zu Teilchenradius a/R der Kontaktradius direkt mit der Teilchengröße sinkt und der Kontaktwiderstand steigt, folgt insgesamt die in Abbildung 5.14 (a) dargestellte, invers quadratische Abhängigkeit der Übertemperatur von der Teilchengröße.

5.4.2 Materialeinfluss

Das zu verdichtende Material wirkt sich in Gleichung 5.11 durch den Kontaktwiderstand und die Wärmeleitfähigkeit auf die Übertemperatur im Kontakt aus. Abbildung 5.15 zeigt dies quantitativ sowohl für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten als auch für einige andere Materialien. Dabei wird ein konstanter Kontaktradius von $5 \mu\text{m}$ bei einem $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen angenommen. Die Legierungen, die sich gegenüber den Rein-

materialien durch einen hohen elektrischen Widerstand bei gleichzeitig reduzierter Wärmeleitfähigkeit auszeichnen, zeigen die stärkste Temperaturerhöhung im Teilchenkontakt. Bei typischen Prozessbedingungen kann die Übertemperatur in TiAl_6V_4 -Pulverteilchen am unmittelbaren Prozessbeginn 10 K erreichen, im gepulsten Betrieb bei 1500 A Probenstrom sogar 100 K (siehe Abschätzungen zum gepulsten Betrieb im Anhang A.2). Aufschmelzen würden die Kontaktbereiche dabei jedoch nicht.

5.4.3 Einfluss der Oxidschicht

Der Einfluss der intakten Oxidschicht ist in der theoretischen Beschreibung wieder von unterschiedlicher Natur, je nachdem, ob der Spannungsabfall über der Probe oder der Stromfluss durch die Probe vorgegeben wird.

Kuzmov [141] betrachtet den Spannungsabfall über einer dem Zwei-Teilchen Modell entsprechenden Geometrie. Er erhält mit Rechteckpulsen verschiedener Spannungen und kurzer Dauer ein Ansteigen der Übertemperatur mit steigendem Filmwiderstand (realisiert über eine Variation der Oxidschichtdicke) von bis zu einer Größenordnung. Ab einem Grenzwert der Oxidschichtdicke sinkt der Kontaktstrom wegen des hohen Filmwiderstandes und damit auch die Übertemperatur wieder. Angewendet auf die in dieser Arbeit bestimmten Kontaktwiderstände des Kupferpulvers ergibt sich eine maximale Steigerung der Übertemperatur um einen Faktor von 5. Bei den verwendeten Stahlpulvern dagegen ist der anfängliche elektrische Widerstand so hoch, dass kein relevanter Stromfluss und damit keine Joulsche Erwärmung auftritt.

Bei konstantem Stromfluss ist ein Filmwiderstand durch eine Variation des elektrischen Widerstandes R_K in Gleichung 5.11 zu berücksichtigen. Da der Kontaktstrom I_K vorgegeben wird, folgt ein lineares Wachstum von ΔT_K mit wachsender Oxidschichtdicke. Technisch ist diesem Wachstum mit der maximalen Anlagenspannung von 10 V eine Grenze gesetzt, ab der ein konstanter Strom nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Bei typischen Prozessbedingungen ist dies ab einem Probenwiderstand von 10 bis 20 m Ω gegeben. Wird eine isolierende Matrize verwendet, geht der Fall des konstanten Stroms in den der konstanten Spannung über, sobald der Widerstand der Probe den der Stempel von etwa 6 m Ω übersteigt. Im Normalfall, bei der Verwendung einer leitfähigen Matrize, fließt dann kein Strom mehr durch die Probe sondern ausschließlich durch die Matrize, wie es am Prozessbeginn für Stahl- oder für stark oxidierte Kupferpulver beobachtet wird.

5.5 Zusammenfassung

Noch vor dem ersten Strompuls wird beim Pressen der Pulver die Oxidschicht, je nach mechanischer Stabilität und Dicke, teilweise mechanisch zerstört. Eine beschleunigte Kontaktbildung durch schmelzflüssige Phase (oder Dampfphase/Plasma) tritt beim feldaktivierten Sintern im Gegensatz zu den Kondensatorentladungsverfahren, wo die Kontakttemperatur um einige tausend Kelvin über der Temperatur im Teilchenzentrum bzw. der mittleren Temperatur des Presslings liegen kann, nicht auf. Mit der höchsten realisierbaren Stromstärke der FAST Anlage ergeben sich Übertemperaturen in den Kontakten von $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen von deutlich unter einem Kelvin für die meisten Metalle und einigen zehn Kelvin für schlecht elektrisch und thermisch leitfähige Legierungen. Realwerte

bei Verwendung eines Graphitwerkzeuges liegen bei 0,4 mK bis 1 K. Diese geringen Temperaturunterschiede sinken für feinere Pulverfraktionen und im Verlauf der Verdichtung mit zunehmendem Kontaktradius weiter. Zusätzlich zum Wachstum der Kontaktfläche verbessert sich beim Sintern, wie Messungen des elektrischen Widerstandes im Verlauf der Verdichtung zeigen, die Qualität des elektrischen Kontaktes, womit die Übertemperatur als Folge des abnehmenden Kontaktwiderstandes weiter sinkt.

Phänomene wie das Schmelzen oder gar Verdampfen von Material im Teilchenkontakt wurden in Modellexperimenten, die an die Kondensatorentladungstechnik grenzen, bei hohen elektrischen Spannungen ab 50 V [48] beobachtet. Die Bedingungen eines solchen Modellexperimentes können zwar in der ersten Sekunde des Prozesses auch im Realfall auftreten, was bei der Verdichtung von Kupferpulver in einem transparenten Werkzeug eines SPS-Miniaturmodells [47] mit in den ersten 200 ms vereinzelt auftretenden Funkenentladungen gezeigt wurde. Dies ist aber nur möglich, da in einem statistisch gepackten Pulverpressling am unmittelbaren Prozessbeginn eine Reihe durch Perkolationseffekte gebildeter, isolierter Strompfade existiert, die sich aus der ungleich auf die Pulverteilchen verteilten mechanischen Belastung, unregelmäßiger Teilchenform sowie aus lokalen Unterschieden der Oxidschichtdicke ergeben. In einem solchen Strompfad kann, besonders wenn Pressstempel höherer elektrischer Leitfähigkeit, z.B. aus Stahl verwendet werden [142], in den ersten Millisekunden eine vereinzelt Funkenentladung nicht ausgeschlossen werden. Dieses isolierte Auftreten einzelner Funken kann jedoch unter keinen Umständen zu einer allgemeinen Beschleunigung der Verdichtung oder einer Beeinflussung des Gefüges in den fertig gesinterten Proben führen.

Die absolute Größe der elektrostatischen und elektrodynamischen Kräfte, sowohl in z-Richtung entlang der Verbindungsachse der Teilchenzentren und damit parallel der äußeren Presskraft, als auch entlang der Kontaktebene, ist für das feldaktivierte Sintern vernachlässigbar und erreicht nur 0,001 % der Presskraft. Bei Kondensatorentladungen hoher Spannungen ist die elektrodynamische Kraft dominant und erreicht Werte, die zu einer kurzen Unterbrechung des Stromflusses durch Abheben der Kugeln führen.

Die nach dem Ausschließen von Funken, Plasma und Schmelze im Kontaktbereich verbleibenden Auswirkungen der geringen Temperaturunterschiede sowie des elektrischen Stromes und des mechanischen Pressdruckes auf die Verdichtung werden im folgenden Kapitel untersucht.

Kontaktwachstum und Schwindung

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, muss für die Verdichtung des Pulversystems und das Wachstum der Teilchenkontakte beim FAST-Prozess das Auftreten schmelzflüssiger Phase nicht berücksichtigt werden, da die Temperatur im Teilchenkontakt selbst unter idealen Bedingungen die Schmelztemperatur nicht erreicht. Die Verdichtung kann daher am Zwei-Teilchen Modell mit an das feldaktivierte Sintern angepassten Randbedingungen beschrieben werden, wobei die Wirkung des elektrischen Stroms genauer betrachtet wird. Mit plastischer Deformation durch Gleiten von Versetzungen, mit den Mechanismen des Kriechens aufgrund des diffusiven Materialtransportes und mit dem diffusionsgesteuerten Klettern der Versetzungen werden weitere Verformungsmechanismen als Folge des Pressdruckes berücksichtigt.

6.1 Ergebnisse für Kupfer

Für die Bewertung der Mechanismen des Kontaktwachstums und der Verdichtung werden zunächst grundlegende experimentelle Ergebnisse der Kupferproben dargestellt: die Verdichtung bei verschiedenen Temperaturen und damit einhergehend das Wachstum des Kontakthalses und der Anzahl der Kontakte sowie die Veränderungen des Gefüges.

6.1.1 Schwindung

Die Abbildung 6.1 zeigt, als Funktion der Sinterdauer sowie der relativen Dichte, die Porosität bzw. die Schwindungsrate des polykristallinen Kupferpulvers AK-100 für verschiedene Temperaturen bei nominal konstantem Pressdruck von 17 MPa. Die Schwindung setzt bei etwa 420 °C ein, sodass am Beginn der isothermen Haltephase bereits 63 % (500 °C) bis 88 % (800 °C) der theoretischen Dichte erreicht sind. Die Schwindungsraten in s^{-1} wurden aus der Ableitung der logarithmischen Anpassungsfunktion an die Probenhöhe h als Funktion der Sinterdauer t , geteilt durch die Probenhöhe gewonnen. Sie fallen innerhalb einer Haltezeit von 30 Minuten exponentiell um eine Größenordnung und liegen für 500 °C bei 10^{-4} bis $10^{-5} s^{-1}$, für 800 °C trotz der bereits deutlich höheren Dichte bei 10^{-3} bis $10^{-4} s^{-1}$.

6.1.2 Kontakthalsradius

In Abbildung 6.2 sind auf der linken Seite die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen nach verschiedenen Haltezeiten bei 600 °C dargestellt. Die Kontakthälse sind zunächst annähernd kreisförmig, im Verlauf der Verdichtung berühren sich benachbarte Kontakte ab etwa 85 % Dichte, sodass kein Halsradius mehr bestimmt werden kann. Die Variation der Kontaktradien ist groß, wie die Fehlerbalken der in Abbildung 6.3 gezeigten Entwicklung des Halsradius in Pressrichtung abhängig von der isothermen Sinterdauer (Teilbild a) und der Dichte (Teilbild b) für Sintertemperaturen von 500 bis 700 °C verdeutlichen. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden des Kontakthalswachstums

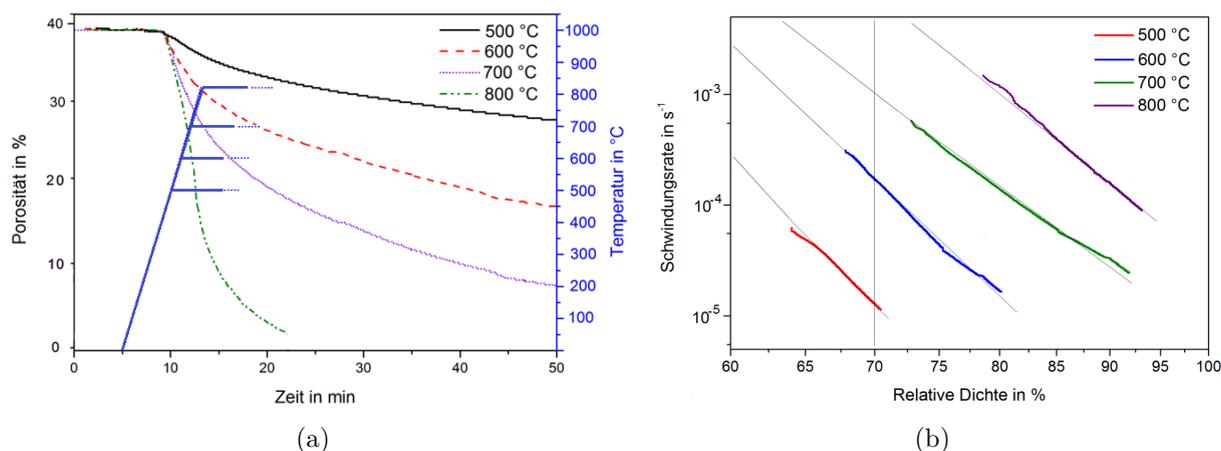


Abbildung 6.1: (a) Porosität der Kupferproben als Funktion der Sinterdauer bei einem Pressdruck von jeweils 17 MPa. Die Verdichtung setzt bereits beim Aufheizvorgang ein, bei 800 °C ist nach etwa 25 min nahezu vollständige Verdichtung erreicht. (b) Schwindungsrate, das heißt die auf die Probenhöhe h bezogene Ableitung der Probenhöhe nach der Zeit, in Abhängigkeit von der relativen Dichte.

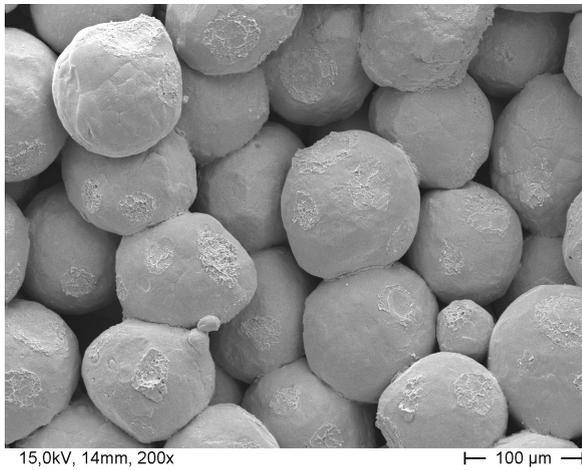
in doppelt-logarithmischer Auftragung folgt ein Halswachstumsexponent n von 5,7, wobei aus diesem Exponenten mit der isothermen Sinterdauer t [89]

$$\left(\frac{a}{R}\right)^n \propto t \quad (6.1)$$

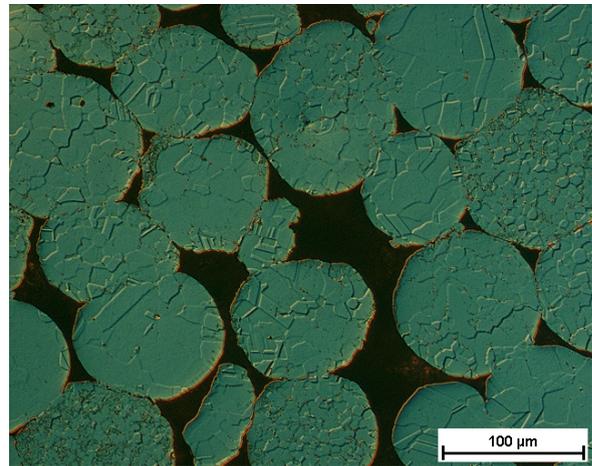
Rückschlüsse auf den Mechanismus der Verdichtung möglich sind. Für Korngrenzendiffusion nimmt n den Wert 6 und für Volumendiffusion den Wert 4 an. Mit zunehmender Probedichte wächst der Radius des Kontakthalses linear. Eine Extrapolation auf 100 % der theoretischen Dichte führt in relativ guter Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen [50] zu einem relativen Halsradius von 0,65.

6.1.3 Gefügeparameter

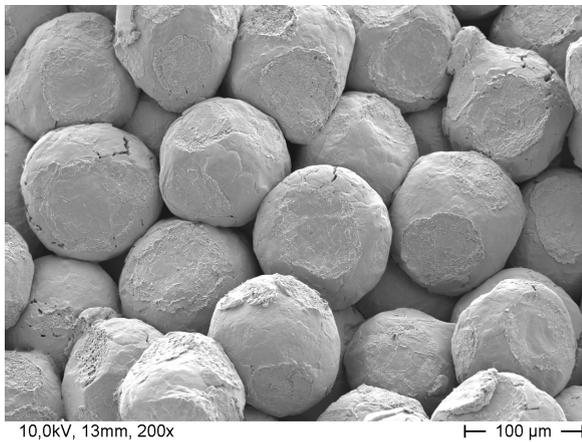
Die metallografischen Schliffbilder (geätzt) der bei 600 °C und einem Pressdruck von 17 MPa gesinterten polykristallinen Kupferproben sind in den Abbildungen 6.2 (rechts) den REM-Aufnahmen der Bruchflächen gegenübergestellt. Bis zu einer theoretischen Dichte von 89 % ist, sowohl im Teilchenzentrum als auch an den Kontaktstellen, kaum Kornwachstum oder Rekristallisation erkennbar. Die Messung der mittleren Linearkorngrößen zeigt minimales Kornwachstum von 8,8 auf 10 µm. In Abbildung 6.4 sind REM-Aufnahmen der Bruchflächen und lichtmikroskopische Aufnahmen der geätzten Schiffe von FAST-Proben aus dem ursprünglich einkristallinen Kupferpulver für verschiedene Haltezeiten bei 800 °C und einem Pressdruck von 17 MPa gezeigt. Bei 800 °C tritt nach einer Haltezeit von 45 Minuten Rekristallisation auf. Bei nicht gezeigten Proben, die mit einem Pressdruck von 51 MPa verdichtet wurden, kann die Rekristallisation bereits ab 30 Minuten bei 600 °C beobachtet werden. Eine bevorzugte Neubildung von Kristallen im Kontaktbereich ist nicht zu erkennen. Mittels KOSSEL-Technik [126] konnte an den einkristallinen Kupferpulverteilchen vor Einsetzen der Rekristallisation die Versetzungsdichte sowohl im Teilchenzentrum als auch im Kontaktbereich auf etwa 10^{10} cm^{-2} abgeschätzt werden.



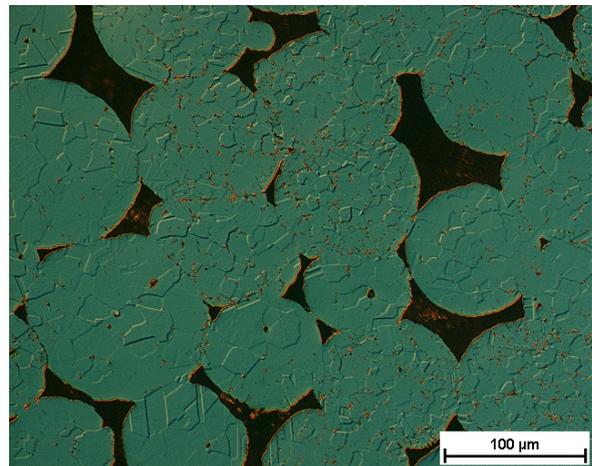
(a) 15 min



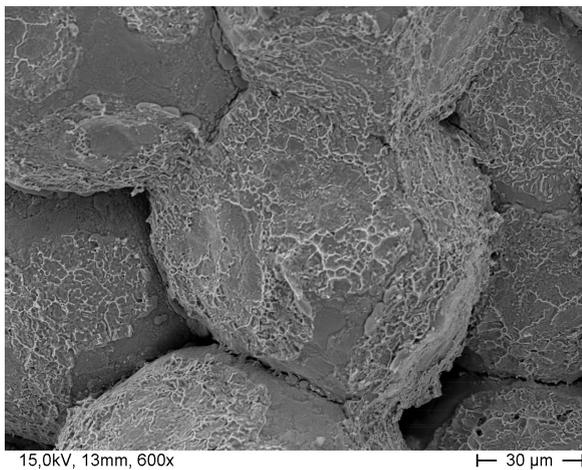
(b) 15 min



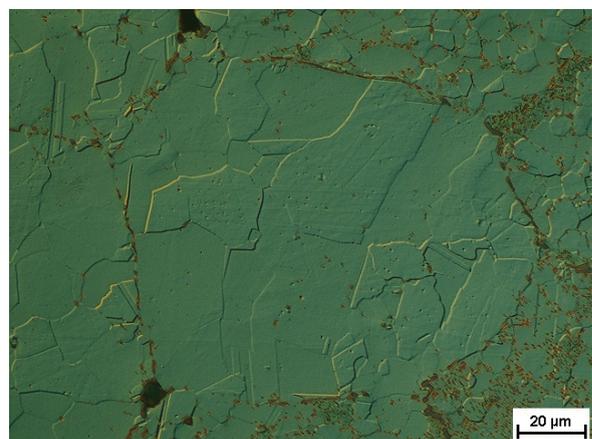
(c) 45 min



(d) 45 min



(e) 180 min



(f) 180 min

Abbildung 6.2: REM Aufnahmen der Bruchflächen nach Verdichtung des Kupferpulvers AK-100 bei 600 °C und 17 MPa (links) und entsprechende Schliffbilder im Interferenzkontrast (rechts) für eine isotherme Sinterdauer von 15, 45 und 180 Minuten.

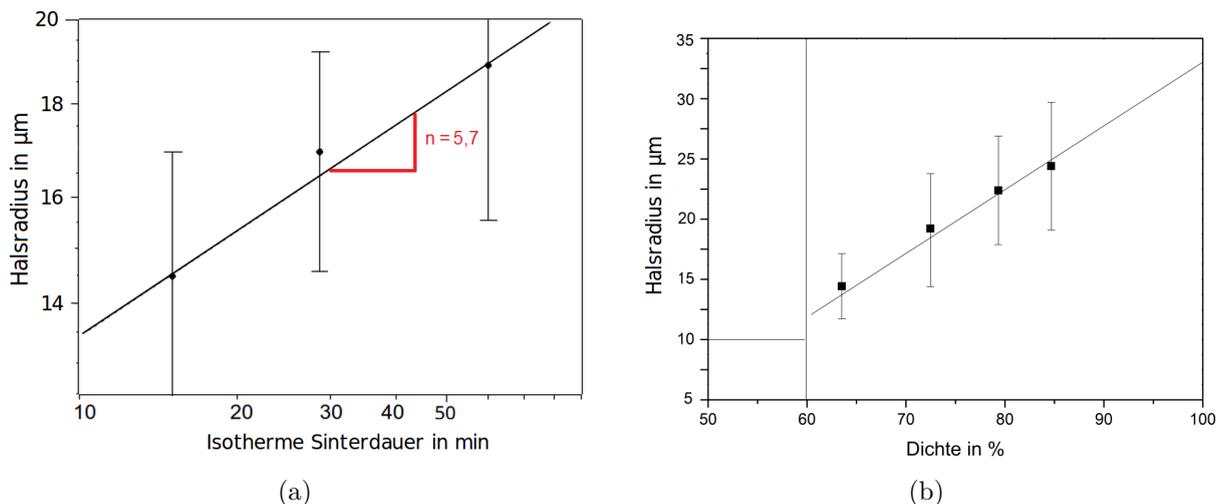


Abbildung 6.3: Halsradius a des Kupferpulvers (AK 100, 500 °C) als Funktion der isothermen Sinterdauer (a) und der relativen Dichte (b).

6.1.4 Anzahl der Kontakte in Pressrichtung

Die Entwicklung der aus REM-Aufnahmen der Bruchflächen bestimmten Anzahl der Kontakte in Pressrichtung als Funktion der relativen Dichte ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Wert steigt von 2 nach dem Aufbringen des Mindestpressdrucks von 17 MPa und Sintern bei 400 °C für 15 Minuten mit zunehmender Dichte auf etwa 2,5. Dabei bestehen diese Kontakte jeweils zu anderen Pulverteilchen oberhalb und unterhalb des betrachteten Pulverteilchens, das heißt die Gesamtzahl der Kontakte in Pressrichtung je Partikel ist 4 bis 5.

6.2 Schwindung im Zwei-Teilchen Modellsystem

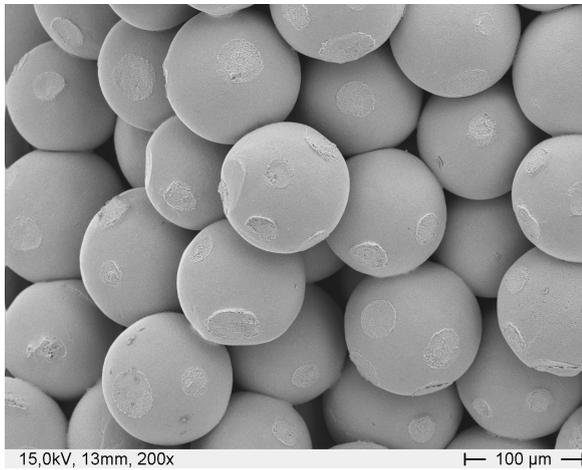
Am Zwei-Teilchen Modell werden zunächst die Diffusionsströme als Folge der gekrümmten Oberflächen (im Weiteren freies Sintern genannt) und des Pressdrucks (im Weiteren druckunterstütztes Sintern genannt) berechnet, um diese später mit dem Materialtransport durch Elektro- und Thermomigration zu vergleichen. Kriechvorgänge im Volumen der Pulverteilchen werden hier noch nicht berücksichtigt und folgen im Abschnitt 6.2.7.

Die dafür verwendeten Geometriemodelle sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

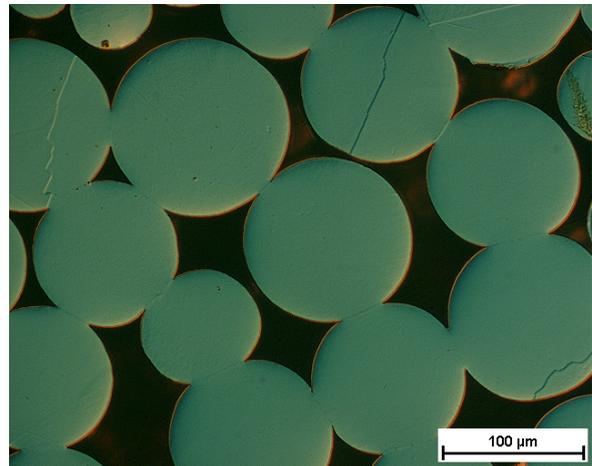
Das Geometriemodell I zur Beschreibung des Kontaktwachstums und der Verdichtung beim freien Sintern und druckunterstützten Sintern (Abbildung 6.6 (a)) ist gekennzeichnet durch den Halskrümmungsradius ρ_H , den Abstand der Teilchenzentren l und den Kontaktradius a , der aus dem beim Pressvorgang gebildeten Anfangsradius a_0 hervorgeht.

Für die Beschreibung der Verdichtung durch Elektro- und Thermomigration wird das Geometriemodell II nach Abbildung 6.6 (b) verwendet [12, 143].

Bei beiden Modellen ist die relative Schwindung des Pulverpresslings gleich der relativen Annäherung der Teilchenzentren. Letztere ist die Folge der Vernichtung von Leerstellen in der Kontaktkorngrenze, wobei im Gegenzug Atome aus der Kontaktkorngrenze entfernt werden, da Atom- und Leerstellenstrom bei der Diffusion über einen Leerstellenmechanismus bei gleicher Stärke entgegengesetzt verlaufen. Die Modelle unterscheiden sich



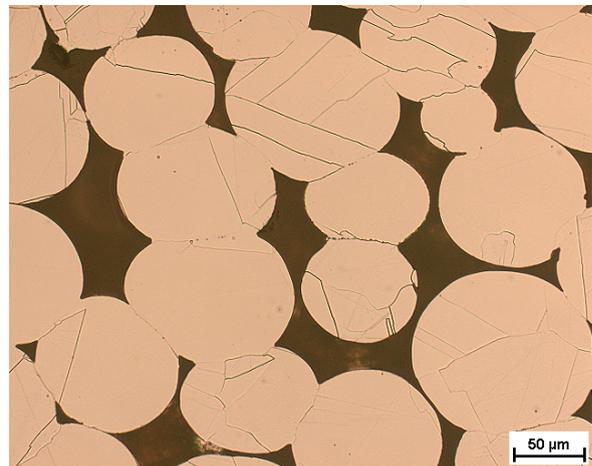
(a) 0 min



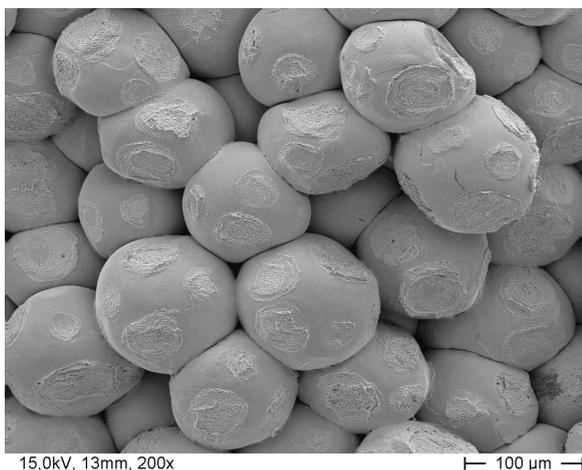
(b) 0 min



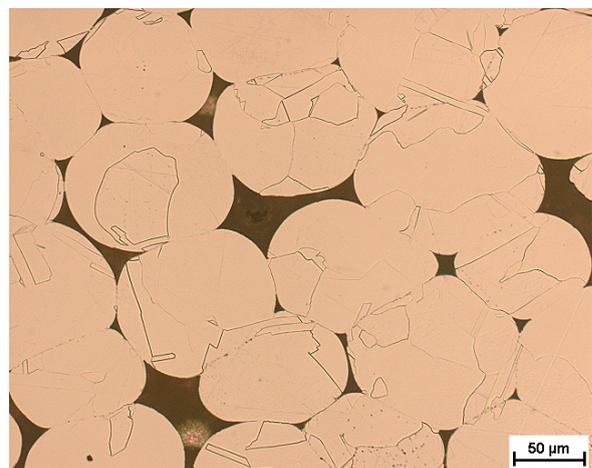
(c) 45 min



(d) 45 min



(e) 180 min



(f) 180 min

Abbildung 6.4: REM Aufnahmen der Bruchflächen nach Verdichtung des Kupferpulvers EK-100 bei 800 °C und 17 MPa (links) und entsprechende Schlifffbilder (rechts) für eine isotherme Sinterdauer von 0, 45 und 180 Minuten.

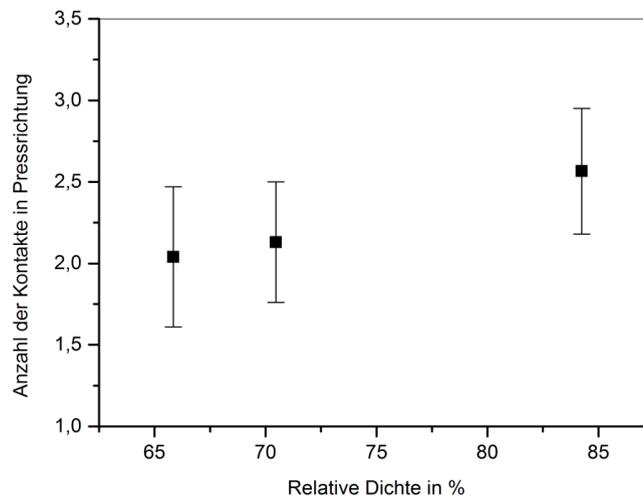


Abbildung 6.5: Kontaktanzahl in Pressrichtung mit zunehmender relativer Dichte.

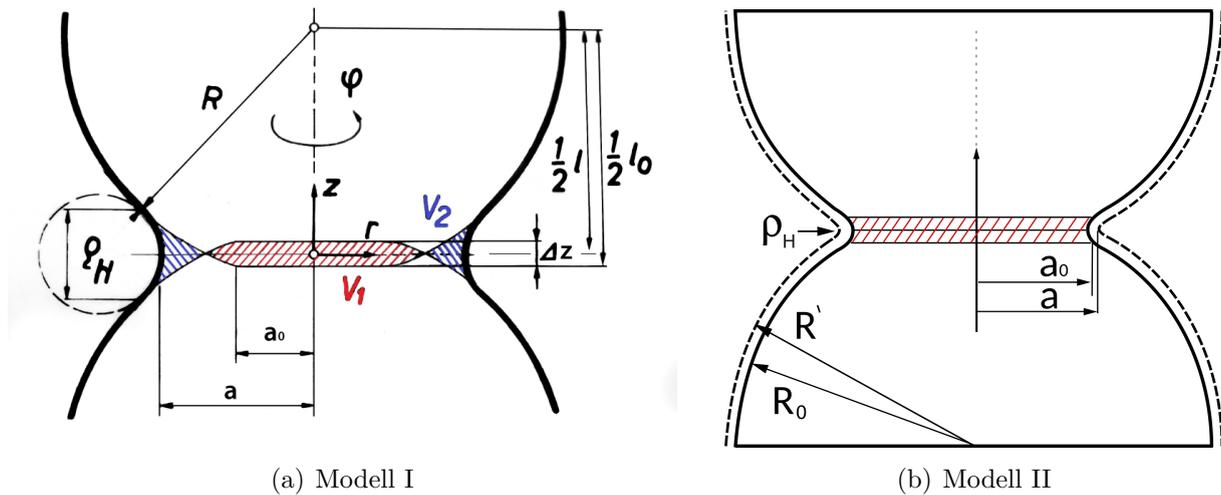


Abbildung 6.6: Geometriemodelle zur Beschreibung der Verdichtung beim druckunterstützten Sintern (I) und durch Elektro- und Thermomigration (II), siehe Erläuterung in 6.2.3.

dadurch, dass im Modell I die Leerstellen von der Halsoberfläche mit dem Krümmungsradius ρ_H stammen, die Atome entsprechend an die Halsoberfläche diffundieren und dort neben der Verdichtung zu Halswachstum führen. Im Modell II stammen die Leerstellen aus Leerstellenquellen, das heißt Versetzungen oder Korngrenzen, im Volumen des Pulverteilchens. Der Strom der Atome führt so in diesem Fall zu einem Wachstum der Pulverteilchen, ausgedrückt durch einen wachsenden Radius R' . Auch daraus folgt aufgrund des mit dem Radius wachsenden Überlappungsbereiches der Pulverteilchen ein Wachstum des Kontakthalses.

Zur Bestimmung der Kraft je Teilchenkontakt beziehungsweise des elektrischen Stromflusses durch das Geometriemodell wird vereinfachend angenommen, dass die Pulverteilchen kubisch primitiv gepackt vorliegen. Damit haben sie je einen Kontakt in Pressrichtung und vier Kontakte senkrecht dazu. Im Vergleich zum realen System liegt der Fehler laut der bestimmten Anzahl an Kontakten in Pressrichtung (Abbildung 6.5) bei einem Faktor von 2 bis 2,5, wobei die maximalen Abweichung zum dichtestgepackten kfz Gitter bei einem Faktor von 3 liegt.

6.2.1 Sintern unter Druck (Modell I)

Die Herleitung der Bestimmungsgleichungen für den Leerstellenstrom folgt, unter Anpassung einiger Randbedingungen, insbesondere zur Berücksichtigung des Pressdruckes, einer Darstellung von Lanyi [50]. Die zur Annäherung der Teilchenzentren führende Vernichtung von Leerstellen in der Kontaktkorngrenze ist mathematisch beschrieben die Divergenz des Leerstellenstromes J_V . Erfolgt die Annäherung der Teilchenzentren durch diesen Leerstellenstrom gleichmäßig, das heißt ohne ein Verkippen der Pulverteilchen oder die Bildung von Poren, dann muss die Divergenz des Leerstellenstroms in der Kontaktebene ($z=0$) konstant sein:

$$\operatorname{div} J_V|_{z=0} = A. \quad (6.2)$$

Der Leerstellenstrom ist mit der Diffusionskonstante D_V und dem Konzentrationsgradienten der Leerstellen ∇C_V :

$$J_V|_{z=0} = -D_V \nabla C_V. \quad (6.3)$$

Dann ist die Divergenz des Leerstellenstromes:

$$\operatorname{div} J_V|_{z=0} = -D_V \operatorname{div} \nabla C_V = -D_V \Delta C_V. \quad (6.4)$$

Der Laplace Operator ist in ebenen Polarkoordinaten (da $z=0$):

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (6.5)$$

Zusammengefasst ergibt sich aus den Gleichungen 6.2, 6.4 und 6.5:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{A}{D_V}. \quad (6.6)$$

Der zweite Term entfällt, da die Leerstellenkonzentration nicht vom Winkel φ abhängig ist ($\partial C_V / \partial \varphi = 0$).

Ersetzt man zudem die unbekannte Diffusionskonstante der Leerstellen D_V durch die bekannten oder berechenbaren Größen der Leerstellengleichgewichtskonzentration $C_{V,0}$ und der Diffusionskonstanten der Gitterdiffusion D_{Vol} über die Beziehung:

$$D_{Vol} \approx C_{V,0} D_V, \quad (6.7)$$

wird Gleichung 6.6 zu:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_V}{\partial r} \right) = \frac{C_{V,0} A}{D_{Vol}}. \quad (6.8)$$

Werden sowohl Laplace-Spannungen als auch die Druckspannung im Teilchenkontakt aufgrund der äußeren Presskraft berücksichtigt, erfolgt die Lösung von Gleichung 6.8 mit den Randbedingungen 1 bis 4:

1) Unter Vernachlässigung der Adhäsionskräfte von etwa $F_{ad} = 2\pi R(2\gamma - \gamma_{KG})$ (γ und γ_{KG} sind die spezifische freie Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie) [4] muss der Hals ohne Berücksichtigung der von außen aufgetragenen mechanischen Last spannungsfrei sein, sodass nach Johnson [144] für die aus der Laplacespannung des Halses resultierende Normalspannung im Kontakt $\sigma_{n,L}$ gilt:

$$\int_0^a \sigma_{n,L}(r) dr = 0. \quad (6.9)$$

2) Aus der Voraussetzung $div \ grad C_V = 0$ folgt ein quadratischer Verlauf der Leerstellenkonzentration und gleichsam der Normalspannung in der Kontaktebene. Wegen der Symmetrie an $r=0$ muss die Normalspannung im Zentrum und an der Halsoberfläche den gleichen Wert bei unterschiedlichen Vorzeichen haben:

$$\sigma_{n,L}(r)|_{r=0} = -\sigma_{n,L}(r)|_{r=a} \quad (6.10)$$

3) Die Spannung an der Halsoberfläche wird vom Pressdruck nicht beeinflusst und folgt nur aus den Hauptkrümmungsradien a und ρ_H , wobei wegen $\rho_H \ll a$ der Term $1/a$ auch vernachlässigt werden kann:

$$\sigma_{\rho_H} = \gamma \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\rho_H} \right) \approx \left(-\frac{\gamma}{\rho_H} \right) \quad (6.11)$$

4) Der in Abbildung 6.7 dargestellte Verlauf der vom Pressdruck verursachten Normalspannung $\sigma_{n,P}$ ist analog zu (2) quadratisch:

$$\sigma_{n,P}(r) = -\frac{\sigma_m}{a^2} r^2 + \sigma_m \quad (6.12)$$

Der Maximalwert σ_m folgt daraus, dass die Kraft je Kontakt für den sich einstellenden quadratischen Spannungsverlauf gleich der Kraft sein muss, die zu einer mittleren Flächenpressung $\bar{\sigma}$ führt. Diese ergibt sich etwa aus dem Pressdruck P und dem Verhältnis des Teilchenradius R zum Kontaktradius a mit $\bar{\sigma} \approx P(R/a)^2$:

$$\int_0^a \sigma_{n,P}(r) dr = \bar{\sigma} a, \quad (6.13)$$

wodurch nach Einsetzen von 6.12 und Integrieren folgt:

$$\sigma_m = \frac{3}{2} \bar{\sigma}. \quad (6.14)$$

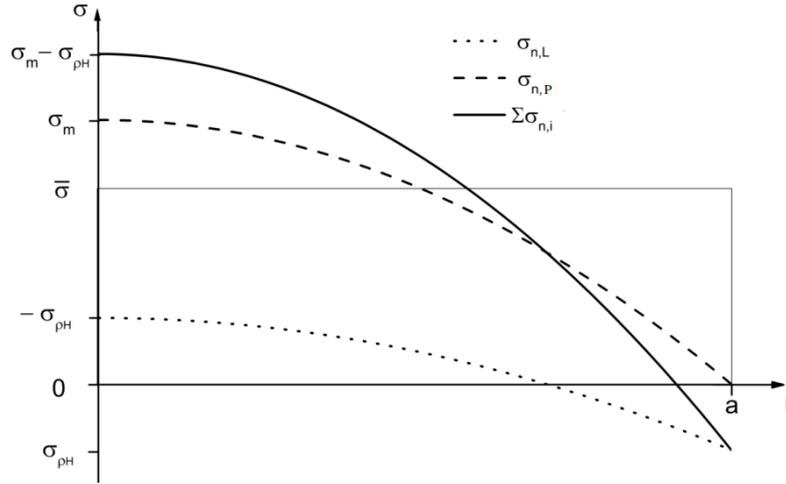


Abbildung 6.7: Spannungsverlauf im Kontakt

Aus der Superposition der Spannungen wie in Abbildung 6.7 dargestellt und unter Berücksichtigung des Zusammenhanges von Normalspannung und Leerstellenkonzentration [4] ergibt sich, dass sämtliche Randbedingungen vom Ansatz 6.15 für die Leerstellenerteilung im Kontakt erfüllt werden.

$$C_V(r) = C_{V,0} \left(1 + \frac{\Omega}{k_B T} \left[-\frac{r^2}{a^2} (\sigma_m - 2\sigma_{\rho_H}) + (\sigma_m - \sigma_{\rho_H}) \right] \right) \quad (6.15)$$

Einsetzen in Gleichung 6.8 liefert A :

$$A = -D_{Vol} \left(\frac{\Omega}{k_B T} \frac{4}{a^2} (\sigma_m - 2\sigma_{\rho_H}) \right), \quad (6.16)$$

womit wegen $A = \text{div} J_V$ nach Integration der Leerstellenstrom je Einheitsfläche und Einheitszeit folgt:

$$J_V = -D_{Vol} \left(\frac{N_G \Omega}{k_B T} \frac{2r}{a^2} (\sigma_m - 2\sigma_{\rho_H}) \right). \quad (6.17)$$

Den Leerstellenstrom je Zeiteinheit erhält man durch Integration von J_V über die Oberfläche des Halses, also an $r = a$. In der Kontaktkorngrenze, von $z = 0$ bis zur halben Korngrenzenbreite $\delta_{KG}/2$, was etwa dem Burgersvektor b entspricht, ist anstelle von D_{Vol} die Korngrenzendiffusionskonstante D_{KG} wirksam. Für die Diffusion durch das Kristallvolumen erfolgt die Integration von b bis etwa ρ_H . Da $b \ll \rho_H$ kann näherungsweise von 0 bis ρ_H integriert werden. Mit dem Produkt aus der Zahl der Gitterplätze je Volumen und dem Atomvolumen ($N_G \Omega = 1$) folgen die Leerstellenströme je Einheitszeit über die Kontaktkorngrenze bzw. über das an diese angrenzende Volumen zu:

$$J_{V,KG,abs} = D_{KG} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{2}{a} (\sigma_m - 2\sigma_{\rho_H}) \right) 2\pi ab = b D_{KG} \frac{4\pi}{k_B T} \left(\frac{3}{2} \bar{\sigma} - 2\sigma_{\rho_H} \right) \quad (6.18)$$

$$J_{V,Vol,abs} = D_{Vol} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{2}{a} (\sigma_m - 2\sigma_{\rho_H}) \right) 2\pi a \rho_H = \rho_H D_{Vol} \frac{4\pi}{k_B T} \left(\frac{3}{2} \bar{\sigma} - 2\sigma_{\rho_H} \right). \quad (6.19)$$

6.2.2 Sintern durch Elektro- und Thermomigration (Modell II)

6.2.2.1 Elektromigration

Die Elektromigration wird phänomenologisch mit der experimentell bestimmten effektiven Ladung z^* , der Konzentration C und dem Diffusionskoeffizienten D der transportierten

Spezies sowie dem spezifischen elektrischen Widerstand des stromdurchflossenen Materials ρ_{el} und der Stromdichte j (Vgl. Grundlagenteil 2.2.1.3 [61]) beschrieben durch:

$$J_{EM} = D \frac{C z^* e}{k_B T} \rho_{el} j. \quad (6.20)$$

Angepasst auf den Leerstellenstrom muss für die Konzentration die Anzahl der Leerstellen pro Volumeneinheit N_V und für D die Diffusionskonstante der Leerstellen D_V eingesetzt werden. Die effektive Ladung der Leerstellen und der Atome sind vom Betrag gleich und haben nur ein umgekehrtes Vorzeichen [61]: $z_V^* = -z^*$, sodass für die Leerstellenelektromigration folgt:

$$J_{V,EM} = -D_V \frac{N_V z^* e}{k_B T} \rho_{el} j \quad (6.21)$$

Da die Leerstellenkonzentration C_V der Anzahl der Leerstellen je Volumeneinheit geteilt durch die Anzahl der Gitterplätze je Volumeneinheit N_V/N_G entspricht, folgt nach Ersetzen von D_V durch D_{Vol} wie in Gleichung 6.7 der absolute Leerstellenstrom je Einheitszeit aus der Multiplikation von Gleichung 6.21 mit der stromdurchflossenen Fläche A . Letztere ist als Funktion von z :

$$A = \pi(z^2 + a^2) \quad (6.22)$$

Da diese Fläche bereits die Stromdichte im Pulverteilchen j bestimmt, gilt für die Elektromigration unabhängig vom Kontaktradius des Teilchens mit der elektrischen Stromstärke je Teilchenkontakt I_K :

$$J_{V,EM,abs} = -D_{Vol} \frac{N_G z^* e}{k_B T} \rho_{el} I_K \quad (6.23)$$

6.2.2.2 Thermomigration

Der Diffusionsstrom der Leerstellen bei der Thermomigration ist mit der experimentell bestimmten Transportwärme Q^* der Atome [53]:

$$J_{V,TM} = N_G D_{vol} \frac{Q^*}{k_B T^2} \nabla T. \quad (6.24)$$

Auch bei der Thermomigration kann angenommen werden, dass die Transportwärme der Leerstellen den gleichen Betrag wie die Transportwärme der Atome hat, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, d.h. $Q_V^* = -Q^*$. Damit folgt mit der für die Diffusion zur Verfügung stehenden Fläche 6.22 im Kontaktbereich ($a = z$):

$$J_{V,TM,abs} = -D_{Vol} \frac{N_G Q_V^*}{k_B T^2} \nabla T 2\pi a^2. \quad (6.25)$$

6.2.3 Vergleich der Diffusionsbeiträge

Für den Vergleich der Elektro- und Thermomigration mit dem freien Sintern bzw. dem druckunterstützten Sintern wird zunächst angenommen, der gesamte Leerstellenstrom 6.23 bzw. 6.25 würde in der Kontaktkorngrenze vernichtet. Damit ergibt der direkte Vergleich mit den Gleichungen 6.18 und 6.19 den „Maximalbeitrag“ der Elektro- und Thermomigration, welcher in der späteren Diskussion im Abschnitt 6.2.4 auf seine Verdichtungswirksamkeit untersucht wird. Diese Betrachtung ist möglich, da bei beiden Modellen für die Verdichtung ausschließlich die Vernichtung der Leerstellen in der Kontaktkorngrenze

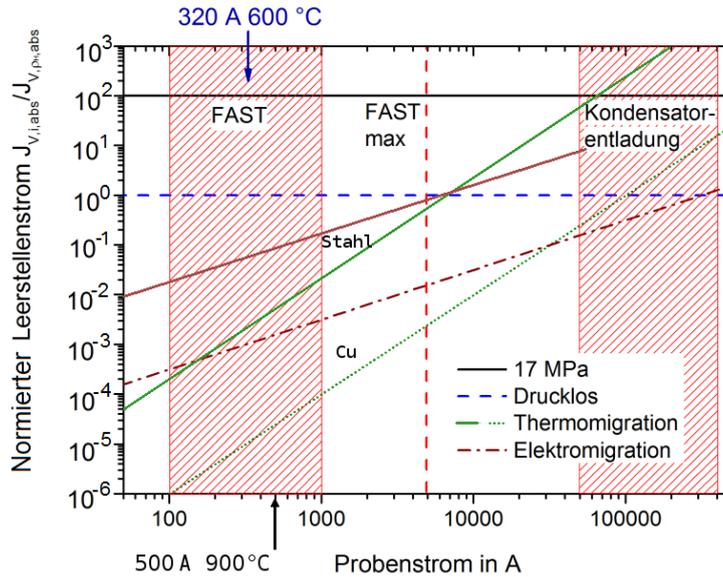


Abbildung 6.8: Leerstellentransport beim FAST von $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen bei 17 MPa Pressdruck. Die Werte für Kupfer sind für 600°C mit einem Strom von 320 A und einem maximalen Temperaturgradienten von 200 Km^{-1} berechnet. Für den Stahl 1.4034 gelten bei 900°C $I = 500 \text{ A}$ und $\nabla T = 10^4 \text{ Km}^{-1}$. Die Normierung erfolgte durch Division durch den Leerstellenstrom beim freien Sintern. Elektro- und Thermomigration sind mit $J_{EM} \propto I$ und $J_{TM} \propto I^2$ extrapoliert.

relevant ist. Die Berechnung der Dichtezunahme des gesamten Presslings ist mathematisch äquivalent [145] und unterscheidet sich dahingehend, dass sich beim Modell I die Verdichtung durch ein Schrumpfen des Raumes um das Zwei-Teilchen-Modell (beginnend von $l_0/2R$) ergibt, beim Modell II das Volumen der Pulverteilchen mit R' im konstanten Raum des Modells ($4R^2$) wächst.

In Abbildung 6.8 sind die Leerstellenströme beim freien Sintern, beim druckunterstützten Sintern und durch die Thermo- und Elektromigration gegenübergestellt. Für die Leerstellenströme des freien und des druckunterstützten Sinterns wird nur der Transport über die Kontaktkorngränze nach Gleichung 6.18 berücksichtigt, da dieser bei den im Vergleich zum freien Sintern niedrigen homologen Temperaturen (hier 600°C für Kupfer und 900°C für Stahl 1.4034) überwiegt. Laplace- und Pressdruck werden einzeln behandelt, indem entweder $\bar{\sigma}$ oder σ_{ρ_H} Null gesetzt werden. Für den Halskrümmungsradius ρ_H wird konstant ein Mikrometer angenommen. Für die Elektromigration (Gleichung 6.23) wird ein Strom von 320 bzw. 500 A für die Kupfer- respektive Stahlproben berücksichtigt, der gleichmäßig auf 10 000 Teilchenkontakte verteilt wurde, sodass sich $I_{K,Cu} = 32 \text{ mA}$ und $I_{K,Stahl} = 50 \text{ mA}$ ergibt. Der Temperaturgradient beträgt 200 Km^{-1} für Kupfer und 10^4 Km^{-1} für Stahl und ergibt sich für einen Kontaktradius der $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen von $10 \mu\text{m}$ und $\nabla T \approx \frac{\Delta T}{a}$ nach Gleichung 5.12.

Die verschiedenen Beiträge wurden mit dem Leerstellenstrom des freien Sinterns normiert. Dieser beträgt für die angegebenen Bedingungen mit den Materialkennwerten aus Tabelle 3.2 für Kupfer und Stahl jeweils etwa 10^6 Leerstellen je Sekunde.

Der Übersichtlichkeit halber wurde angenommen, den Strom variieren zu können, ohne dass dies Auswirkungen auf die Probertemperatur hätte. Da das freie Sintern und das druckunterstützte Sintern vom Strom nicht beeinflusst werden, verlaufen diese Linien horizontal. Die Kurve für die Elektromigration weist in der logarithmischen Darstellung einen Anstieg von eins auf, die der Thermomigration einen Anstieg von zwei, während

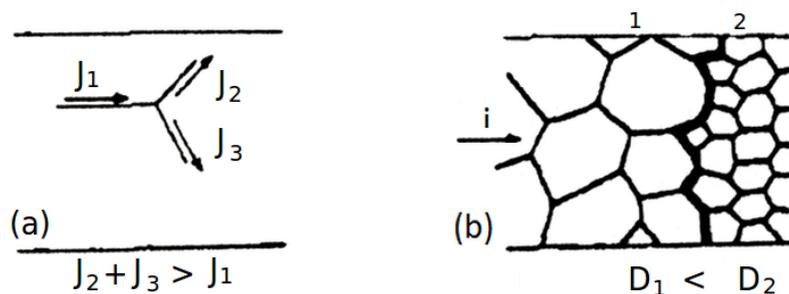


Abbildung 6.9: Beispiele für eine Divergenz des Elektromigrationsstromes durch Gefügevariationen. Fall (a) führt zu Porenbildung am Tripelpunkt der Korngrenzen, in (b) kann dies am Übergang zum feinkörnigen Gefüge passieren, wo der (effektive) Diffusionskoeffizient erhöht ist.

die Diffusionskonstanten wegen der als konstant angenommenen Temperatur ebenfalls unverändert bleiben.

Selbst für die maximale Stromstärke der FAST Anlage liegen die Beiträge der Elektromigration und der Thermomigration noch unter dem des freien Sinterns und übertreffen diesen erst bei für Kondensatorentladungsverfahren typischen Stromdichten deutlich. Je kleiner die Pulverteilchen werden, desto geringer fallen die zusätzlichen Beiträge durch Elektro- und Thermomigration aus (siehe Parameterdiskussion Kapitel 5).

6.2.4 Verdichtungswirksamkeit von Elektro- und Thermomigration

Bei der Betrachtung der Wirksamkeit der Elektro- und Thermomigration spielen die Quellen und Senken für Leerstellen eine wesentliche Rolle. Wird die Elektromigration oder Thermomodiffusion in einem konstanten Temperaturgradienten im Einkristall betrachtet, so baut sich durch die Anreicherung der Leerstellen auf einer Seite ein chemischer Konzentrationsgradient auf, welcher der äußeren Triebkraft entgegen gerichtet ist. Der Transport kommt somit zum Erliegen, sobald sich chemische und äußere Triebkraft ausgleichen (vgl. Blech Länge der Elektromigration und Definition des Soret Koeffizienten für die Thermomodiffusion). Nur wenn Quellen und Senken vorhanden sind (Versetzungen, Korn- und Phasengrenzen), kann die lokale Gleichgewichtskonzentration eingestellt und ein kontinuierlicher Leerstellenstrom aufrechterhalten werden.

Daneben muss der Materialtransport aber auch so gerichtet sein, dass er eine Zentrenanäherung der Teilchen bewirkt. Dafür müssen Atome aus dem Teilchenkontakt entfernt werden, das heißt an der Kontaktkorngrenze müssen Leerstellen vernichtet werden.

6.2.4.1 Elektromigration

Der maximale Beitrag der Elektromigration folgt aus der Annahme, dass alle von $J_{V,EM,abs}$ transportierten Leerstellen in der Kontaktkorngrenze vernichtet werden. Die von einem die Kontaktkorngrenze senkrecht durchfließenden Strom transportierten Leerstellen können zwar prinzipiell in der Kontaktkorngrenze vernichtet werden, aufgrund der Symmetrie des Kontaktes muss der elektrische Gleichstrom jedoch von der Korngrenze zum dahinter liegenden zweiten Teilchen die gleiche Zahl an Leerstellen transportieren, wenn sich

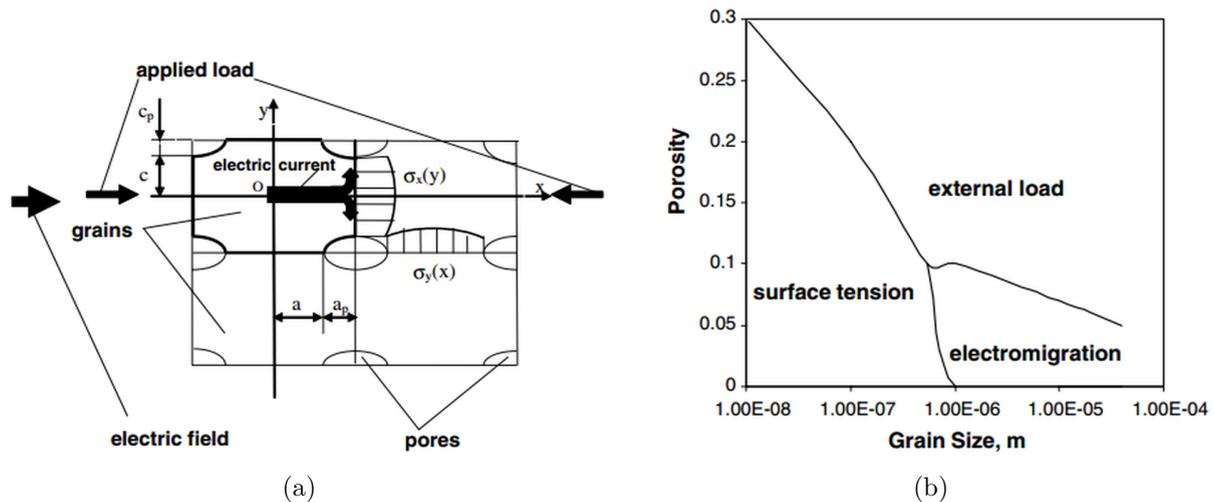


Abbildung 6.10: (a) Modell von Olevsky [27] zur Beschreibung der Verdichtung poröser Körper unter Berücksichtigung der Elektromigration. Der in Richtung der Poren abzweigende elektrische Strom transportiert Atome in die Poren. (b) Mit dem Modell berechnete Dominanzbereiche von Elektromigration, Laplace- bzw. Pressdruck.

weder Stromdichte, elektrischer Widerstand noch die Diffusionskonstante ändern. Dabei wirkt die Korngrenze als Leerstellenquelle, sodass die Summe vernichteter und erzeugter Leerstellen gleich Null ist. Selbst bei höchsten Stromdichten und sehr langen „Prozesszeiten“ in mikroelektronischen Leiterbahnen wird an Korngrenzen senkrecht zur Ebene des Stromflusses kein Materialtransport nachgewiesen [44].

Die zur Verdichtung der Pulverpresslinge beim FAST notwendige Divergenz des Leerstellenstromes in der Kontaktkorngrenze kann aber nicht aus einer Divergenz des elektrischen Stromes selbst folgen, da diese nach der Kontinuitätsgleichung Null ist. Somit verbleiben noch zwei Möglichkeiten:

1) Es kann eine Flussdivergenz als Folge einer sich ändernden Diffusionskonstanten auftreten. Ursache dafür kann die Änderung des Gefüges sein, wie in Abbildung 6.9 (a und b) dargestellt. Wegen der im Teilchenkontakt lokalisierten Verformung ist symmetrisch zur Kontaktkorngrenze eine erhöhte Versetzungsdichte als eine solche Gefügeänderung denkbar. Nach Überschreiten der Rekristallisationstemperatur können auch lokal kleinere Kristallite auftreten. In den Gefügaufnahmen in dieser Arbeit sind solche Änderungen nicht erkennbar. Träten sie auf, würde es auf einer Seite der Korngrenze zu verstärktem Materialabtransport kommen, auf der gegenüberliegenden Seite aber zur Materialanlage, sodass dies insgesamt keine Verdichtungswirkung hätte.

2) Eine Flussdivergenz kann auch aufgrund einer im Kontaktbereich erhöhten Temperatur auftreten, die den spezifischen elektrischen Widerstand und die Diffusionskonstante erhöht. Das Temperaturprofil ist entsprechend Abbildung 6.11 (a) wieder symmetrisch zur Kontaktkorngrenze. Die Auswirkungen entsprechen einer symmetrischen Änderung des Gefüges und leisten keinen Beitrag zur Verdichtung.

Vergleich mit anderen Autoren

Veröffentlichungen zur Elektromigration beschäftigen sich hauptsächlich mit integrierten Schaltungen [44] und teilweise mit der Phasenbildung an elektrischen Kontakten [146,147]. Diese Arbeiten betrachten sehr lange Zeiträume von bis zu mehreren Jahren, sodass die

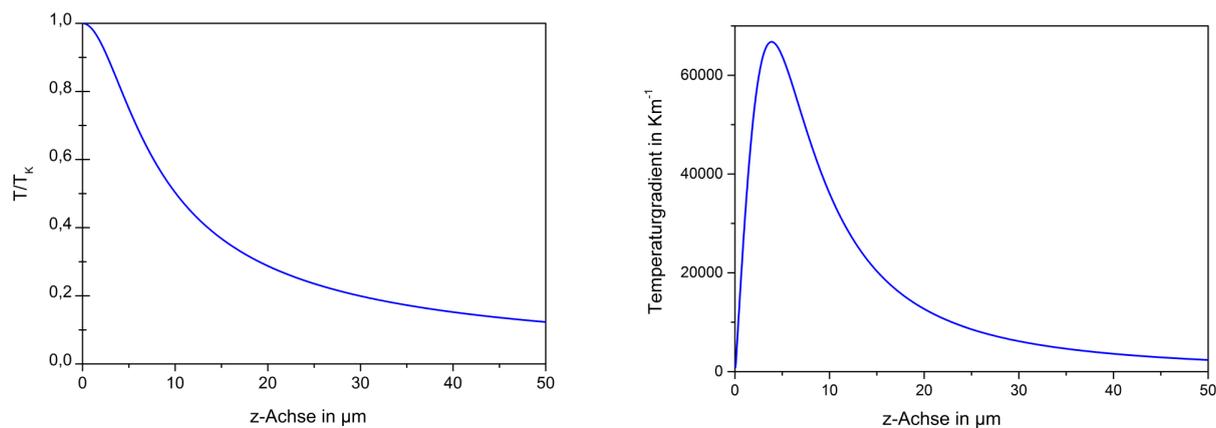


Abbildung 6.11: (a) Berechnete Temperaturverteilung von einem $a = 5 \mu\text{m}$ Kontakthals in das Zentrum eines $R = 50 \mu\text{m}$ Teilchens. (b) Temperaturgradient als Ableitung von (a) für eine Übertemperatur von 1 K.

Ergebnisse zwar die Existenz der Elektromigration unzweifelhaft belegen, für die vorliegende Untersuchung der Vorgänge beim FAST aber, abgesehen von der Bestimmung der effektiven Ladung z^* , kaum Relevanz haben.

Nur von Olevsky [27] liegen quantitative Berechnungen zur Auswirkung der Elektromigration auf den Materialtransport beim Sintern vor. Das in Abbildung 6.10 (a) gezeigte mikro-mechanische Modell besteht aus rechteckigen Kristalliten mit ellipsoiden Poren. Parallel zum mechanischen Pressdruck fließt der elektrische Strom. Der die Verringerung der Porengröße bewirkende Leerstellenstrom von der Porenoberfläche in die Korngrenzen wird letztlich von der Laplacespannung und den auf die Korngrenzen wirkenden Normalspannungen als Folge des Pressdrucks getrieben. Zusätzlich wird die Elektromigration durch den eingezeichneten Stromfluss berücksichtigt. Eine genauere Analyse des Modells zeigt, dass der auf den Porenraum gerichtete elektrische Strom der zunächst auch in dieser Arbeit gemachten Annahme entspricht, der gesamte Materialtransport der Elektromigration führe zur Verdichtung (dem Auffüllen der Poren mit Atomen). Olevsky findet ein Überwiegen der Elektromigration in Aluminium bei einer Porosität von unter 10 % und einer Korngröße von über einem Mikrometer. Bei der verwendeten Feldstärke von 4Vcm^{-1} folgen bei diesen Bedingungen allerdings Stromdichten von 0,5 bis $1,5 \text{MAcm}^{-2}$, die drei Größenordnungen über den beim FAST realisierbaren Werten liegen. Bei solchen Strömen dominiert auch in Abbildung 6.8 die Elektromigration gegenüber dem druckunterstützten Sintern, sie führen allerdings sofort zum Schmelzen der gesamten Probe.

6.2.4.2 Thermomigration

Analog zur Elektromigration soll die Verdichtungswirksamkeit der Thermomigration bewertet werden. Dabei sind zwei Temperaturgradienten zu diskutieren:

1) Ein Temperaturgradient vom Halsrand zur Kontaktkorngrenzenmitte (von $r = a$ zu $r = 0$ an $z = 0$): In den verwendeten analytischen Lösungen tritt kein Gradient in der Kontaktebene auf. Während sich dies im Modell II zur Temperaturverteilung im Teilchenkontakt direkt aus der Verwendung einer flächigen Wärmequelle in der Kontaktebene ergibt, ist es im Modell I des stromdurchflossenen Kontaktes eine direkte Folge der dem Modell zugrunde liegenden Annahme, dass alle Isopotentialflächen auch Isothermen sind. Diese Annahme ist auch nach den Ergebnissen von FEM Simulationen korrekt [136].

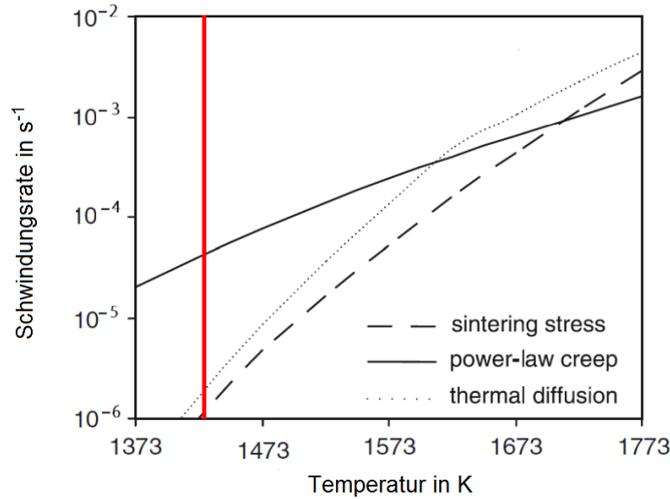


Abbildung 6.12: Thermomigrationsbeitrag zur Verdichtung von Al_2O_3 Pulver [30] ($R = 10 \mu\text{m}$, $P = 30 \text{ MPa}$, 70 % theoretische Dichte). Die vertikale Linie zeigt die Temperatur für vollständige Verdichtung im Experiment.

2) Die Temperatur in der Kontaktebene T_K fällt in Richtung des Teilchenzentrums auf T_0 ab. Aus Gleichung 5.12 folgt der Temperaturverlauf entlang der z-Achse [100]:

$$\tan^{-1} z = \frac{\cos^{-1} \left(\frac{1 + \alpha_\rho T}{1 + \alpha_\rho \Delta T_K} \right) \frac{\pi}{2}}{\cos^{-1} \left(\frac{1}{1 + \alpha_\rho \Delta T_K} \right) \frac{\pi}{2}} \quad (6.26)$$

In Abbildung 6.11 (a) ist als Ergebnis die Temperatur entlang der z-Achse von der Kontaktebene bis in das Zentrum eines $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchens normiert auf die Übertemperatur ΔT_K dargestellt. Die Ableitung dieser Temperaturverteilung nach z ist der Temperaturgradient, der in Abbildung 6.11 (b) beispielhaft für $\Delta T_K = 1 \text{ K}$ dargestellt ist. Der Temperaturgradient tritt unabhängig von der Ursache des Kontaktwiderstandes (Film- oder Engewiderstand) immer in dieser Richtung auf und ist symmetrisch zur Kontaktebene. Damit werden abhängig vom Vorzeichen der Transportwärme (siehe Tabelle 3.2) Leerstellen von beiden Teilchen symmetrisch zur Kontaktebene hin oder von ihr weg transportiert, sodass sowohl eine Beschleunigung als auch eine Verlangsamung der Schwindung möglich ist. Für Kupfer ($Q_V^* = -0,3$) wäre die Thermomigration verdichtungsförderlich, zumindest für reines Eisen ($Q_V^* > 0$) wird das Sintern dagegen verlangsamt. Da der Leerstellenstrom durch die Thermodiffusion (siehe Abbildung 6.8) weniger als 0,1 % des Leerstellenstromes als Folge des Pressdruckes beträgt, spielt dies für das FAST jedoch keine Rolle.

Ergebnisse anderer Autoren

Arbeiten zur Thermodiffusion betreffen vor allem die Entmischung oder Phasenbildung an Lotstellen in mikroelektronischen Schaltungen [148–150]. Ein Vergleich der Bedingungen bei diesen Arbeiten mit denen des feldaktivierten Sinterns lässt darauf schließen, dass die Thermomigration beim FAST keinen Einfluss auf die Verdichtung der Pulverpresslinge hat. Young und McPherson [151] sowie Olevsky [30] haben Arbeiten zum Sintern von Keramiken in einem Temperaturgradienten veröffentlicht. Erstere erklären die unerwartet schnelle Verdichtung beim Sintern in Plasma mit der Thermomigration und errechnen durch Gegenüberstellung von Konzentrations- und Temperaturgradienten einen dominanten Beitrag der Thermomigration ab ∇T von 10^5 K m^{-1} . Mögliche Transportwege lassen sie allerdings außer Acht (vgl. auch den Kommentar zu diesem Artikel von Johnson [152]).

Olevsky erhält mit dem Modell nach Abbildung 6.10 (a), erweitert um den Thermomigrationsbeitrag aufgrund einer um die Poren erhöhten Temperatur, für Aluminiumoxid bei 30 % Porosität ab 1600 K einen dominanten Beitrag der Thermomigration zur Verdichtung (siehe Abbildung 6.12). Der Beitrag der Thermodiffusion steigt mit der Sintertemperatur, weil damit auch der Stromfluss und in Folge der Temperaturgradient ansteigt. Hier ist anzumerken, dass bei den der Berechnung vorausgegangen Experimenten bei 1423 Kelvin bereits vollständig verdichtete Proben erhalten wurden. Es ist daher anzunehmen, dass das Parameterfeld, wie beim Stromfluss durch die Probe bei den Rechnungen zur Elektromigration, weit über reale Prozessbedingungen erweitert wurde und tatsächlich das Power-Law Kriechen für die schnelle Verdichtung verantwortlich ist.

6.2.4.3 Fazit zur Elektro- und Thermomigration

Die Elektromigration leistet keinen Beitrag zur Verdichtung des Pulversystems. Die Thermomigration kann die Verdichtung im Anfangsstadium theoretisch beschleunigen (bei Werkstoffen mit negativer Überführungswärme der Leerstellen, z.B. Kupfer) oder verlangsamen (bei Werkstoffen mit positiver Überführungswärme der Leerstellen, z.B. Eisen). Da beim feldaktivierten Sintern der Anteil der Thermomigration unter 0,1 % liegt, werden Elektro- und Thermomigration nicht weiter berücksichtigt.

6.2.5 Schwindung am Zwei-Teilchen-Modell

Die Schwindungsrate durch Vernichtung von Leerstellen in der Kontaktkorngrenze ist die Annäherung der Pulverteilchenzentren pro Zeiteinheit (dl/dt) bezogen auf den Abstand l der Teilchenzentren zum Zeitpunkt t und damit entsprechend dem Geometriemodell I aus Abbildung 6.6 (a):

$$\dot{\epsilon}_{DS} = \frac{dl}{dt} \frac{1}{l}. \quad (6.27)$$

Die Annäherung dl/dt ergibt sich, indem das an der Korngrenze zu vernichtende Volumen V_l dem mit dem Atomvolumen Ω multiplizierten Leerstellenstrom je Einheitszeit $J_{V,abs}$ gleichgesetzt wird. Nimmt man den Kontakthals als Zylinder mit Kontaktradius a an, dann ist

$$\frac{dV_l}{dt} = \frac{\pi a^2 dl}{dt} = J_{V,abs} \Omega V. \quad (6.28)$$

Für die gesuchte Kriechrate folgt aus den Gleichungen 6.27 und 6.28:

$$\dot{\epsilon}_{DS} = \frac{J_{V,abs} \Omega V}{\pi a^2 l}. \quad (6.29)$$

Damit folgt die Schwindungsgleichung aus Einsetzen von $J_{V,abs}$ für die Diffusion über das Volumen oder über die Korngrenze:

$$\dot{\epsilon}_{DS,Vol} = D_{Vol} \rho_H \frac{\Omega}{k_B T} \frac{1}{a^2} \frac{1}{l} \left(\frac{3}{2} \bar{\sigma} - 2\sigma_{\rho_H} \right). \quad (6.30)$$

$$\dot{\epsilon}_{DS,KG} = D_{KG} \delta_{KG} \frac{\Omega}{k_B T} \frac{1}{a^2} \frac{1}{l} \left(\frac{3}{2} \bar{\sigma} - 2\sigma_{\rho_H} \right). \quad (6.31)$$

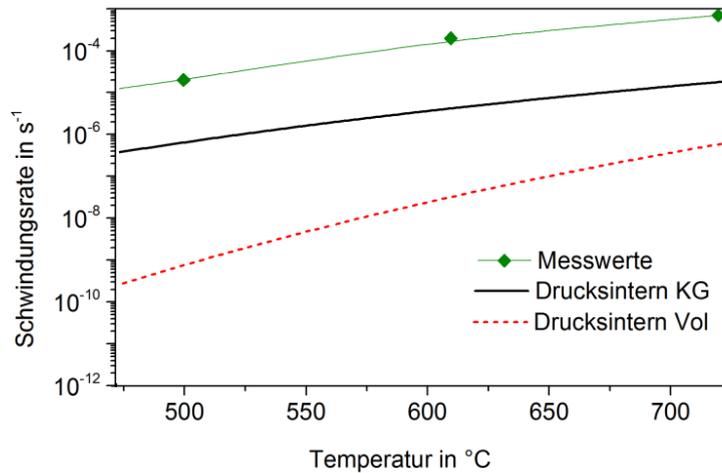


Abbildung 6.13: Vergleich der Schwindungsraten (Kupfer AK-100, 17 MPa).

Ein Vergleich mit der Schwindungsrate beim freien Sintern [8, 50] zeigt, dass sich nur die Triebkraft der Diffusion ändert und die Zugspannung ρ_H als Folge der Halskrümmung durch die mittlere Druckspannung $\bar{\sigma}$ verstärkt wird.

Der Vergleich des freien Sinterns mit dem druckunterstützten Sintern ist so direkt über den Vergleich der Spannungen $\bar{\sigma}$ und σ_{ρ_H} möglich. Da $\bar{\sigma} \approx P \left(\frac{R}{a}\right)^2$ und $\rho_H \approx \frac{a^2}{4R}$ [89] gilt, dominiert der Pressdruck die Verdichtung, wenn:

$$\frac{3}{2}P \left(\frac{R}{a}\right)^2 > \frac{4\gamma R}{a^2} \quad (6.32)$$

und damit umgeformt:

$$P > \frac{16}{3} \frac{\gamma}{R}, \quad (6.33)$$

sodass bei einem Pressdruck von 10 MPa die Pulverteilchen, je nach Werkstoff, kleiner als 0,5-1 μm sein müssen, damit der Laplacedruck zu berücksichtigen ist.

Gleichzeitig zeigt Gleichung 6.32, dass die Teilchengrößenabhängigkeit beim druckunterstützten Sintern schwächer ausgeprägt ist als beim freien Sintern.

6.2.6 Vergleich mit den gemessenen Schwindungsraten

Da auch bei der kleinsten Pulverteilchenfraktion mit einer mittleren Größe der Pulverteilchen von 20 μm das druckunterstützte Sintern wesentlich effektiver ist als das freie Sintern, wird letzteres für alle weiteren Betrachtungen nicht mehr berücksichtigt. Die Schwindungsrate der Gesamtprobe mit der Probenhöhe h ($\frac{dh}{dt}$) ist mit der Schwindungsrate im Zwei-Teilchen Modell ($\frac{dl}{dt}$) identisch, wenn die Schwindung an allen Teilchenkontakten des Presslings als identisch angenommen wird. Die am mikroskopischen Modell bestimmte Schwindungsrate muss dazu auf den Abstand der Teilchenzentren, die makroskopisch gemessenen Schwindungsrate dagegen auf die Probenhöhe bezogen werden. Zusammengefasst heißt das:

$$\frac{dl}{dt} \frac{1}{l} \approx \frac{dh}{dt} \frac{1}{h}. \quad (6.34)$$

Der Abbildung 6.13 ist zu entnehmen, dass die nach den Gleichungen 6.30 und 6.31 (unter Vernachlässigung von σ_{ρ_H}) berechneten Schwindungsraten für das Kupferpulver AK-100

deutlich geringer sind als die gemessene Schwindungsrate der Probe. Daher müssen im folgenden weitere Mechanismen betrachtet werden, die zur Verdichtung des Pulversystems beitragen können.

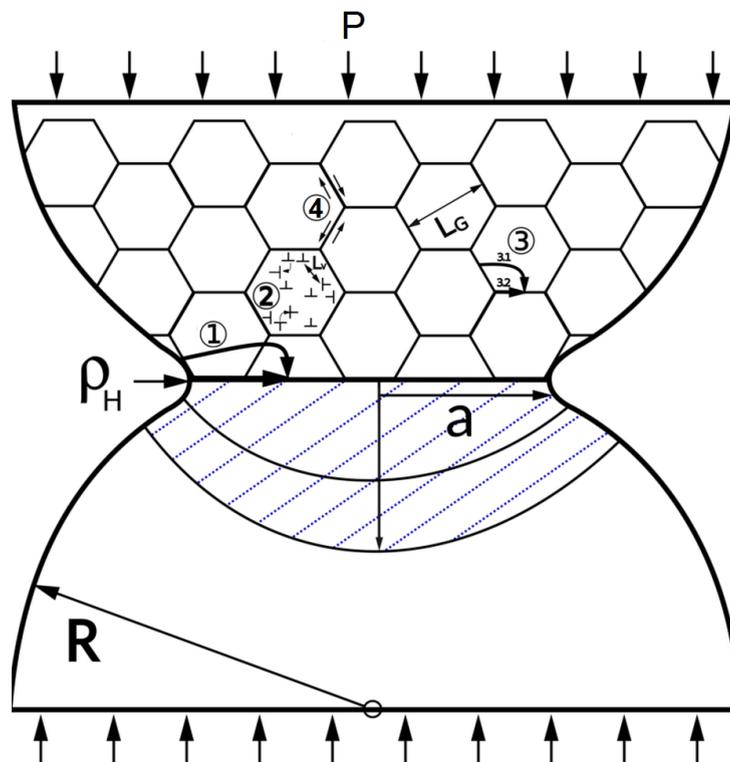


Abbildung 6.14: Der Pressdruck P führt am Zwei-Teilchen-Modell neben dem druckunterstützten Sintern (1) zu Versetzungskriechen (2) und Diffusionskriechen (3). Die Verformung ist im schraffierten Bereich höchster Spannung [92] konzentriert. Das Korngrenzgleiten (4) wird als Akkommodationsmechanismus für (2) und (3) nicht als zusätzlicher Verformungsbeitrag berücksichtigt.

6.2.7 Kriechen

Bei hinreichend hoher homologer Temperatur, ab etwa 40 % der absoluten Schmelztemperatur, kann die Verdichtung des Pulverpresslings auch über plastische Verformung durch Kriechen stattfinden. Abbildung 6.14 zeigt schematisch die denkbaren Verformungsmechanismen. Während sich die Verdichtung bei dem bisher betrachteten Zwei-Teilchen-Modell (Modell I) aus der Annäherung der Teilchenzentren als Folge der Vernichtung von Leerstellen in der Kontaktkorngränze ergab, findet die Kriechverformung im gesamten Volumen der Pulverteilchen statt. Im Grundagenteil wurden die im Weiteren betrachteten Kriechmechanismen, das Versetzungskriechen und das Diffusionskriechen, im Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Beim Versetzungskriechen kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder das Gleiten der Versetzungen (3-Power-Law Kriechen, 3PL) oder das Klettern der Versetzungen über Hindernisse in ihrer Gleitebene sein. Im letzteren Fall erfolgt die Diffusion der für das Klettern notwendigen Leerstellen entweder über das Kristallvolumen (5-Power-Law Kriechen, 5PL) oder über die Versetzungskerne selbst (Low-Temperature Versetzungskriechen, LTPL). Beim Diffusionskriechen erfolgt die Verformung durch Diffusion von Leerstellen von unter Zugspannung stehenden Korngränzen zu unter Druckspannung stehenden Korngränzen, entweder über das Kornvolumen (Nabarro-Herring Krie-

Tabelle 6.1: Volumenanteil eines Teilchens (in %) unter erhöhter Druckspannung.

a/R	Zwei-Teilchen Modell	Koordinationszahl 6	Koordinationszahl 12
0,1	0,05	0,3	0,6
0,2	0,4	2,4	4,8
0,3	1,4	8,1	16,2
0,4	3,2	19,2	38,4

chen) oder über die Korngrenzen selbst (Coble Kriechen). Die Verformungsgeschwindigkeit kann nach den noch einmal zusammengefassten Gleichungen 6.35 bis 6.39 [79, 153] im Fall eines kompakten Körpers berechnet werden:

3 Power-Law Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{3PL} = A_1 \frac{\Omega}{k_B T G^2 b^2} D_{Vol} \tau^3 \quad (6.35)$$

5 Power-Law Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{5PL} = A_2 \frac{\Omega}{k_B T G^2 b^2} D_{Vol} \tau^n \quad (6.36)$$

Low-Temperature Versetzungskriechen

$$\dot{\epsilon}_{LTPL} = A_2 \frac{\Omega}{k_B T G^2 b^2} D_{KG} \tau^{n+2} \quad (6.37)$$

Nabarro-Herring Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A_3 \frac{\Omega}{k_B T L_G^2} D_{Vol} \sigma \quad (6.38)$$

Coble Kriechen

$$\dot{\epsilon}_C = A_4 \frac{\delta \Omega}{k_B T L_G^3} D_{KG} \sigma \quad (6.39)$$

Aufgrund des Spannungszustandes im Kontaktbereich findet der Hauptteil der Kriechverformung in einem als Kugel angenäherten Volumen mit dem Radius a statt (Schraffur in Abbildung 6.14). In Tabelle 6.1 ist, unter Annahme verschiedener Anordnungsmöglichkeiten der Pulverteilchen, dieses Volumen im Vergleich zum Gesamtvolumen der Pulverteilchen zusammengefasst. Am Anfang des Prozesses ist dieser Anteil mit wenigen Prozent verschwindend gering, er wächst aber im Verlauf der Verdichtung und bei steigender Packungsdichte auf über ein Drittel des Materialvolumens an. Dass die Verformung hauptsächlich in der Kugel mit Radius a stattfindet, wird durch die Multiplikation der zu berechnenden Verdichtungsgeschwindigkeit mit dem Faktor a/R berücksichtigt.

Innerhalb des betrachteten Volumens muss nun noch die wirksame Spannung bestimmt werden. Dafür wird zunächst die mittlere Normalspannung $\bar{\sigma}$ in der Kontaktebene bestimmt. Sie ist gegenüber dem äußeren Pressdruck P erhöht, da dieser nur in den Teilchenkontakten übertragen wird, und ergibt sich aus dem Verhältnis von Teilchen- zu Kontaktradius:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} P \left(\frac{R}{a} \right)^2. \quad (6.40)$$

Der Faktor $1/2$ berücksichtigt die Anzahl der Kontakte in Pressrichtung von etwa 2.

Für die Mechanismen des versetzungsviskosen Fließens ist die Schubspannung τ relevant. Für diese wird ein Wert von 0,25 der mittleren Normalspannung $\bar{\sigma}$ angenommen [66],

sodass für τ in den Gleichungen 6.35 bis 6.37 gilt:

$$\tau = \frac{1}{8}P \left(\frac{R}{a} \right)^2. \quad (6.41)$$

Die für das Diffusionskriechen maßgebliche Normalspannung σ_n sinkt in Richtung des Teilchenzentrums innerhalb von $3a$ um etwa eine Größenordnung [92]. Zur Berechnung der Kriechrate beim Nabarro-Herring und Coble Kriechen wird eine effektive Spannung σ_{eff} bestimmt. Diese soll entlang der z-Achse innerhalb des Radius a konstant sein, und dort die gleiche Kriechrate erzeugen, wie die Normalspannung σ_n unter Berücksichtigung ihres tatsächlichen Verlaufes innerhalb des dreifachen Halsradius [92].

$$\int_0^{3a} \sigma_n dz = \int_0^{3a} \bar{\sigma} \frac{a^2}{z^2 + a^2} dz = \sigma_{eff} a \quad (6.42)$$

Damit ist σ_{eff} etwa $1,25 \bar{\sigma}$, und mit dem Zusammenhang zwischen der mittleren Normalspannung und dem Pressdruck nach 6.40 folgt die für σ in den Gleichungen 6.38 und 6.39 einzusetzende Spannung:

$$\sigma = \frac{5}{8}P \left(\frac{R}{a} \right)^2. \quad (6.43)$$

Zusammen mit Literaturwerten für die Faktoren A_1 bis A_4 ($A_1 \approx 1$ [66], A_2 nach Tabelle 3.2, $A_3 = 41$ [79] und $A_4 = 132$ [79]) folgt zusammengefasst für die Schwindungsraten durch Kriechen und druckunterstütztes Sintern:

3 Power-Law Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{3PL} = A_1 \frac{\Omega_a}{k_B T G^2 b^2} D_{Vol} \left(P \frac{1}{8} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)^3 \frac{a}{R} \quad (6.44)$$

5 Power-Law Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{5PL} = A_2 \frac{\Omega_a}{k_B T G^2 b^2} D_{Vol} \left(P \frac{1}{8} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)^n \frac{a}{R} \quad (6.45)$$

Low-Temperature Versetzungskriechen

$$\dot{\epsilon}_{LTPL} = A_2 \frac{\Omega_a}{k_B T G^2 b^2} D_{KG} \left(P \frac{1}{8} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)^{n+2} \frac{a}{R} \quad (6.46)$$

Nabarro-Herring Kriechen

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A_3 \frac{\Omega_a}{2k_B T L_G^3} D_{Vol} \frac{5}{8} P \left(\frac{R}{a} \right)^2 \frac{a}{R} \quad (6.47)$$

Coble Kriechen

$$\dot{\epsilon}_C = A_4 \frac{\delta \Omega_a}{2k_B T L_G^3} D_{KG} \frac{5}{8} P \left(\frac{R}{a} \right)^2 \frac{a}{R} \quad (6.48)$$

druckunterstütztes Sintern über Korngrenzendiffusion

$$\dot{\epsilon}_{DS,KG} = D_{KG} \delta_{KG} \frac{\Omega}{k_B T} \frac{1}{a^2} \frac{1}{l} \frac{3}{4} P \left(\frac{R}{a} \right)^2 \quad (6.49)$$

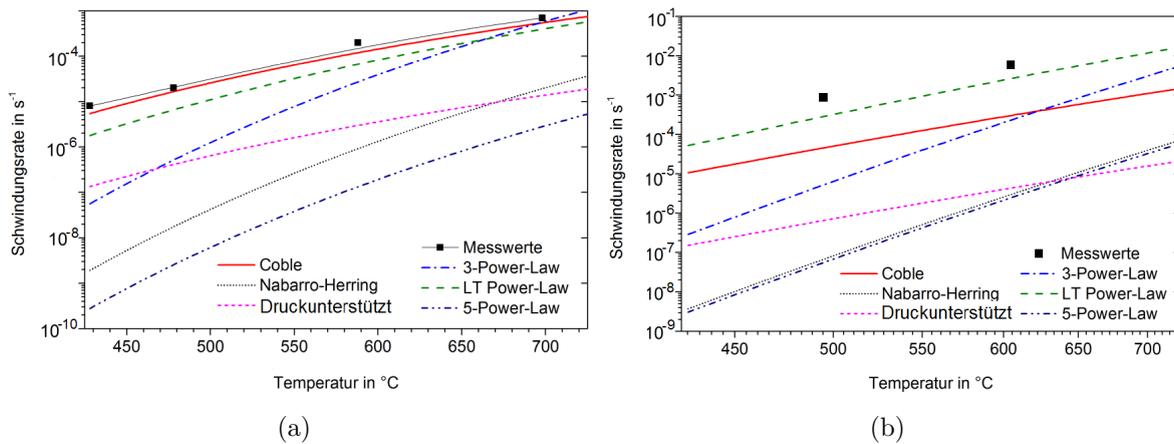


Abbildung 6.15: Für Kupferpulver AK 100 ($R = 50 \mu m$) bei einer relativen Dichte von 70 % ($a/R = 0,3$) für Sintertemperaturen von 400 bis 700 $^{\circ}C$ experimentell bestimmte und berechnete Schwindungsraten bei (a) 17 MPa und (b) 40 MPa. Bei niedrigem Druck dominiert das Coble Kriechen die Verdichtung, bei höheren Drücken wird es vom Low-Temperature Versetzungskriechen abgelöst.

6.2.8 Vergleich von berechneter und experimentell bestimmter Schwindungsrate

Die an Proben des polykristallinen Kupferpulvers mit einem Teilchenradius R von 50 μm bei einem Pressdruck P von 17 MPa und einer relativen Dichte von 70 % experimentell bestimmte Schwindungsrate ist in Abbildung 6.15 (a) für verschiedene Sintertemperaturen im Vergleich mit den nach den Gleichungen 6.44 bis 6.49 berechneten Schwindungsraten dargestellt. Die Größe des für die Berechnung benötigten relativen Halsradius a/R ist nach Abbildung 6.3 (a) bei 70 % der theoretischen Dichte 0,3.

Bis zu einer Sintertemperatur von 700 $^{\circ}C$ ist laut den Berechnungen das Coble Kriechen der dominante Mechanismus der Verformung. Die Schwindungsrate für das Coble Kriechen entspricht über den gesamten Temperaturbereich nahezu den gemessenen Werten. Bei einer Temperatur über 700 $^{\circ}C$ wird das Versetzungskriechen mit Volumendiffusion (5 Power-Law) dominant. Ein Vergleich mit experimentellen Werten ist dann aber nicht mehr möglich, da die Proben bereits beim Aufheizen eine zu hohe Dichte erreichen.

Abbildung 6.15 (b) zeigt die berechneten Schwindungsraten für die gleichen Bedingungen wie in Teilbild (a), aber bei 40 MPa Pressdruck. Bei höherem Druck ist das Low-Temperature Versetzungskriechen im Temperaturbereich von 400 bis 750 $^{\circ}C$ der dominante Mechanismus der Verdichtung. Die experimentell bestimmten Werte bei 500 und 600 $^{\circ}C$ stimmen relativ gut mit der berechneten Kriechrate für das Low-Temperature Versetzungskriechen überein.

6.2.9 Diskussion der Verdichtungsmechanismen

Die verschiedenen Verdichtungsmechanismen zeichnen sich durch unterschiedliche Aktivierungsenergien sowie Abhängigkeiten von Pressdruck, Gefüge und Teilchengröße aus, sodass eine Untersuchung dieser Faktoren Aufschluss über die wirksamen Verdichtungsmechanismen gibt.

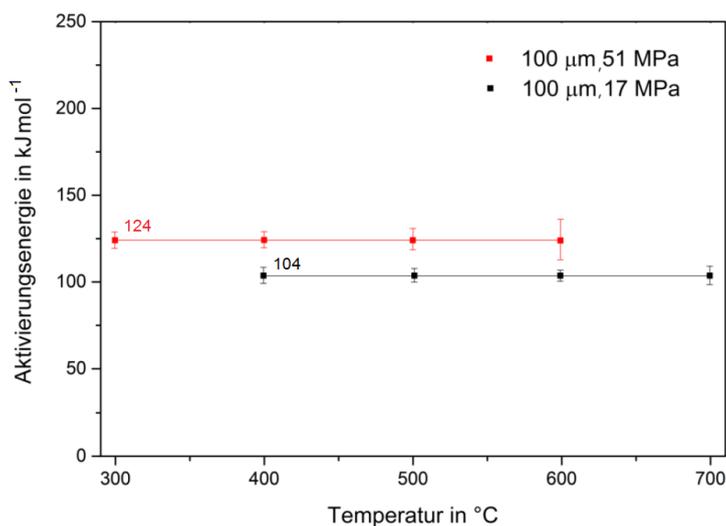


Abbildung 6.16: Aktivierungsenergie des dominanten Mechanismus der Verdichtung für Kupfer AK-100 bei 17 und 51 MPa.

6.2.9.1 Aktivierungsenergie

Die nach der Dorn-Methode [124] bestimmte Aktivierungsenergie der Diffusion ist für Kupfer in Abbildung 6.16 in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Pressdruck von 17 und 51 MPa dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich erhält man bei 17 MPa eine Aktivierungsenergie von 104 kJmol^{-1} mit geringer Schwankungsbreite von $\pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$. Bei höherem Pressdruck wird für alle untersuchten Temperaturen eine Aktivierungsenergie von $124 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt. 104 kJmol^{-1} entsprechen der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion [118] und passen damit zum Coble Kriechen als dominantem Mechanismus der Verdichtung bei 17 MPa. 124 kJmol^{-1} entsprechen der Aktivierungsenergie bei Diffusion über die Versetzungskerne [118] und passen so zum Low-Temperature Versetzungskriechen als dominantem Verdichtungsmechanismus bei 51 MPa. Da der Bestimmung der Aktivierungsenergie (vgl. Abschnitt 3.5.2) eine isotherme Haltephase von 15 Minuten vorausgeht, gilt diese bei verschiedenen Sintertemperaturen jeweils für eine andere Dichte. Mit steigender Temperatur ist die Verdichtung zum Zeitpunkt der Bestimmung der Aktivierungsenergie bereits weiter fortgeschritten, sodass auch die mechanische Spannung im Kontaktbereich der Pulverteilchen geringer ist. Daher ist es nachvollziehbar, dass bei 17 MPa und $700 \text{ }^\circ\text{C}$, anders als nach Abbildung 6.15 zu erwarten wäre, noch immer die Aktivierungsenergie des Coble Kriechens bestimmt wird.

Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie resultieren im Wesentlichen aus Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Temperatur. Da nach der Dorn Methode (vgl. Abschnitt 3.5.2) die Aktivierungsenergie über die unterschiedlichen Schwindungsraten v_{T_1} und v_{T_2} bei den Temperaturen T_1 und T_2 bestimmt wird:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{v_{T_1}}{v_{T_2}} \right), \quad (6.50)$$

führt ein Messfehler der absoluten Temperaturen T_1 bzw. T_2 von 10 K zu einer Abweichung der berechneten Aktivierungsenergie von etwa 2%. Ein Fehler in der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ von nur einem Kelvin führt bei der in allen Experimenten verwendeten Temperaturdifferenz von 20 K bereits zu einem Fehler in der berechneten Aktivierungsenergie von 5%. Da die Temperaturmessung der Anlage nur auf ein Kelvin genau erfolgt, stimmen die erhaltenen Fehler von ± 10 Prozent mit der Erwartung überein.

6.2.9.2 Pressdruck

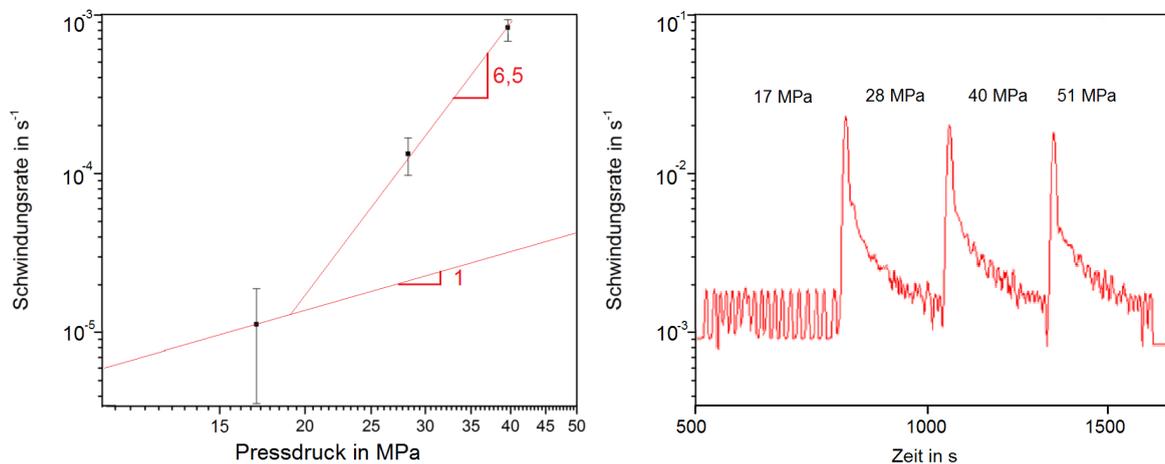


Abbildung 6.17: (a) Gemessene Schwindungsrate des Kupferpulvers AK 100 bei jeweils 500 °C und 70 % der theoretischen Dichte für verschiedene Pressdrücke. Die eingezeichneten Linien zeigen die theoretische Abhängigkeit der Schwindungsrate vom Pressdruck für Coble Kriechen und Low-Temperature Versetzungskriechen. (b) Schwindungsrate bei 500 °C und schrittweiser Pressdrucksteigerung von 17 auf 51 MPa mit typischem Verlauf für das Versetzungskriechen.

Die gemessene Schwindungsrate des polykristallinen Kupferpulvers ($R = 50 \mu\text{m}$) bei einer relativen Dichte von 70 % (entspricht $a/R = 0,3$) für eine Sintertemperatur von 500 °C ist für Pressdrücke von 17 bis 40 MPa in Abbildung 6.17 (a) in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt.

Da für einen Pressdruck von 17 MPa entsprechend der bestimmten Aktivierungsenergie und in Übereinstimmung mit der berechneten Kriechrate das Coble Kriechen die Verdichtung dominiert, ist in den Messpunkt bei 17 MPa eine Gerade mit dem Anstieg 1 gelegt. Dieser Anstieg folgt aus der Proportionalität von Kriechrate und Spannung für das Coble Kriechen.

Die Messwerte bei höheren Pressdrücken liegen etwa auf einer Gerade mit einem Anstieg von 6,5. Dieser Anstieg entspricht dem Spannungsexponenten für das Low-Temperature Versetzungskriechen ($n + 2 = 6,6$; siehe Gleichung 6.46 mit $n = 4,6$ [118]). Erfolgt die Verdichtung des Pulverpresslings durch Versetzungskriechen (5-Power-Law oder Low-Temperature Power-Law), wird bei einer sprunghaften Steigerung des Pressdruckes eine Spitze in der Schwindungsrate erwartet [153]. Genau dieses Verhalten wird, wie Abbildung 6.17 (b) zeigt, bei den Kupferproben bei einem sprunghaften Anstieg auf einen Pressdruck von 28, 40 und 51 MPa beobachtet, was den Mechanismus des Low-Temperature Versetzungskriechens bestätigt.

6.2.9.3 Teilchengröße

Die Abhängigkeit der Schwindungsrate von der Teilchengröße ist für Kupferpulver bei einer Sintertemperatur von 500 °C und einem Pressdruck von 17 MPa in Abbildung 6.18 (a) dargestellt. In doppelt-logarithmischer Darstellung ist der Anstieg der Anpassungsfunktion etwa -2.

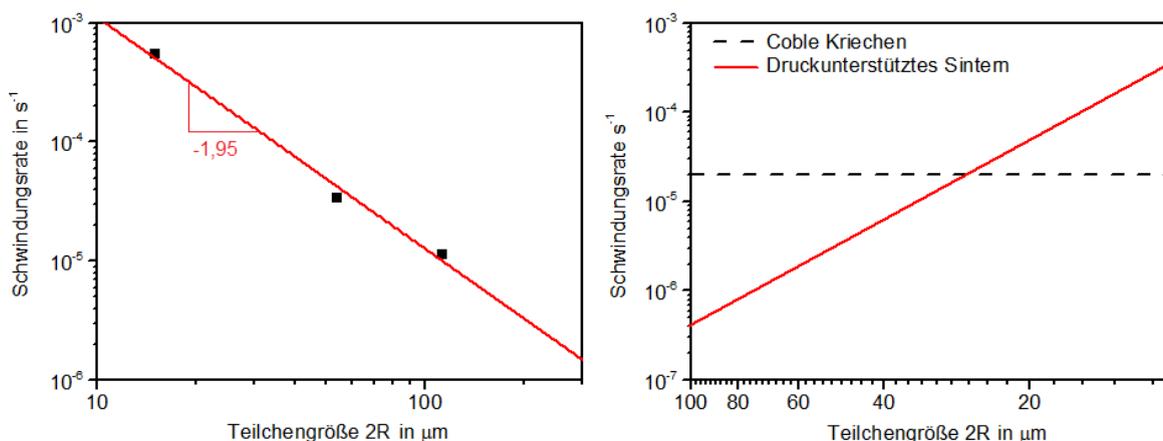


Abbildung 6.18: Druck- und Teilchengrößenabhängigkeit der Schwindungsrate des Kupferpulvers AK 100.

Weder für das Coble Kriechen noch für das Low-Temperature Versetzungskriechen (bzw. für keinen der Kriechmechanismen) wird eine Änderung der Kriechrate mit der Pulverteilchengröße erwartet, solange sich nicht mit der Teilchengröße auch das Gefüge verändert. Ein feinkörnigeres Gefüge ist bei kleineren Pulverteilchen zwar wegen der höheren Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung durch Verdüsen denkbar, die an Schlifffildern bestimmte mittlere Linearkorngröße ist bei dem verwendeten Kupferpulver aber nicht von der Teilchengröße abhängig (siehe Kapitel 3).

Für das druckunterstützte Sintern mit Korngrenzendiffusion sagt Gleichung 6.49 eine Abhängigkeit der Schwindungsrate vom Teilchenradius mit

$$\dot{\epsilon}_{DS,KG} \propto \frac{1}{l} \frac{1}{a^2} \propto R^{-3} \quad (6.51)$$

voraus. Diese Abhängigkeit entspräche in Abbildung 6.18 (a) einem Anstieg von -3. Für die $R = 50 \mu\text{m}$ Pulverteilchen (weiterhin bei 500°C und einem Pressdruck von 17 MPa) ist die Schwindungsrate des Coble Kriechens um einen Faktor 50 größer als die Schwindungsrate für das druckunterstützte Sintern (siehe Abbildung 6.15). Steigt die Schwindungsrate beim druckunterstützten Sintern mit R^{-3} , dann wäre dieses bei Teilchengrößen unter $R = 13 \mu\text{m}$ der dominante Mechanismus der Verdichtung, wie es in Abbildung 6.18 (b) dargestellt ist.

Die beobachtete Abhängigkeit der Schwindungsrate von der Teilchengröße kann daher durch die Veränderung des dominanten Verdichtungsmechanismus vom Coble-Kriechen bei größeren Pulverteilchen zum druckunterstützten Sintern für Pulverteilchen mit $R < 13 \mu\text{m}$ erklärt werden.

6.2.9.4 Korngrößeneinfluss

Der Einfluss der Korngröße auf die Schwindungsrate wurde für Kupfer untersucht, indem neben den polykristallinen auch einkristalline Pulverteilchen verwendet wurden. Die Versuche wurden mit Pulverteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von $R = 50 \mu\text{m}$ bei einem Pressdruck von 17 MPa durchgeführt. Die Aktivierungsenergie für den verdichtungsrelevanten Mechanismus betrug für das einkristalline Kupferpulver bei einer Temperatur von 600°C , bei der noch keine Rekristallisation beobachtet wurde, 103 kJmol^{-1} . Dies entspricht ebenfalls dem Wert der Korngrenzendiffusion. Die bei einer theoretischen Dichte

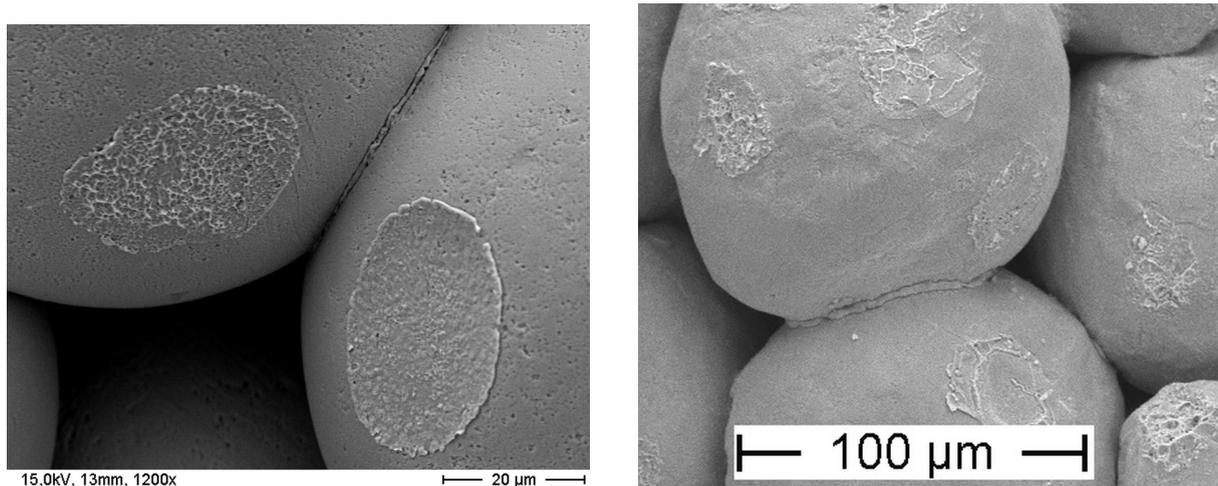


Abbildung 6.19: „Fließen“ von Material aus der Korngrenze ohne Umverteilung durch Oberflächendiffusion bei ein- und polykristallinem Kupfer.

von 70 % gemessene Schwindungsrate von 10^{-6} s^{-1} entspricht etwa dem für das druckunterstützte Sintern mit Korngrenzendiffusion berechneten Wert (siehe Abbildung 6.15). Das entspricht der Erwartung, da das Coble Kriechen in einem Pulverteilchen ohne Korngrenzen nicht auftreten kann.

6.2.9.5 Beitrag des druckunterstützten Sinterns

Den Beitrag des druckunterstützten Sinterns verdeutlicht das in Abbildung 6.19 gezeigte Herauspressen von Material aus der Korngrenze, das bei ein- und polykristallinem Kupferpulver bei geringen Dichten und niedrigen Temperaturen unter 700°C auftritt. Als Erklärung ist anzunehmen, dass bei kleinen relativen Halsradien der Transport von Material über die Kontaktkorngrenze zur Halsoberfläche aufgrund der vom mechanischen Druck erhöhten Triebkraft deutlich schneller ist als die Verteilung des Materials durch die Oberflächendiffusion, wie es von Svoboda [154] bereits theoretisch beschrieben wurde. Die Triebkraft ist für den Diffusionsstrom aus der Korngrenze so groß, dass an der Halskrümmung neue Oberfläche gebildet wird. Mit zunehmender Dichte und damit wachsendem relativen Halsradius sinkt der auf die Kontaktkorngrenze wirkende Pressdruck und damit die Triebkraft für den der Korngrenze entstammenden Diffusionsstrom der Atome. Die Oberflächendiffusion kann dann die an der Halsoberfläche ankommenden Atome so verteilen, dass der im Zwei-Teilchen-Modell angenommene Halskrümmungsradius ρ_H entsteht.

6.2.10 Schlussfolgerungen zur Verdichtung des Kupferpulvers

Bei Pressdrücken von weniger als 20 MPa ist das Coble Kriechen für die Verdichtung der polykristallinen Kupferpulver mit einer mittlere Linearkorngröße \bar{L}_G von etwa $9 \mu\text{m}$ verantwortlich. Dies zeigen übereinstimmend die Werte der mit der Dorn-Methode bestimmten Aktivierungsenergie von 104 kJmol^{-1} als auch ein Vergleich der gemessenen mit der für das Coble Kriechen berechneten Schwindungsrate.

Mit abnehmender Teilchengröße steigt der Beitrag des druckunterstützten Sinterns zur Verdichtung. Für Teilchenradien kleiner als etwa $10 \mu\text{m}$, das heißt für die kleinste in die-

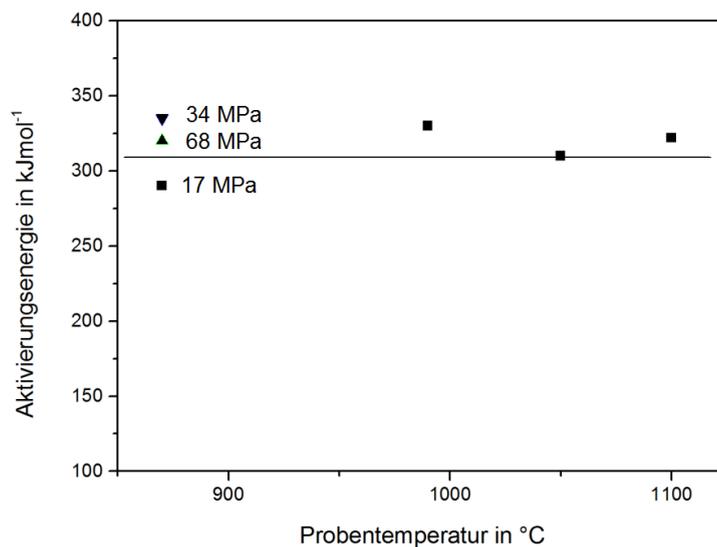


Abbildung 6.20: Aktivierungsenergie des dominanten Mechanismus der Verdichtung von Stahlpulver für Temperaturen von 900 bis 1100 °C.

ser Arbeit verwendete Pulverfraktion, ist das druckunterstützte Sintern schließlich der dominante Verdichtungsmechanismus.

Mit steigendem Pressdruck steigen sowohl die Versetzungsdichte als auch die Geschwindigkeit der Versetzungen, sodass bei Pressdrücken über 20 MPa die plastische Verformung im Kontaktbereich der Pulverteilchen durch Versetzungskriechen zur Verdichtung der Pulverpresslinge führt. Da die Verdichtung bei niedrigen Temperaturen abläuft, erfolgt die für das Klettern der Versetzungen notwendige Leerstellendiffusion entlang der Versetzungskerne. Die für diese Pressdrücke bestimmte Aktivierungsenergie von 124 kJmol^{-1} entspricht dem Literaturwert der Aktivierungsenergie für Versetzungskernendiffusion.

Erst ab einer homologen Temperatur von etwa $0,7 T_m$, also 675 °C , ist nach Literaturangaben [155] ein gradueller Übergang zur Diffusion über das Kristallvolumen zu erwarten. Bei Temperaturen von über 700 °C konnte jedoch aufgrund der schnellen Verdichtung keine aussagekräftig experimentelle Untersuchung der Verdichtungsmechanismen mehr erfolgen.

6.3 Zusammenfassung für Stahl

Die in Abbildung 6.20 dargestellte Aktivierungsenergie bei der Verdichtung der 1.4034 Stahlpulver mit einem mittleren Teilchenradius von $R = 50 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt bei einem Pressdruck von 17 MPa im Temperaturbereich von 850 bis 1100 °C etwa $300 \pm 40 \text{ kJmol}^{-1}$. Sie liegt damit etwas höher als der Wert der Aktivierungsenergie für Volumendiffusion im austenitischen Stahl 1.4301 [118] von 280 kJmol^{-1} . Der austenitische Stahl wird zum Vergleich verwendet, da die Phasenumwandlung des 1.4034 bei 811 °C erfolgt (siehe A.7 im Anhang). Eine Erhöhung des Pressdruckes auf bis zu 68 MPa führt bei einer Temperatur von 850 °C nicht zu einer Änderung der Aktivierungsenergie des die Verdichtung dominierenden Mechanismus. In Abbildung 6.21 (a) sind die für das Stahlpulver mit $R = 50 \text{ }\mu\text{m}$ bei 17 MPa und Temperaturen von 850 bis 1100 °C gemessenen Schwindungsraten im Vergleich mit den, unter Verwendung der Materialkennwerte aus Tabelle 3.2 für den Austenit, nach den Gleichungen 6.44 bis 6.49 berechneten Schwindungsraten dargestellt. Teilbild (b) zeigt die berechneten Schwindungsraten bei 68 MPa.

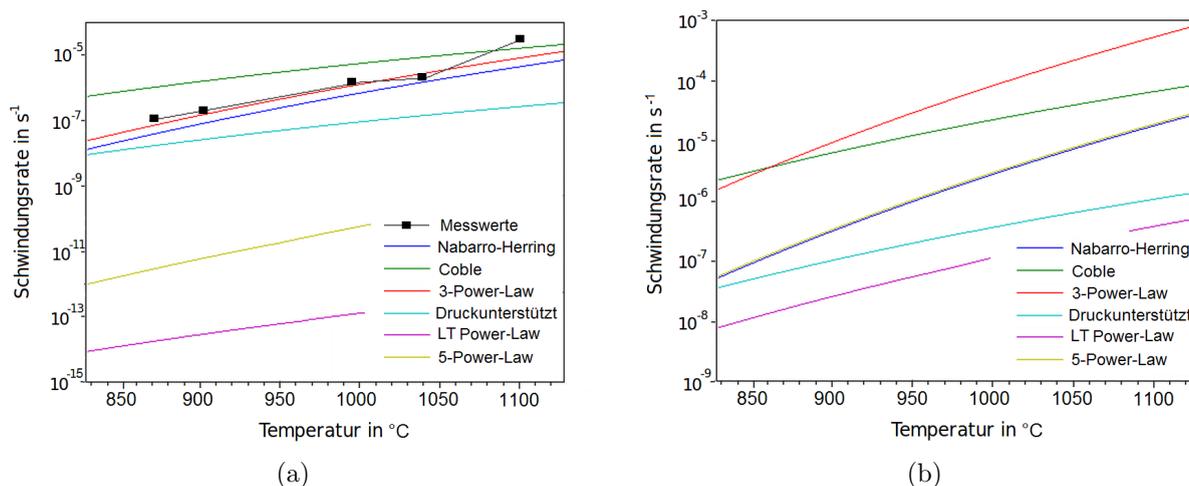


Abbildung 6.21: Schwindungsraten des Stahlpulvers 1.4034 für verschiedene Mechanismen der Verdichtung bei (a) 17 und (b) 68 MPa.

Bei dem niedrigen Pressdruck ist entsprechend der berechneten Schwindungsraten wieder Coble Kriechen als der die Verdichtung dominierende Mechanismus zu erwarten, bei höheren Pressdrücken das 3-Power-Law Kriechen. Allerdings entsprechen die gemessenen Kriechraten für Temperaturen unter 1000 °C bei niedrigem und hohem Pressdruck den für das 3-Power-Law Kriechen berechneten Schwindungsraten. Das 3-Power-Law Kriechen passt auch zur bestimmten Aktivierungsenergie der Volumendiffusion. Da die Pulver ein Gussgefüge aufweisen, das ohne ein Versintern der Pulver nicht vor dem Prozess beseitigt werden konnte, kann das Coble Kriechen vernachlässigt werden.

Die Abhängigkeit der Verdichtungsgeschwindigkeit vom Pressdruck ist für ein $R = 50 \mu\text{m}$ Pulver für die Verdichtung bei 900 °C in Abbildung 6.22 (a) dargestellt. Der Anstieg der Schwindungsrate mit dem Pressdruck in doppelt-logarithmischem Maßstab beträgt 3,6 und entspricht dem Exponenten der Spannungsabhängigkeit der Schwindungsrate beim 3-Power-Law Kriechen. Der Anstieg liegt deutlich unter dem Literaturwert von 7,9 [118] für das 5-Power Law Versetzungskriechen als alternativer Mechanismus, der ebenfalls die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion aufweist. Insgesamt ist die Verdichtung des Stahlpulvers der Analyse schwer zugänglich, da neben dem Gussgefüge eine große Anzahl an Karbiden vorliegen, deren Lösungsglüh-temperatur über 1100 °C liegt. Die Auflösung der Karbide ist wahrscheinlich für den deutlichen Anstieg der experimentell bestimmten Schwindungsrate bei der Sintertemperatur von 1100 °C (siehe Abbildung 6.21 (a)) verantwortlich.

6.4 Fazit

Abgesehen von der Erwärmung von Probe und Werkzeug, die hauptsächlich durch Wärmefreisetzung in den Graphitstempeln erfolgt, spielt der elektrische Strom keine Rolle für die Verdichtung beim feldaktivierten Sintern. Der vom Laplace- und insbesondere vom Pressdruck verursachte Materialtransport liegt um Größenordnungen über den Beiträgen der Elektro- und Thermomigration. Der Materialtransport der Elektromigration ist nicht verdichtungswirksam. Die Thermomigration beschleunigt oder verlangsamt rein qualitativ, je nach Vorzeichen der Überführungswärme, die Verdichtung im Anfangsstadium. Ihr

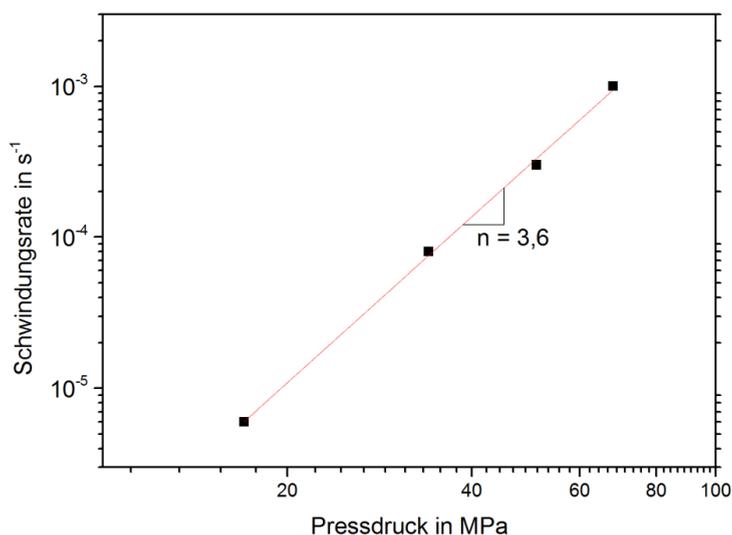


Abbildung 6.22: Schwindungsrate des Stahlpulvers 1.4034 mit einem mittleren Teilchenradius R von $50\ \mu\text{m}$ bei $900\ \text{°C}$ und $75\ \%$ der theoretischen Dichte für verschiedene Pressdrücke von 17 bis $68\ \text{MPa}$. Der Anstieg der Ausgleichsgeraden beträgt $3,6$ und entspricht etwa dem Wert für die Verdichtung über 3-Power-Law Kriechen.

Beitrag zur Verdichtung liegt allerdings unter $0,1\ \%$. Erst bei sehr hohen Stromstärken, wie sie bei Kondensatorentladungsverfahren verwendet werden, ist der Materialtransport durch Thermomigration vergleichbar oder größer als der Materialtransport durch druckunterstütztes Sintern. Beim Kondensatorentladungsverfahren findet die Verdichtung des Pulversystems allerdings durch Aufschmelzen der Kontaktstellen und plastische Verformung der Pulverteilchen statt.

Tatsächlich ist die Verdichtung bei größeren Pulverteilchen den verschiedenen Formen des Kriechens geschuldet. Zumindest im Anfangsstadium wird für feine Pulver mit Teilchenradien unter $R = 10\ \mu\text{m}$ der Beitrag des druckunterstützten Sinterns ausschlaggebend.

Welcher Kriechmechanismus für die Verdichtung verantwortlich ist, variiert, je nach Werkstoff, Gefüge, Sintertemperatur und Pressdruck. Durch die mit fortschreitender Verdichtung sinkende mechanische Spannung im Kontaktbereich kann sich der Verdichtungsmechanismus auch im Prozessverlauf ändern. Die Verdichtung der Kupferproben findet im untersuchten Temperaturbereich bei niedrigem Pressdruck durch Coble Kriechen, bei einem Pressdruck oberhalb von $20\ \text{MPa}$ durch Low-Temperature Versetzungskriechen statt. Bei letzterem Mechanismus erfolgt die Diffusion der für die Kletterschritte der Versetzungen notwendigen Leerstellen über die Versetzungskerne. Durch die schnelle Verdichtung der Kupferproben bei niedriger homologer Temperatur kommt es im untersuchten Sinterstadium ($< 90\ \%$ der theoretischen Dichte) weder zu nennenswerter Rekristallisation noch zu Kornwachstum. Bei den Stahlpulvern findet die Verdichtung durch Versetzungskriechen mit Transport der Leerstellen über das Kristallvolumen statt.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in drei Schwerpunktgebieten zusammenfassen: die Verfahrenstechnik selbst, die mikroskopische Verteilung des elektrischen Feldes und der Temperatur sowie die Verdichtungsmechanismen.

Erster Punkt ist wesentlich für das Prozessverständnis, um den Stromfluss und die mikrolokale Wärmefreisetzung richtig einzuschätzen.

Betrachtet man zunächst die (mikroskopische) Geometrie des Presslings, das heißt die Größe der Kontaktflächen zwischen den Pulverteilchen, so erreichen die relativen Kontaktradien a/R bereits nach Aufbringen der prozesstechnisch notwendigen Vorkraft eine Größe von 0,05 bis 0,3. Sind die Pulver stark oxidiert oder wird durch spezielle Vorkehrungen eine sehr niedrige Presskraft verwendet, liegt der spezifische elektrische Widerstand der Presslinge um viele Größenordnungen über dem Literaturwert des kompakten Materials. Verwendet man in diesen Fällen eine isolierende Matrizie, fließt praktisch kein Strom und die Probe kann nicht auf Sinteremperatur erwärmt werden. Bei Verwendung einer leitfähigen Matrizie fließt der Strom in solch einem Fall nahezu ausschließlich über die Matrizie.

Bei Verwendung eines Graphitwerkzeuges wird im Prozessverlauf ein nahezu konstanter Gesamtwiderstand gemessen. Der Stromfluss wird vom elektrischen Widerstand der Graphitstempel bestimmt und verändert sich im Prozessverlauf kaum. Für die Freisetzung der Jouleschen Wärme in einem mikroskopischen Teilchenkontakt muss folglich ein konstanter Stromfluss durch diesen Kontakt betrachtet werden. Die beim Sintern von Proben mit einem Durchmesser von 15 mm fließenden Ströme liegen bei 200 bis 500 A. Beim gepulsten Betrieb kann der Maximalstrom während des Strompulses auf den dreifachen Wert ansteigen. Für Pulverteilchen mit einem Teilchenradius von $R = 50 \mu\text{m}$ fließen dann 30 bis 100 mA durch einen Teilchenkontakt. Infolge der Einengung der Strompfade im Kontaktbereich der Pulverteilchen ist die Temperatur lokal, d.h. etwa in einem Bereich von der Größe des Kontaktradius a , für einen relativen Halsradius a/R von 0,1 um etwa 0,1 mK für Kupferpulver und etwa 0,1 bis 1 K für martensitische bzw. austenitische Stahlpulver erhöht. Diese sogenannte Übertemperatur ist proportional zum elektrischen Widerstand des Kontaktes, zum Quadrat des Kontaktstromes und umgekehrt proportional zum Radius des Kontakthalses.

Der Kontaktwiderstand kann, ohne Teilchengröße oder Kontakthalsradius zu verändern, durch die auf metallischen Pulverteilchen kaum vermeidbare Oxidschicht um Größenordnungen erhöht sein. Bei Kupferpulver kann ein erhöhter Filmwiderstand die Übertemperatur um bis zu eine Größenordnung auf dann 1 mK erhöhen.

Da der Strom je Teilchenkontakt quadratisch mit abnehmendem Teilchenradius sinkt, wird bei der Verwendung feinerer Pulver auch die Übertemperatur quadratisch abnehmen. Gleichsam führt das Wachsen des Teilchenkontaktes zu einer kontinuierlichen Verringerung der Übertemperatur im Verlauf der Verdichtung. Damit ist das Auftreten von schmelzflüssiger Phase, von Metaldampf oder gar Plasma in den untersuchten metallischen Systemen ausgeschlossen.

Entsprechende Aussagen in der Literatur sind auf von Punktkontakten ausgehende Berechnungen oder Simulationen, besonders aber die regelmäßig verwendete Vorgabe eines

konstanten Spannungsabfalls über der Probe (oder skaliert über einem einzelnen Teilchenkontakt) zurückzuführen.

Die Elektromigration, die Thermomigration und die mechanischen Kräfte als Folge des elektrischen Stromfluss beziehungsweise die vom elektrischen Strom verursachten Magnetfelder sind für die Verdichtung nicht relevant.

Stattdessen führt die mechanische Presskraft, die in den Teilchenkontakten übertragen werden muss und deshalb dort um $(R/a)^2$ überhöht ist, innerhalb des Kontaktbereiches zu einer plastischen Verformung durch Kriechen. Die Kriechprozesse unterscheiden sich, je nach Pressdruck, Material und Gefüge. Aufgrund der im Vergleich zum freien Sintern niedrigen Prozesstemperaturen, sind vielfach Prozesse mit niedriger Aktivierungsenergie, wie das Coble Kriechen oder das Low-Temperature Versetzungskriechen, die wichtigsten Mechanismen der Verdichtung. Für Pulverteilchen kleiner als $10\ \mu\text{m}$ wird die Verdichtung durch die vom Pressdruck beschleunigte Diffusion der Leerstellen von der Oberfläche des Kontakthalses kommend in die Kontaktkorngrenze und deren dortige Vernichtung dominant.

Gleichzeitig verhindert die schnelle Verdichtung bei niedrigen Temperaturen effektiv des Kornwachstum und ermöglicht so die Herstellung feinkörniger Werkstoffe.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Y. Pines. Mechanism of Sintering. *Journal of Technical Physics*, 16:737, 1946.
- [2] J. Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension. *Journal of Physics USSR*, 9(5):385–391, 1945.
- [3] G. C. Kuczynski. Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. *Transactions of the AIME*, 185:169–178, 1949.
- [4] J. E. Geguzin. *Physik des Sinterns*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- [5] H. E. Exner. *Grundlagen von Sintervorgängen*. Borntraeger, Berlin Stuttgart, 1978.
- [6] W. Schatt. *Sintervorgänge / Grundlagen*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [7] R. M. German. *Sintering Theory and Practice*. Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [8] R. L. Coble. Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces. *Journal of Applied Physics*, 41(12):4798–4807, 1970.
- [9] A. S. Rao and A. C. D. Chaklader. Plastic Flow During Hot-Pressing. *Journal of the American ceramic society*, 55(12):596–601, 1972.
- [10] D. S. Wilkinson and M. F. Ashby. Pressure Sintering by Power Law Creep. *Acta Metallurgica*, 23(11):1277–1285, 1975.
- [11] B. Kieback and J. Trapp. Grundlegende Prozesse beim Spark Plasma Sintern. In H. Kolaska, editor, *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*, volume 27, pages 47–75. Heimdall Verlag, Rheine, 2011.
- [12] E. Arzt, M. F. Ashby, and K. E. Easterling. Practical Applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 14(1):211–221, 1983.
- [13] F. B. Swinkels, D. S. Wilkinson, E. Arzt, and M. F. Ashby. Mechanisms of Hot-Isostatic Pressing. *Acta Metallurgica*, 31(11):1829–1840, 1983.
- [14] A. S. Helle, K. E. Easterling, and M. F. Ashby. Hot-isostatic pressing diagrams: New developments. *Acta Metallurgica*, 33(12):2163–2174, 1985.
- [15] W. A. Kaysser, M. Asian, E. Arzt, M. Mitkov, and G. Petzow. Microstructural development and densification during HIPping of ceramics and metals. *Powder Metallurgy*, 31(1):63–69, 1988.
- [16] J. Lux. For an Improved Manufacture of Electric Incandescent Lamp Filaments from Tungsten or Molybdenum or an Alloy Thereof. GB Patent 27,002, 1906.
- [17] G. F. Taylor. Apparatus for making hard metal compositions, US Patent 1,896,854, 1933.
- [18] S. L. Hoyt. Hard metal composition and method of making the same, US Patent 1,843,768, 1932.
- [19] F. V. Lenel. Resistance Sintering under Pressure. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 203(1):158–167, 1955.
- [20] S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10:053001, 2009.

- [21] M. Tokita. Mechanism of Spark Plasma Sintering. *NEDO International Symposium on Functionally Graded Material*, Kyoto, Japan, 1999.
- [22] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, and J. R. Groza. Temperature evolution during field activated sintering. *Materials Science and Engineering A*, 379(1-2):218, 2004.
- [23] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, and O. Van der Biest. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 53(16):4379–4388, 2005.
- [24] B. McWilliams, A. Zavaliangos, K. Cho, and R. Dowding. The modeling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58(4):67–71, 2006.
- [25] X. Wang, S. R. Casolco, G. Xu, and J. E. Garay. Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress. *Acta Materialia*, 55(10):3611–3622, 2007.
- [26] Y. Song, Y. Li, Z. Zhou, Y. Lai, and Y. Ye. A multi-field coupled FEM model for one-step-forming process of spark plasma sintering considering local densification of powder material. *Journal of Materials Science*, pages 1–12, 2011.
- [27] E. A. Olevsky and L. Froyen. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Materialia*, 55(12):1175, 2006.
- [28] E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. *Journal of Applied Physics*, 102(11):114913, 2007.
- [29] E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen. Analysis of Mechanisms of Spark-Plasma Sintering. *Key Engineering Materials*, 368 - 372:1580–1584, 2008.
- [30] E. A. Olevsky and L. Froyen. Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS. *Journal of the American Ceramic Society*, 92:S122–S132, 2009.
- [31] J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir. Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method. *Journal of Applied Physics*, 101:114914, 2007.
- [32] N. Toyofuku, T. Kuramoto, T. Imai, M. Ohyanagi, and Z. A. Munir. Effect of pulsed DC current on neck growth between tungsten wires and tungsten plates during the initial stage of sintering by the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 47(5):2201–2205, 2012.
- [33] X. Song, X. Liu, and J. Zhang. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2):494–500, 2006.
- [34] J. Gubicza, H. Q. Bui, F. Fellah, and G. F. Dirras. Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained Ni processed by different powder metallurgy methods. *Journal of Materials Research*, 24(01):217–226, 2009.
- [35] R. O. Ritasalo, M. E. Cura, X. W. Liu, O. Söderberg, T. Ritvonen, and S.-P. Hannula. Spark plasma sintering of submicron-sized Cu-powder - Influence of processing parameters and powder oxidization on microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 527(10):2733–2737, 2010.

-
- [36] F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet, H. Couque, and F. Bernard. Dense nanostructured nickel produced by SPS from mechanically activated powders: enhancement of mechanical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2013:3, 2013.
- [37] Y.-S. Kwon, D. V. Dudina, M. A. Korchagin, and O. I. Lomovsky. Microstructure changes in TiB₂-Cu nanocomposite under sintering. *Journal of Materials Science*, 39(16-17):5325–5331, 2004.
- [38] M. Yue, J. Zhang, Y. Xiao, G. Wang, and T. Li. New kind of NdFeB magnet prepared by spark plasma sintering. *IEEE Transactions on Magnetism*, 39(6):3551–3553, 2003.
- [39] M. Yue, J. Zhang, W. Liu, and G. Wang. Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271(2):364–368, 2004.
- [40] X. Zhao, S. Yang, Y. Cao, J. Mi, Q. Zhang, and T. Zhu. Synthesis of Nanocomposites with Improved Thermoelectric Properties. *Journal of Electronic Materials*, 38(7):1017–1024, 2009.
- [41] H. Ning, G. D. Mastrorillo, S. Grasso, B. Du, T. Mori, C. Hu, Y. Xu, K. Simpson, G. Maizza, and M. J. Reece. Enhanced thermoelectric performance of porous magnesium tin silicide prepared using pressure-less spark plasma sintering. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33):17426–17432, 2015.
- [42] H. B. Huntington. Electromigration in metals. *Diffusion in solids: recent developments*, pages 303–352, 1975.
- [43] P. S. Ho and T. Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3):301, 1989.
- [44] W. Roth and K. Eden. Elektromigration—Ein Schadensmechanismus in mikroelektronischen Schaltungen. *Materials and Corrosion*, 44(4):130–136, 1993.
- [45] A. Lodder. Electromigration theory unified. *Europhysics Letters*, 72(5):774, 2005.
- [46] R. Holm and E. Holm. *Electric Contacts: Theory and Application*. Springer Berlin Heidelberg, 1967.
- [47] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, and M. Komatsu. Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. *Materials Science and Engineering A*, 350(1-2):184–189, 2003.
- [48] T. Saunders, S. Grasso, and M. J. Reece. Plasma formation during electric discharge (50 V) through conductive powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, 35:871–877, 2014.
- [49] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee. The absence of plasma in spark plasma sintering. *Journal of Applied Physics*, 104(3):033305–1–7, 2008.
- [50] P. Lányi. *Strukturelle Aktivität und Verdichtungskinetik im Frühstadium des Sinterprozesses*. PhD thesis, Akademie der Wissenschaften der DDR, 1980.
- [51] J. E. Garay. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):445–468, 2010.
- [52] M. G. Froberg. *Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker - eine Einführung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
-

- [53] Y. Adda and J. Philibert. *La Diffusion Dans Les Solides*. Presses Universitaires De France, Paris, 1966.
- [54] C. Ludwig. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösung. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe)*, 65:539, 1856.
- [55] Ch. Soret. Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9:331–332, 1880.
- [56] K. Wirtz. Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. *Physikalische Zeitschrift*, 44(11):221–231, 1943.
- [57] H. Wever. Thermodiffusion in binären metallischen Mischphasen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 18(11):1215–1224, 1963.
- [58] V. B. Fiks. The thermal-diffusion mechanism in liquids. *Soviet Physics - Solid State*, 3(3):994–997, 1961.
- [59] F. Skaupy. Elektrizitätsleitung in Metallen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 16:156, 1914.
- [60] H. B. Huntington and A. R. Grone. Current-induced marker motion in gold wires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 20(1):76 – 87, 1961.
- [61] H. Wever. *Elektro- und Thermotransport in Metallen*. Barth, Leipzig, 1973.
- [62] R. Bürgel. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Studium und Praxis. Vieweg, 2006.
- [63] F. H. Norton. *The creep of steel at high temperatures*. Number 35. McGraw-Hill Book Company, 1929.
- [64] J. Weertman. Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb. *Journal of Applied Physics*, 26(10):1213–1217, 1955.
- [65] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Wiley, New York, 1982.
- [66] B. Kieback and W. Hermel. Mechanical stresses and dislocation density in the contact zone between sintering particles. In *Tagungsband PM-Group meeting*, Harrogate, 29.-31.10.1984 1984.
- [67] A. M. Brown and M. F. Ashby. Correlations for diffusion constants. *Acta Metallurgica*, 28(8):1085–1101, 1980.
- [68] M. E. Kassner and M.-T Pérez-Prado. Five-power-law creep in single phase metals and alloys. *Progress in Materials Science*, 45(1):1–102, 2000.
- [69] C. R. Barrett and W. D. Nix. A model for steady state creep based on the motion of jogged screw dislocations. *Acta Metallurgica*, 13(12):1247–1258, 1965.
- [70] S. Karashima, T. Iikubo, T. Watanabe, and H. Oikawa. Transmission Electron Microscopy of Substructures Developed during High-Temperature Creep in Alpha-Iron. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 12(5):369–374, 1971.
- [71] H. E. Evans and G. Knowles. A model of creep in pure materials. *Acta Metallurgica*, 25(8):963–975, 1977.

-
- [72] T. J. Ginter and F. A. Mohamed. The stress dependence of the subgrain size in aluminium. *Journal of Materials Science*, 17(7):2007–2012, 1982.
- [73] W. D. Nix and B. Ilshner. Mechanisms controlling creep of single phase metals and alloys. In P. Haasen, V. Gerold, and G. Kostorz, editors, *Strength of Metals and Alloys*, pages 1503–1530. Pergamon, Oxford, 1980.
- [74] O. D. Sherby and J. Weertman. Diffusion-controlled dislocation creep: a defense. *Acta Metallurgica*, 27(3):387–400, 1979.
- [75] H. Luthy, A. K. Miller, and O. D. Sherby. The stress and temperature dependence of steady-state flow at intermediate temperatures for pure polycrystalline aluminum. *Acta Metallurgica*, 28(2):169–178, 1980.
- [76] R. L. Coble. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *Journal of Applied Physics*, 34:1679–1682, 1963.
- [77] F. R. N. Nabarro. Report of a Conference on the Strength of Solids. *The Physical Society, London*, 75, 1948.
- [78] C. Herring. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, 21(5):437–445, 1950.
- [79] R. Raj and M. F. Ashby. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(4):1113–1127, 1971.
- [80] R. C. Gifkins. Activation Energies for Superplastic Materials. *Scripta Metallurgica*, 10(5):433–436, 1976.
- [81] R. C. Gifkins. The effect of grain size and stress upon grain-boundary sliding. *Metallurgical Transactions A*, 8(10):1507–1516, 1977.
- [82] T.-G. Nieh, J. Wadsworth, and O. D. Sherby. *Superplasticity in Metals and Ceramics*. Cambridge University Press, 2005.
- [83] G. B. Gibbs. The role of grain-boundary sliding in high-temperature creep. *Materials Science and Engineering*, 2(5):269–272, 1968.
- [84] F. W. Crossman and M. F. Ashby. The Non-Uniform Flow of Polycrystals by Grain-Boundary Sliding Accommodated by Power-Law Creep. *Acta Metallurgica*, 23(4):425–440, 1975.
- [85] M. F. Ashby and R. A. Verrall. Diffusion-accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica*, 21(2):149–163, 1973.
- [86] R. C. Gifkins. Grain-Boundary Sliding and its Accommodation During Creep and Superplasticity. *Metallurgical Transactions A*, 7(8):1225–1232, 1976.
- [87] R. C. Gifkins. Grain rearrangements during superplastic deformation. *Journal of Materials Science*, 13(9):1926–1936, 1978.
- [88] T. G. Langdon. A unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(7):2437–2443, 1994.
- [89] S.-J. L. Kang. *Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [90] W. Hermel, B. Kieback, and S. Siegel. Erarbeitung von sintertheoretischen Grundlagen und von Prinziplösungen zur Erzeugung von Hartmetall-Heterogefügen. Technical report, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, 1985.
-

- [91] H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1881.
- [92] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- [93] P. G. Slade, editor. *Electrical Contacts: Principles and Applications*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, second edition edition, 2014.
- [94] R. Holm. *Die technische Physik der elektrischen Kontakte*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1941.
- [95] R. S. Timsit. The potential distribution in a constricted cylinder. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10(15):2011–2017, 1977.
- [96] A. M. Rosenfeld and R. S. Timsit. The Potential Distribution in a Constricted Cylinder - An Exact Solution. *Quarterly of Applied Mathematics*, 39(3):405–417, 1981.
- [97] Y. Sano. Effect of space angle on constriction resistance and contact resistance for a point contact. *Journal of Applied Physics*, 58(7):2651, 1985.
- [98] J. G. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics*, 34(6):1793–1803, 1963.
- [99] F. Kohlrausch. Über den stationären Temperaturzustand eines elektrisch geheizten Leiters. *Annalen der Physik*, 306(1):132–158, 1900.
- [100] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson. Electrical conduction in solids. II. Theory of temperature-dependent conductors. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 246(1244):13, 1958.
- [101] R. S. Timsit. On the Evaluation of Contact Temperature from Potential-Drop Measurements. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 6(1):115–121, 1983.
- [102] M. Kohler and G. Zielasek. Der zeitliche Temperaturverlauf in elektrischen Kontakten. *Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft*, 4:117–126, 1952.
- [103] R. S. Timsit. The ‘melting’ voltage in electrical contacts. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 14(2):285–292, Jun 1991.
- [104] Y. Sano and T. Kaneko. A study of the temperature coefficient of constriction resistance. *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*, 80(4):35–43, 1997.
- [105] A. E. Rakhshani. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide - a review. *Solid-State Electronics*, 29(1):7 – 17, 1986.
- [106] A. Rönquist and H. Fischmeister. The oxidation of copper. *Journal of the Institute of Metals*, 89:65–75, 1960.
- [107] K. R. Lawless and A. T. Gwathmey. The structure of oxide films on different faces of a single crystal of copper. *Acta Metallurgica*, 4(2):153 – 163, 1956.
- [108] G. V. Samsonov, editor. *The Oxide Handbook*. Plenum Press, New York, 1982.

-
- [109] J. S. Anderson and N. N. Greenwood. The Semiconducting Properties of Cuprous Oxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 215(1122):353–370, 1952.
- [110] P. Bracconi and L. Nyborg. Quantitative phase analysis and thickness measurement of surface-oxide layers in metal and alloy powders by the chemical-granular method. *Applied Surface Science*, 133(1):129–147, 1998.
- [111] L. Nyborg, M. Norell, and I. Olefjord. Surface studies of powder metallurgical stainless steel. *Surface and Interface Analysis*, 19(1-12):607–614, 1992.
- [112] M. Norell, L. Nyborg, T. Tunberg, and I. Olefjord. Thickness determination of surface oxides on metal powder by AES depth profiling. *Surface and Interface Analysis*, 19(1-12):71–76, 1992.
- [113] G. Honjo. Electron Diffraction Studies on Oxide Films Formed on Metals and Alloys Part 1. Oxidation of Pure Copper. *Journal of the Physical Society of Japan*, 4(4-6):330–333, 1949.
- [114] P. Johannet. Le problème des contacts électriques à courant fort. Technical report, Electricité de France, 1995.
- [115] W. F. Gale and T. C. Totemeier, editors. *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, Burlington, 1992.
- [116] Deutsche Edelstahlwerke GmbH. *1.4034 - Nichtrostender martensitischer Chrom-Stahl, Revisions-Nr. 4034-1*. Witten, 2007.
- [117] Deutsche Edelstahlwerke GmbH. *1.4301 - Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Stahl, Revisions-Nr. 1.4301/1*. Witten, 2008.
- [118] H. J. Frost and M. F. Ashby. *Deformation-Mechanism Maps*. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [119] R. R. Bourassa and B. Lengeler. The formation and migration energies of vacancies in quenched copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(8):1405, 1976.
- [120] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. V. Ruban, and H. L. Skriver. First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals. *Physical Review B*, 59:11693–11703, 1999.
- [121] N. E. Hakiki, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, and M. da Cunha Belo. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on {AISI} 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 42(4):687 – 702, 2000.
- [122] F. Sauerwald and L. Holub. Kristallisationen zwischen möglichst weitgehend im Struktur-Gleichgewicht befindlichen Oberflächen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 39(9):750–753, 1933.
- [123] T. N. Rhodin Jr. Low temperature oxidation of copper. I. Physical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11):5102–5106, 1950.
- [124] O. D. Sherby, J. L. Lytton, and J. E. Dorn. Activation Energies for Creep of High Purity Aluminum. *Acta Metallurgica*, 5:219–227, 1957.
- [125] J. J. Bacmann and G. Cizeron. Dorn Method in the Study of Initial Uranium Dioxide Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(4):209–212, 1968.
-

- [126] H.-J. Ullrich, A. Herenz, E. Friedrich, W. Schatt, and Ch. Döring. Bestimmung der Versetzungsdichte im Sinterkontaktbereich. *Mikrochimica Acta*, 1:175–191, 1983.
- [127] R. C. Ku and W. L. Winterbottom. Electrical Conductivity in Sputter-Deposited Chromium Oxide Coatings. *Thin Solid Films*, 127:241–256, 1985.
- [128] P. Herger. Elektrische Leitfähigkeit von kugelförmigem Kupferpulver unter Druck. *Archiv für Elektrotechnik*, 59(5):275–277, 1977.
- [129] R. M. German. Coordination number changes during powder densification. *Powder Technology*, 253:368–376, 2014.
- [130] X. Wei, D. Giuntini, A. L. Maximenko, Ch. D. Haines, and E. A. Olevsky. Experimental investigation of electric contact resistance in spark plasma sintering tooling setup. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(11):3553–3560, 2015.
- [131] S.-X. Song, Z. Wang, and G.-P. Shi. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International*, 39(2):1393 – 1396, 2013.
- [132] K. Matsugi, Y. Wang, T. Hatayama, O. Yanagisawa, and K. Syakagohri. Application of electric discharge process in joining aluminum and stainless steel sheets. *Journal of materials processing technology*, 135(1):75–82, 2003.
- [133] T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, and S. Saji. Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering. *Materials Transactions*, 43(6):1390–1397, 2002.
- [134] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Raethel, and M. Herrmann. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7):830–849, 2014.
- [135] A. I. Raichenko, V. M. Kaptsevich, K. E. Belyavin, and A. A. Gurevich. Shape of liquid current-carrying conductor under conditions of weightlessness. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 29(10):783–785, 1990.
- [136] A. S. Semenov, J. Trapp, M. Nöthe, O. Eberhardt, T. Wallmersperger, and B. Kieback. Experimental and numerical analysis of the initial stage of field-assisted sintering of metals. *Journal of Materials Science*, 52:1486–1500, 2017.
- [137] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, 1959.
- [138] A. C. Snowdon. Studies of electrodynamic forces occurring at electrical contacts. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part II: Applications and Industry*, 80(1):24–28, 1961.
- [139] D. Meyerhofer and S. A. Ochs. Current flow in very thin films of Al_2O_3 and BeO . *Journal of Applied Physics*, 34:2535–2543, 1963.
- [140] W. Burstyn. *Elektrische Kontakte und Schaltvorgänge: Grundlagen für den Praktiker*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1956.
- [141] A. V. Kuz'mov, E. A. Olevsky, and E. V. Aleksandrova. Effect of Micrononuniform Heating of Powder in Field-Assisted Sintering on Shrinkage Kinetics. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 51(11):657–665, 2013.
- [142] J. Yang, J. Trapp, Q. Guo, and B. Kieback. Joining of 316L stainless steel by using spark plasma sintering method. *Materials & Design*, 52(0):179 – 189, 2013.

-
- [143] E. Arzt. The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders. *Acta Metallurgica*, 30(10):1883 – 1890, 1982.
- [144] D. L. Johnson and T. M. Clarke. Grain boundary and volume diffusion in the sintering of silver. *Acta Metallurgica*, 12(10):1173–1179, 1964.
- [145] J. K. McCoy. Discussion of: Practical Applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies. *Metallurgical Transactions A*, 16:190–1904, 1985.
- [146] M. Runde, H. Kongsjorden, J. Kulsetås, and B. Tøtdal. Detection of a-Spots in Aluminum contacts. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on*, 9(1):77–85, 1986.
- [147] M. Runde. Mass transport in stationary contact points. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on*, 10(1):89–99, 1987.
- [148] F.-Y. Ouyang and C.-L. Kao. In situ observation of thermomigration of Sn atoms to the hot end of 96.5Sn-3Ag-0.5Cu flip chip solder joints. *Journal of Applied Physics*, 110(12):123525–1–9, 2011.
- [149] M.-Y. Guo, C. K. Lin, C. C., and K. N. Tu. Asymmetrical growth of Cu_6Sn_5 intermetallic compounds due to rapid thermomigration of Cu in molten SnAg solder joints. *Intermetallics*, 29:155–158, 2012.
- [150] W.-N. Hsu and F.-Y. Ouyang. Effects of anisotropic β -Sn alloys on Cu diffusion under a temperature gradient. *Acta Materialia*, 81:141–150, 2014.
- [151] R. M. Young and R. McPherson. Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6):1080–1081, 1989.
- [152] D. L. Johnson. Comment on: Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2576–2578, 1990.
- [153] M. E. Kassner. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [154] J. Svoboda and H. Riedel. New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(1):1–10, 1995.
- [155] S. V. Raj and T. G. Langdon. Creep behavior of copper at intermediate temperatures I. Mechanical characteristics. *Acta Metallurgica*, 37(3):843–852, 1989.
- [156] D. R. Fridline and A. F. Bower. Influence of anisotropic surface diffusivity on electromigration induced void migration and evolution. *Journal of Applied Physics*, 85(6):3168–3174, 1999.
- [157] Wikipedia. Skin effect - Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2017. [Online; accessed 29-November-2016].

Anhang

A.1 Endstadium

Für das Endstadium soll die Wirkung von Elektro- und Thermomigration abgeschätzt und mit der Porenausheilung beim Sintern ohne elektrisches Feld verglichen werden.

Elektromigration

Mittels FEM simulierte Auswirkungen des Gleichstroms auf eine Pore [156] sind in Abbildung A.1 dargestellt. Vergleichbar mit den Überlegungen zum Anfangsstadium fehlt es für eine Verdichtungswirkung der Elektromigration an einer Divergenz des Leerstellenstroms an einem geeigneten Ort, sodass Leerstellen vom Porenrand weg diffundieren können und die Pore mit Atomen aufgefüllt wird. Stattdessen bewegt sich die Pore, je nach Vorzeichen der effektiven Ladung, in oder entgegen der Stromrichtung oder wächst asymmetrisch, je nach Verhältnis der Triebkräfte von Elektromigration und Oberflächendiffusion. Eine solche Deformation ist prinzipiell auch im Anfangsstadium vorstellbar, wurde aber an keinem der Schlifffbilder erkannt, wobei die in der Simulation verwendeten Bedingungen die Prozessparameter beim feldaktivierten Sintern in Stromdichte und Zeit um mindestens eine Größenordnung übertreffen. Die Diskussion beschränkt sich somit auf den folgenden Abschnitt zur Thermomigration.

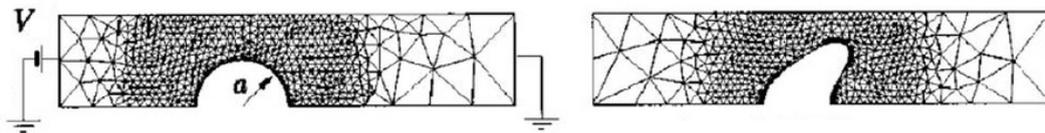


Abbildung A.1: Deformation einer Pore durch Elektromigration, wenn die Triebkraft der Elektromigration (effektive Ladung, Stromdichte und spezifischer elektrischer Widerstand) größer als die der Oberflächendiffusion (spezifische freie Oberflächenenergie je Porenradius) ist [156].

Thermomigration

Durch die Pore wird das elektrische Feld E_0 im sonst isotropen Material gestört und die Feldlinien in unmittelbarer Umgebung der Pore zusammengedrängt (Abbildung A.2), woraus als Folge der dort vermehrten Wärmefreisetzung ein die Thermomigration treibender Temperaturgradient zur Pore hin auftritt.

Modell zur Abschätzungen für das Endstadium

Die Feldverteilung in Bereich einer isolierten Pore folgt aus der Laplace-Gleichung mit der Spannung V in Kugelkoordinaten:

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} + \cot \varphi \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right) = 0 \quad (\text{A.1})$$

die mit dem Porenradius R_P für die Randbedingungen eines ungestörten elektrischen Feldes im Unendlichen (A.2) und der Stetigkeit des elektrischen Feldes (A.3) sowie des elektrischen Stromes (A.4) am Porenrand:

$$V(z = \infty) = -E_0 z \quad (\text{A.2})$$

$$V_P = V_a \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_P \left(\frac{\partial V_P}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_P} = \sigma_a \left(\frac{\partial V_a}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_P} \quad (\text{A.4})$$

gelöst werden kann. Dann folgt mit der Leitfähigkeit $\sigma_P = 0$ in der Pore und σ_a im umgebenden Material für die Feldverteilung $\vec{E}(\vec{r})$ in dem die Pore umgebenden Material [90]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 + \vec{E}_0 \left(\frac{1}{2} \frac{R_P}{r} \right)^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{R_P}{r} \right)^3 \frac{(\vec{E}_0 \vec{r}) \vec{r}}{r^2}. \quad (\text{A.5})$$

Die Temperaturgradienten werden im Endstadium die des Anfangsstadiums sicher nicht übersteigen, sodass mit konstanten, für die jeweilige Sintertemperatur gültigen, Materialparametern gearbeitet werden kann. Das Maximum der Zusammenstauchung der Feldlinien tritt senkrecht zur Feldrichtung auf, sodass Gleichung A.5 dort vereinfacht wird zu:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3}{2} \vec{E}_0. \quad (\text{A.6})$$

Die Divergenz des bereits im Kapitel 6 verwendeten Leerstellenstromes nach Gleichung 6.24 ist:

$$\text{div} J_{V,TM} = D_{Vol} \frac{N_G Q_V^*}{k_B T^2} \Delta T. \quad (\text{A.7})$$

Verwendet man nun die Wärmeleitungsgleichung im stationären Fall:

$$\lambda \Delta T + \sigma E^2 = 0 \quad (\text{A.8})$$

gilt mit der Kombination der Gleichungen A.6, A.7 und A.8 für die Divergenz des durch die Thermomigration verursachten Leerstellenstroms:

$$\text{div} J_{V,TM} = D_{Vol} \frac{N_G Q_V^*}{k_B T^2 \lambda} \sigma \frac{3}{2} E_0^2. \quad (\text{A.9})$$

Vergleich mit dem druckunterstützten Sintern

Um die Pore in einem kugeligen, idealen Kristall, auf den im unendlichen die von außen angelegte Normalspannung $\sigma_n(r = \infty) = P$ wirkt, ist die Leerstellenkonzentration $C_V(r)$ mit dem Porenradius R_P dem Pressdruck P nach der Herleitung von Geguzin [4]:

$$C_V = C_{V,0} \left(1 + \frac{\Omega}{k_B T} \left[\frac{2\gamma}{r} - P \left(1 - \frac{R_P}{r} \right) \right] \right). \quad (\text{A.10})$$

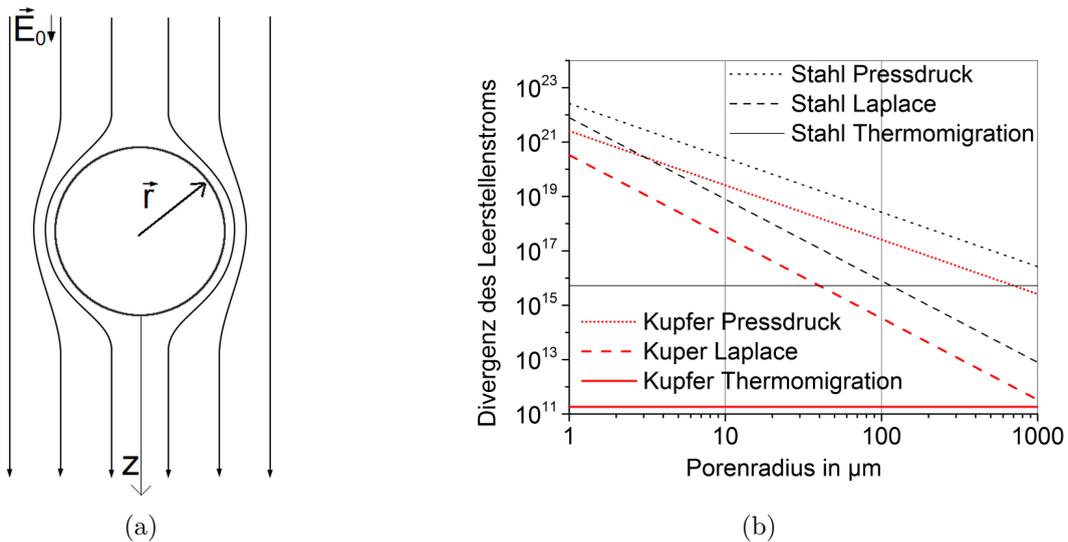


Abbildung A.2: (a) Modell für die Berechnung der Feldverteilung um die Pore. (b) Vergleich des Thermomigrationsstroms der Leerstellen als Folge von ∇T mit den vom Laplace-Druck der Pore und vom Pressdruck getriebenen Leerstellenströmen bei 17 MPa und 500 °C sowie 260 A für Kupfer und 900 °C sowie 500 A für Stahl.

Nach zweimaligem Differenzieren folgt die Divergenz des Leerstellenstromes an $r = R_P$:

$$\text{div} J_V = C_{V,0} \frac{2\Omega}{k_B T} \frac{1}{R_P^3} (2\gamma + P R_P). \quad (\text{A.11})$$

Gleichung A.11 ist getrennt für die Beiträge der Laplacespannung und des äußeren Druckes als Funktion des Porenradius im Vergleich mit der Divergenz des Thermomigrationsstromes nach Gleichung A.9 in Abbildung A.2 dargestellt. Interessanterweise hängt der Beitrag der Thermomigration nicht von der Porengröße ab, während der Leerstellenstrom als Folge der Laplacespannung mit R^{-3} und aufgrund des Pressdruckes mit R^{-2} skaliert, sodass für Poren ab einer kritischen Größe die Thermomigration überwiegt. Bei Stahl ist dies ohne Pressdruck ab einem Porenradius von 100 μm der Fall, für Kupfer oder allgemein bei Pressdrücken über 10 MPa ist die Thermomigration vernachlässigbar.

A.2 Wirkung des gepulsten Gleichstroms

Zunächst werden die Auswirkungen eines gepulsten Betriebes auf die Anlagenparameter der FAST Sinteranlage betrachtet. Anschließend erfolgt eine Diskussion zusätzlicher Effekte, die nur auf Grundlage des gepulsten Stromes, durch die von der Stromänderung erzeugten Magnetfelder oder durch die mit den Strompulsen variierende Proben-temperatur auftreten können.

Anlagenparameter bei verschiedenen Pulsmustern

In Abbildung A.3 ist der direkt am Hallsensor gemessene Stromverlauf im gepulsten Betrieb dargestellt. Teilbild (a) zeigt die in der Anlagensteuerung einstellbaren Puls- und Pausenzeiten, hier von $t_{on} = 10$ und $t_{off} = 5$ ms. Die Strompulse setzen sich aus einer Folge von Einzelpulsen mit einer Frequenz von 2 kHz zusammen. In Teilbild (b) sind diese,

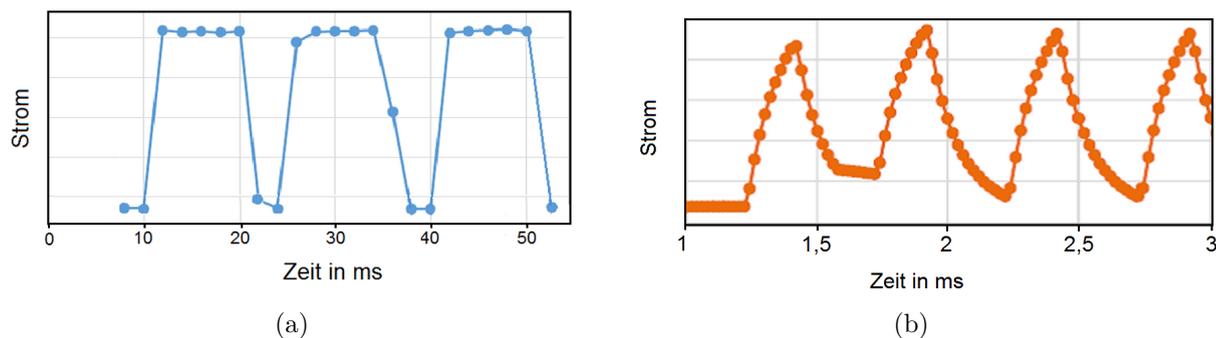


Abbildung A.3: Am Hallsensor gemessener Strom (a) bei 80 % Leistung und (b) bei 15 % Leistung mit hoher zeitlicher Auflösung.

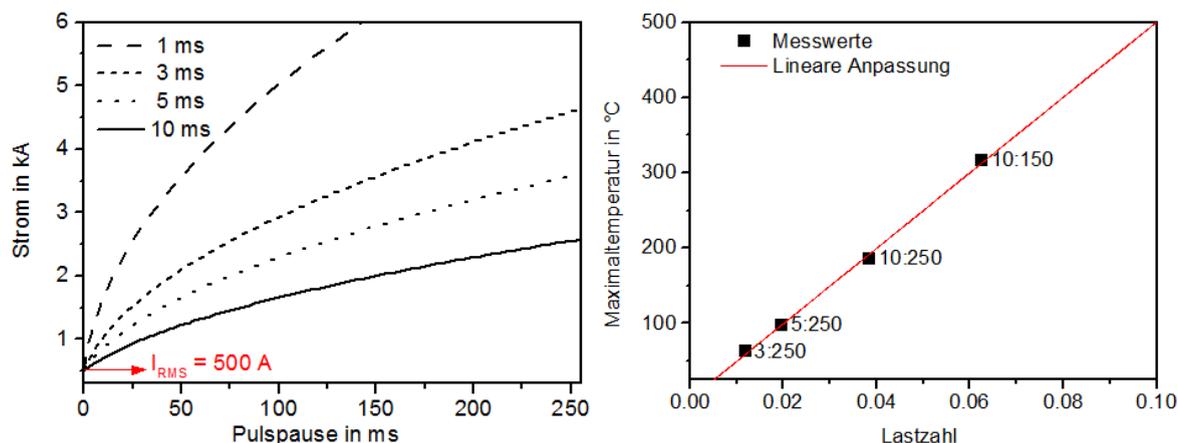


Abbildung A.4: (a) Maximalstrom bei gegebenem RMS-Wert für verschiedene Pulsmuster, dargestellt für verschiedene Pulszeiten (t_{on}) als Funktion wachsender Pausenzeit (t_{off}). (b) Maximaltemperatur in Abhängigkeit von der Lastzahl ($t_{on}/(t_{on}+t_{off})$). Da die Spannung auf 10 V begrenzt ist, fließt bei zu geringer Lastzahl kein hinreichender Strom zum Erreichen der Sintertemperatur.

bei Verwendung eines Pressstempels aus Graphit mit 10 mm Durchmesser und im leistungsgesteuerten Betrieb mit 15 % Leistung, mit höherer zeitlicher Auflösung zu erkennen, da die Anlagenleistung niedrig (siehe Abbildung 2.2 in Kapitel 2) und der elektrischen Widerstand des Sekundärstromkreises (Werkzeug und Probe) hoch ist.

Den Zusammenhang zwischen dem während der Pulsdauer t_{on} fließenden Maximal- und dem die gleiche Joulsche Wärme erzeugenden RMS(Root Mean Square)-Strom (und analog auch der Spannung) liefert Gleichung A.13:

$$I_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t)^2 dt}{t_1 + t_2}}. \quad (A.12)$$

Für Rechteckpulse mit $t_{on} = t_{off}$ vereinfacht sich Gleichung A.12 umgestellt nach dem Spitzenstrom $I_{peak} = I(t)$ und unter Einführung der Lastzahl LZ zu:

$$I_{peak} = I_{RMS} \sqrt{\frac{t_{on} + t_{off}}{t_{on}}} = I_{RMS} \sqrt{LZ^{-1}}. \quad (A.13)$$

Der Zusammenhang ist in Abbildung A.4 (a) grafisch dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass für einen typischen RMS-Strom von 500 A für eine Sintertemperatur von 900 °C Pausenzeiten wesentlich länger als bei den im Normalfall verwendeten Werten ($t_{on} : t_{off} = 10:5$

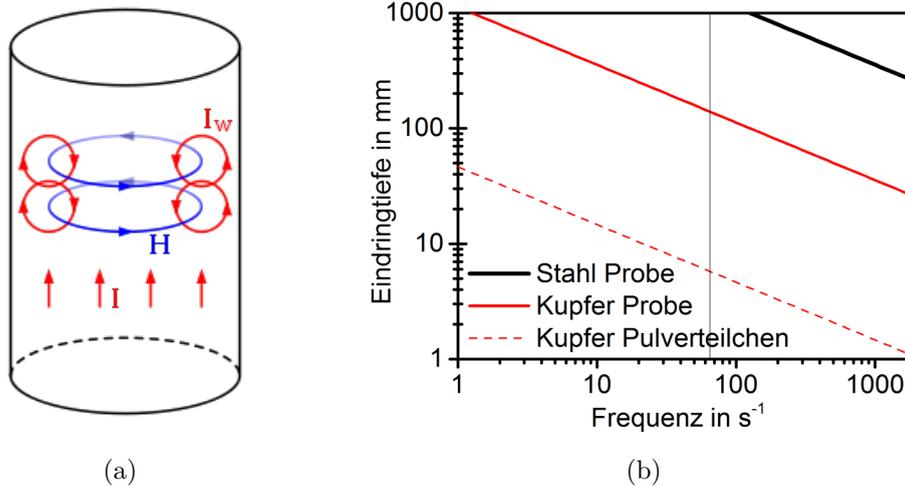


Abbildung A.5: (a) Schematische Darstellung von Strom I , Magnetfeld H und den vom gepulsten Strom hervorgerufenen Wirbelströmen I_W [157]. (b) Nach Gleichung A.14 berechnete Eindringtiefe des Stromes.

oder 12:2) notwendig sind, damit I_{peak} das Maximum der Anlagentechnik von 5000 A erreicht.

Wie Abbildung A.4 (b) zeigt, sind jPulsmuster, die diesen maximalen Anlagenstrom erzwingen, z.B. $t_{on}:t_{off} = 1:150$, nicht realisierbar. Da linear mit dem Maximalstrom auch die maximale Spannung ansteigen muss, folgt eine maximal realisierbare Lastzahl von 0,1, da bei den verwendeten Werkzeugen im ungepulsten Betrieb für einen Strom von 500 A bereits eine Spannung von 3 V notwendig ist und die maximale Anlagenspannung bei 10 V liegt. Damit ist im gepulsten Betrieb maximal eine Verdreifachung der Stromstärke während der Pulse im Vergleich zum Gleichstrom möglich.

Skin-Effekt

Der Skin-Effekt tritt bei Verwendung von Wechselstrom oder gepulstem Gleichstrom auf. Die Änderung des elektrischen Stromes I erzeugt eine Änderung des Magnetfeldes H , welche wiederum einen der Ursache entgegen gerichteten Wirbelstrom I_W entsprechend Abbildung A.5 (a) induziert.

Die Wirbelströme reduzieren den Stromfluss in der Leitermitte. Die Eindringtiefe, bis zu welcher die Stromstärke auf $1/e$ abklingt, ist eine Funktion der elektrischen Leitfähigkeit und magnetischen Permeabilität μ des Materials sowie der Frequenz f des gepulsten Stroms:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho_{el}}{2\pi\mu f}} \quad (\text{A.14})$$

Die magnetische Permeabilität ist für alle nicht ferromagnetischen Materialien etwa μ_0 , wegen der Sintertemperatur oberhalb der Curie-Temperatur (1.4034 600-670 °C) trifft das auch auf den martensitischen Stahl zu. Die Eindringtiefen für die verwendeten Materialien sind in Abbildung A.5 (b) dargestellt. Für die Frequenz kann etwa $(t_{on} + t_{off})^{-1}$ angenommen werden, wobei die maximale Frequenz den 2 kHz Pulsen der Transformatorspannung entspricht. Um Ursache einer inhomogenen Stromverteilung in den einzelnen Pulverteilchen zu sein, sind die Frequenzen deutlich zu klein.

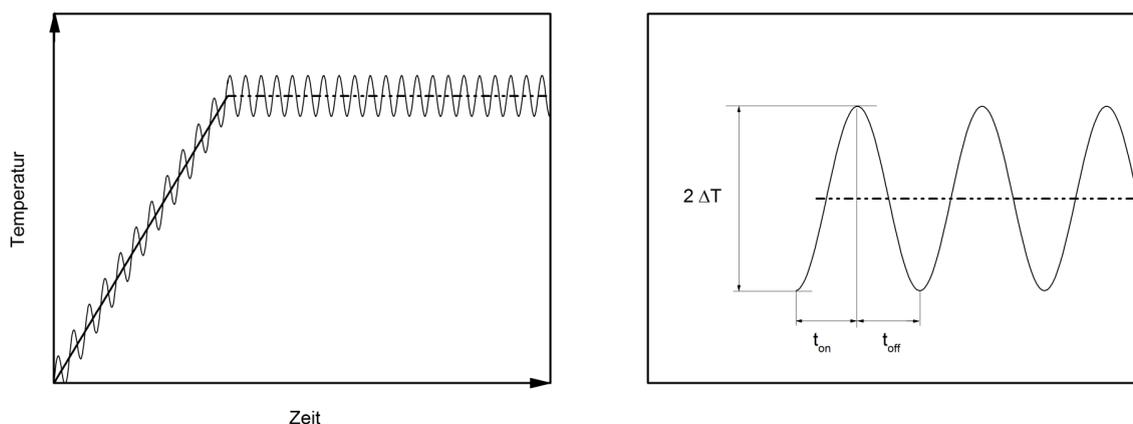


Abbildung A.6: Temperatur der Probe bei konstantem und gepulstem Gleichstrom

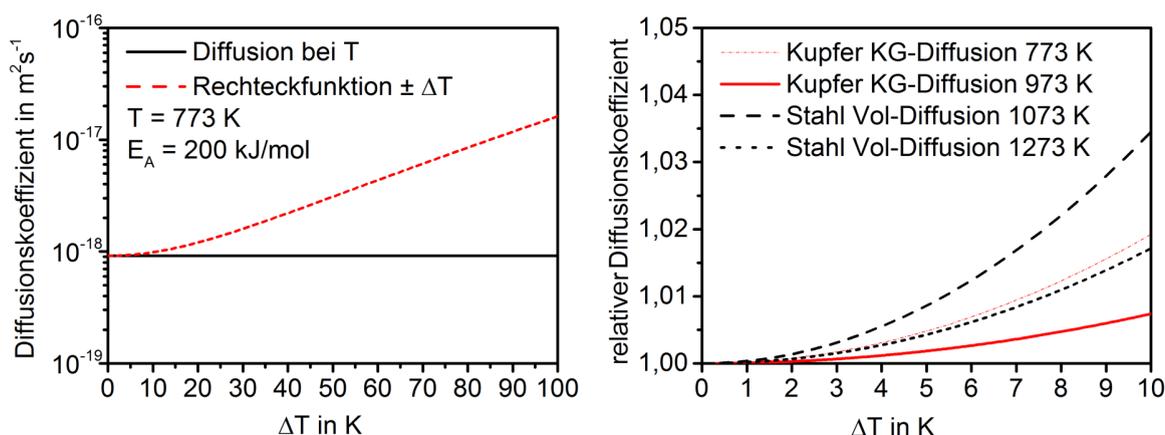


Abbildung A.7: Änderung des effektiven Diffusionskoeffizienten beim Sintern mit pulsierender Temperatur

Auswirkung auf die Diffusionsgeschwindigkeit

Mit gepulstem Strom variiert, wie in Abbildung A.6 dargestellt, durch den Wärmeverlust der Gesamtprobe in den Pulspausen und der sich anschließenden Erwärmung während des Pulses, auch die Temperatur um $\pm \Delta T$. Da der Diffusionskoeffizient exponentiell temperaturabhängig ist, wird die Verringerung von D an $T - \Delta T$ geringer ausfallen als die Vergrößerung von D an $T + \Delta T$. Alle diffusionsgesteuerten Prozesse laufen dann, dem höheren Diffusionskoeffizienten entsprechend, schneller ab. Für $t_{on} = t_{off}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient in Abbildung A.7 dargestellt, wobei für diesen gilt:

$$D = \frac{1}{2} \left(D_{(T+\Delta T)} t_{on} + D_{(T-\Delta T)} t_{off} \right). \quad (\text{A.15})$$

Selbst bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 5 \text{ K}$, die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1000 K s^{-1} innerhalb eines Pulses von 10 ms Dauer auftreten würde, ist die Diffusion effektiv nur um 1 % beschleunigt.

Fazit

Die begrenzte Maximalspannung der FAST Sinteranlage setzt den tatsächlich einstellbaren Pulsmustern enge Grenzen. Da die Joulsche Wärme von I^2 abhängt, ist bei einer maxi-

Tabelle A.1: Zur Abhängigkeit der Mikrozustände von der Leerstellenanzahl

Leerstellen im Kristall	Anzahl der Mikrozustände p_i	Kommentare
0	1	Alle Atome befinden sich auf einem Gitterplatz
1	N	Freie Wahl unter N Plätzen für die erste Leerstelle im Kristall
2	$\frac{N(N-1)}{2}$	Wahl unter $N-1$ freien Gitterplätzen für die zweite Leerstelle. Die Division durch zwei folgt aus der Ununterscheidbarkeit der Leerstellen.
...
n	$\frac{N!}{n!(N-n)!}$	Die Wahlmöglichkeiten sinken für jede weitere Leerstelle. Die Formel ergibt sich durch einige Umstellungen nach Erweitern mit $(N-1)!$

mal realisierbaren Lastzahl von 0,1 eine Verdreifachung des während der Pulse fließenden Stroms im Vergleich zum RMS-Strom möglich. Die Übertemperatur im Kontakt steigt dabei um eine Größenordnung, bleibt aber im Bereich einiger Millikelvin für Kupfer und einiger Kelvin für Stahl vernachlässigbar. Da mit der Stromstärke quadratisch die Pausenzeit ansteigen muss, sind linear vom Strom abhängige Effekte (Elektromigration) im Pulsbetrieb sogar vermindert, andere, wie die Thermomigration, bleiben unbeeinflusst. Da die Temperaturvariation ΔT zwischen Puls und Pausenzeit extrem klein ist, führt selbst die exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur zu keiner relevanten Beschleunigung der Diffusion im gepulsten Betrieb, sodass kein Unterschied zwischen gepulstem und nicht gepulstem Gleichstrom zu erwarten ist.

A.3 Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen

Thermodynamische Ursache der Leerstellen ist die Minimierung der freien Enthalpie im Kristall. Für den Realkristall setzt sich die freie Enthalpie aus zwei Summanden zusammen, G_{ideal} für den Beitrag des idealen Kristalls und G_f für die freie Bildungsenthalpie der Leerstellen. Für G_{ideal} ist der Entropiebeitrag Null, da im idealen Kristall keine Unordnung auftritt. Somit gilt $G_{ideal} = H_{ideal}$. G_f setzt sich aus der Bildungsenthalpie H_f (die vereinfacht gesagt aufgebracht werden muss, um die Bindungen des vorher dort befindlichen Atoms zu seinen Nachbarn aufzubrechen), der Mischungsentropie S_m (welche nach Boltzmann durch die Anzahl möglicher Mikrozustände für jeden betrachteten Makrozustand bestimmt ist; $S_m = k_B \ln(p_i/p_o)$ mit der Anzahl an Mikrozuständen für jeden Makrozustand p_i und der Gesamtzahl möglicher Zustände p_o) und der Bildungsentropie S_f (einem meist vernachlässigtem Betrag, dessen Ursache in der Veränderung der Schwingungszustände von Atomen um eine Leerstelle liegt) zusammen. Die Entwicklung der Anzahl an Mikrozuständen mit steigender Leerstellenzahl ist in Tabelle A.1 gegeben.

Im energetisch günstigsten Zustand ist die freie Enthalpie des realen Kristalls minimal, d.h. mit der Anzahl an Leerstellen n wird für

$$G_{real} = H_0 + nH_f - T(nS_f + S_m) \quad (\text{A.16})$$

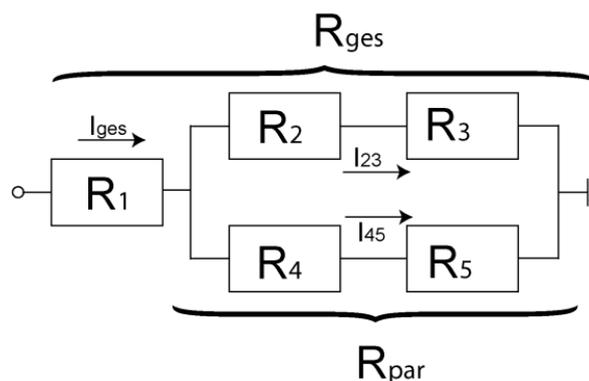


Abbildung A.8: Elektrische Reihen- und Parallelschaltung von Widerständen als Zusammenfassung des Ersatzschaltbildes des Sekundärstromkreises mit Werkzeug und Probe der FAST Anlage, wie in Abbildung 4.10 (b) dargestellt. R_2 wird in den Berechnungen als Probenwiderstand, R_5 als Widerstand der vertikalen Graphitfolie inklusive Kontaktwiderstand angesehen.

gefordert:

$$\frac{dG_{real}}{dn} = 0 = \frac{dH_{ideal}}{dn} + \frac{dnH_f}{dn} - \frac{dTnS_f}{dn} - \frac{dT S_m}{dn} \quad (\text{A.17})$$

Mit den von n unabhängigen Größen H_{ideal} , H_f und S_f folgt:

$$H_f - S_f - T \frac{dS_m}{dn} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Gesucht ist damit dS_m/dn :

$$\frac{dS_m}{dn} = \frac{d(k_B \ln(p_i/p_0))}{dn} = \frac{d(k_B \ln p_i) dn - d(k_B \ln p_0)}{dn} = k_B \frac{d(\ln p_i)}{dn} \quad (\text{A.19})$$

Aus Tabelle A.1 folgt:

$$k_B \frac{d(\ln p_i)}{dn} = k_B \frac{d(\ln(\frac{N!}{n!(N-n)!}))}{dn}. \quad (\text{A.20})$$

da die Gesamtzahl der Zustände konstant ist, folgt weiterhin:

$$\frac{dS_m}{dn} = -k_B \ln \frac{n}{N-n} \quad (\text{A.21})$$

und wegen $N \gg n$

$$\frac{dS_m}{dn} = -k_B \ln \left(\frac{n}{N} \right) = -k_B \ln(C_{V,0}). \quad (\text{A.22})$$

In Gleichung A.18 eingesetzt, ergibt sich schließlich die gesuchte Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen:

$$C_{V,0} = \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_f}{k_B T}\right). \quad (\text{A.23})$$

A.4 Strom- und Leistungsanteile der Probe

In einem elektrischen Stromkreis, wie in Abbildung A.8 dargestellt, ist der Gesamtwiderstand R_{Ges} der in Reihe geschalteten Widerstände R_1 und $R_{Par} = R_1 + R_{Par}$. Der elektrische Widerstand der Parallelschaltung R_{Par} ist dabei:

$$R_{Par} = \frac{(R_2 + R_3)(R_4 + R_5)}{R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad (\text{A.24})$$

Der Teilstrom I_{23} ist:

$$\frac{I_{23}}{I_{ges}} = \frac{R_4 + R_5}{R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad (\text{A.25})$$

Mit einem Einheitsgesamtstrom $I_{Ges} = 1$ ist die elektrische Leistung P_{Ges}

$$P_{Ges} = R_{Ges} I_{Ges}^2 = R_{Ges} \quad (\text{A.26})$$

und der Anteil der elektrischen Leistung in R_3

$$Q_{R_3} = \frac{I_{23}^2 R_3}{R_{Ges}}. \quad (\text{A.27})$$

Dabei entspricht in Abbildung 4.10 (b) I_{23} dem Probenstrom I_P und R_3 dem Probenwiderstand R_P .

A.5 Anpassungsfunktionen für temperaturabhängige Materialdaten

Eine analytische Bestimmung des Zusammenhanges zwischen dem Spannungsabfall über einem Kontakt und der daraus resultierenden Übertemperatur ist für beliebige Anpassungsfunktionen an den temperaturabhängigen Verlauf von Wärmeleitfähigkeit und elektrischem Widerstand möglich. Für eine quadratische Anpassung gilt mit den Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit β und δ sowie des spezifischen elektrischen Widerstandes α und γ :

$$U_K^2 = 8\lambda_0\rho_{el,0} \int_{T_0}^{T_K} (1 - \beta T + \delta T^2)(1 + \alpha T + \gamma T^2) dT \quad (\text{A.28})$$

$$U_K^2 = 8\lambda_0\rho_{el,0} \left[(T_K - T_0) + \frac{\alpha - \beta}{2} (T_K^2 - T_0^2) + \frac{\gamma + \delta - \alpha\beta}{3} (T_K^3 - T_0^3) + \frac{\alpha\delta - \beta\gamma}{4} (T_K^4 - T_0^4) + \frac{\gamma\delta}{5} (T_K^5 - T_0^5) \right] \quad (\text{A.29})$$

A.6 Technische Daten FAST HP D 5

Die für alle Untersuchungen verwendete Anlage ist eine HP D 5 der Firma FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Deutschland) mit den in Tabelle A.2 zusammengestellten Leistungsdaten. Die maximale Ausgangsleistung hängt vom Widerstand des Sekundärstromkreises ab und ist in Abbildung A.9 wie im Benutzerhandbuch der Anlage grafisch dargestellt.

A.7 Kalorimeterkurve Stahl 1.4034

Die Messkurve zur Bestimmung von Curie-Temperatur, Phasenumwandlungstemperatur in den austenitischen Bereich und der Solidustemperatur ist in Abbildung A.10 mit der Curie-Temperatur (650 °C), der Temperatur der Phasenumwandlung zum Austenit (811 °C) und der Solidustemperatur (1405 °C) dargestellt.

Abbildung A.9: Leistungsdiagramm zum Bestimmen der maximalen Ausgangsleistung in Abhängigkeit vom Widerstand des Sekundärkreises (Werkzeug-, System- und Probenwiderstand)

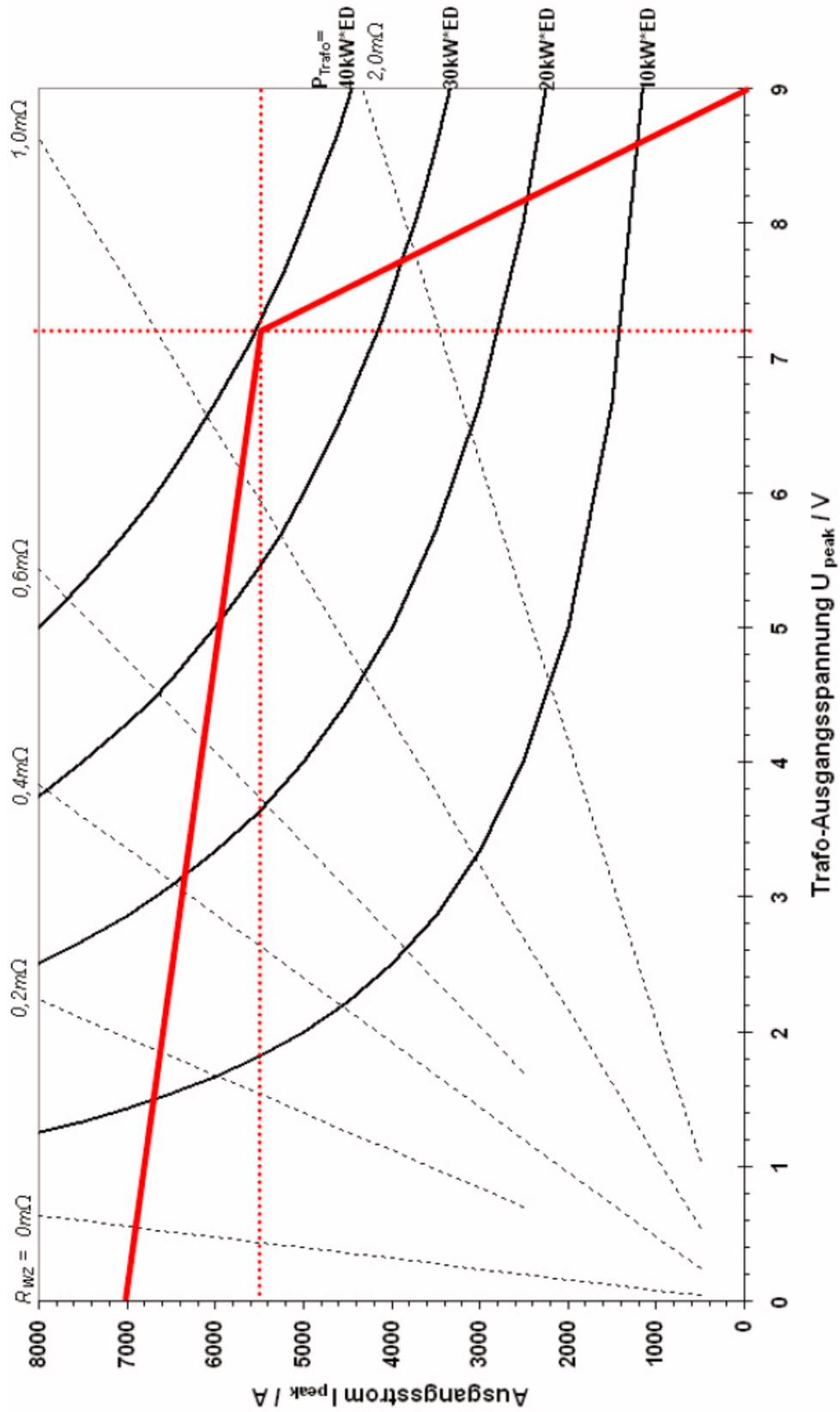
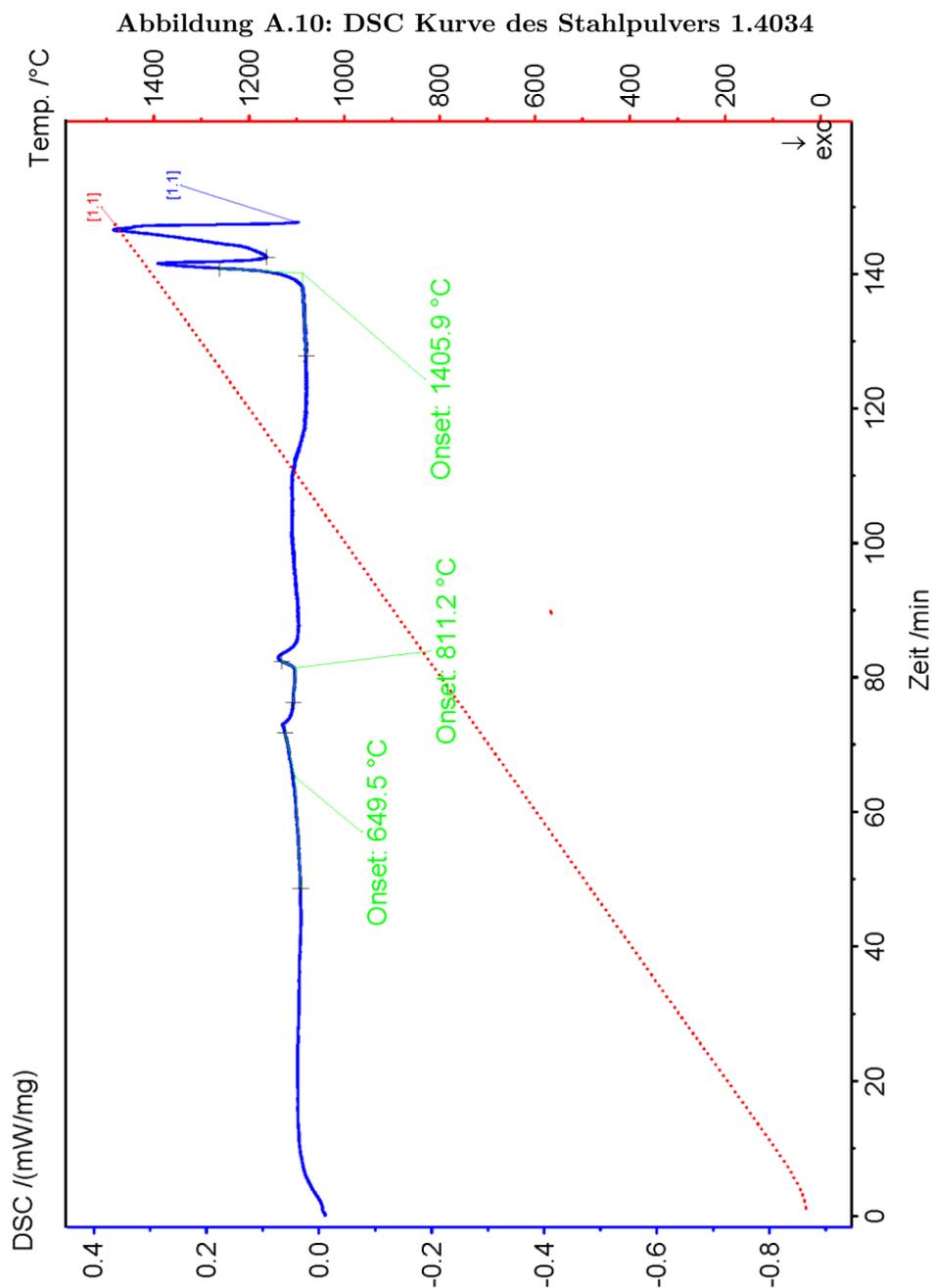


Tabelle A.2: Leistungsdaten der FAST Sinteranlage HP D 5

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Ausgangsspannung	7,2 V	Ausgangsstrom	5000 A
Impulsdauer	0...255 ms	Pausendauer	0...255 ms
Anzahl Impulse	1...255	Extra Pause	0...255 ms
Presskraft	3-50 kN	Maximale Temperatur	2400 °C
Prozessgas	Argon, Stickstoff	Maximale Werkzeugabmessung	d=120 x 100 mm
Kolbenhub	0-80 mm	Kolbengeschwindigkeit	0-2 mms ⁻¹
Endvakuum	0,05 mbar		



Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
A_i	verschiedene Konstanten, im Text erläutert
A_H	Oberfläche des Sinterhalses im Zwei-Teilchen Modell
a	Radius des Kontakthalses zweier Pulverteilchen oder eines elektrischen Kontaktes, in m
a_0	Anfangskontaktradius zweier Pulverteilchen nach Aufbringen einer Presskraft vor dem Sintern
a, a_{el}, a_{pl}	Kontaktradius zwischen zwei aufeinander gepressten Kugeln, speziell durch elastische oder plastische Deformation
b	Burgersvektor, in m
C, c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität, in $J(gK)^{-1}$
$c_{p,0}$	spezifische Wärmekapazität bei 0 °C oder bei T_0 , in $J(gK)^{-1}$
C_V	Leerstellenkonzentration N_V/N_G
$C_{V,0}$	Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen
$C_{V,r}$	Leerstellenkonzentration an einer gekrümmten Oberfläche
$C_{V,\sigma}$	Leerstellenkonzentration unter Wirkung der Spannung σ
$C_{V,H}$	Leerstellenkonzentration an der Halsoberfläche zwischen zwei Pulverteilchen
d_{ox}	Dicke der Oxidschicht bei einem Filmwiderstand, in m
D	Diffusionskonstante, in m^2s^{-1}
D_0	Frequenzfaktor zur Berechnung der Diffusionskonstanten
D_V	Leerstellendiffusionskonstante, in m^2s^{-1}
D_{Vol}	Diffusionskonstante bei Selbstdiffusion im Kristallvolumen, in m^2s^{-1}
D_{KG}	Diffusionskonstante bei Diffusion durch die Korngrenze, in m^2s^{-1}
e	Elementarladung, in As
E	elektrische Feldstärke, in Vm^{-1}
E	Elastizitätsmodul, in Pa
E_A	Aktivierungsenergie eines thermisch aktivierten Prozesses, in $kJmol^{-1}$
F	Kraft, in N
F_{EM}	kombinierte Kraft auf die Atome im stromdurchflossenen Leiter, in N
F_{Feld}	auf die Atome in einem elektrischen Feld wirkende Coulombkraft, in N
F_{Wind}	durch Impulsübertragung von den Elektronen auf die Atom wirkende Windkraft, in N
G	Schubmodul, in GPa
H	Härte, in MPa
H	magnetische Feldstärke für die Berechnung der elektrodynamischen Kraft, in Am^{-1}
H_f	Bildungsenthalpie einer Leerstelle, in eV
H_m	Migrationsenthalpie einer Leerstelle, in eV
I	elektrische Stromstärke, in A
I_K	elektrischer Strom durch einen elektrischen Kontakt oder ein Pulverteilchen, in A

j	elektrische Stromdichte, in Am^{-2}
J, J_V	Diffusionsstrom der Atome bzw. der Leerstellen je Einheitsfläche und Einheitszeit, in m^2s^{-1}
$J_{V,i,\text{abs}}$	Diffusionsstrom der Leerstellen (Mechanismus i) je Einheitszeit, in s^{-1}
$J_{\text{EM}}, J_{V,\text{EM}}$	Atom- bzw. Leerstellenstrom durch Elektromigration je Einheitsfläche und Einheitszeit, in m^2s^{-1}
$J_{\text{TM}}, J_{V,\text{TM}}$	Atom- bzw. Leerstellenstrom durch Thermomigration je Einheitsfläche und Einheitszeit, in m^2s^{-1}
k_B	Boltzmann-Konstante, in eVK^{-1}
l	Abstand der Teilchenzentren im Zwei-Teilchen Modell, in m
l_0	Anfangsabstand der Teilchenzentren im Zwei-Teilchen Modell mit einem durch Pressen erzeugten Anfangskontakt, in m
\bar{L}_G	mittlere Linearkorngröße der Kristallite, in m
N_G	Anzahl der Gitterplätze im kristallinen Festkörper, in m^{-3}
N_V	Anzahl der Leerstellen im kristallinen Festkörper, in m^{-3}
n	Exponent der Spannungsabhängigkeit der Kriechrate
n	Exponent des Halswachstums und der Schwindung beim isothermen Sintern
n_e	Dichte der Leitungselektronen für die Berechnung des Elektronenwindes
Q^*	Transportwärme; meist experimentell bestimmte Größe der Thermodiffusion, in eV
P_L	auf eine gekrümmte Oberfläche wirkender Laplacedruck, in Pa
r	Ortskoordinate
r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien einer gekrümmten Oberfläche, in m
R	Gaskonstante, in Jmol^{-1}
R	elektrischer Widerstand eines Leiters, in Ω
R	Radius des Pulverteilchens oder einer Kugel, in m
R	Radius eines elektrischen Leiters bei der Beschreibung eines elektrischen Kontaktes innerhalb eines nicht unendlichen Körpers, in m
R_P	Radius einer Pore, in m
R_K	Kontaktwiderstand, in Ω
R_E	Engewiderstand, in Ω
R_{μ}	Anteil des Engewiderstandes zwischen zwei Isopotentialflächen, in Ω
R_F	Filmwiderstand, in Ω
R_T	Tunnelwiderstand, in Ω
S_f	Bildungsentropie einer Leerstelle
t	Zeit allgemein, isotherme Sinterdauer beim Sintern, in s
T	absolute Temperatur, in K
T_0	Starttemperatur oder Temperatur in unendlicher Entfernung zur Kontaktebene, in K oder $^{\circ}\text{C}$
T_K	Temperatur im elektrischen Kontakt $T_K - T_0$, in K
ΔT_K	Übertemperatur im elektrischen Kontakt, in K oder $^{\circ}\text{C}$
T_m	Schmelztemperatur, in K
U_C	elektrische Spannung des Kondensators, in V
U_K	elektrische Spannung über einem elektrischen Kontakt, z.B. zwischen zwei Pulverteilchen, in V
V_H	Volumen des Sinterhalses bei der Beschreibung der Verdichtung am Zwei-Teilchen-Modell, in m^3

\bar{v}	Geschwindigkeit der Versetzungen beim Versetzungskriechen, in ms^{-1}
x, y, z	kartesische Koordinaten
z	Valenzzahl der Metallionen für die Berechnung der Coulombkraft
z^*	effektive Ladungszahl für die Elektromigration
α	Öffnungswinkel zwischen Kontaktpartner und Kontaktebene, in $^\circ$
α_ρ	Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes, in K^{-1}
α_{Cp}	Temperaturkoeffizient der Wärmekapazität, in K^{-1}
α_λ	Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit, in K^{-1}
α_G	Temperaturkoeffizient des Schubmoduls, in K^{-1}
δ	Diffusionsstrecke der Wärmefront, in m
δ	Eindringtiefe des Stromes beim Skin-Effekt, in m
δ_{KG}	Korngrenzenbreite für die Diffusion durch die Korngrenze, in m
ε	Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, in Fm^{-1}
$\dot{\varepsilon}, \dot{\varepsilon}_i$	Kriechrate allgemein bzw. für verschiedene Kriechmechanismen, in s^{-1}
η_{KG}	Viskosität der Korngrenze zur Beschreibung des Korngrenzengleitens
γ	spezifische freie Oberflächenenergie, in Nm^{-1}
λ	Wärmeleitfähigkeit, in $\text{W}(\text{mK})^{-1}$
λ_0	Wärmeleitfähigkeit bei 0°C oder bei T_0 , in $\text{W}(\text{mK})^{-1}$
μ	Magnetische Permeabilität $\mu = \mu_0 \mu_r$
μ_0	Magnetische Feldkonstante
ν	Poissonzahl
Ω, Ω_V	Atom- bzw. Leerstellenvolumen, in m^3
ρ	Dichte, in gm^{-3}
ρ_0	spezifischer elektrischer Widerstand bei 0°C oder bei T_0 , in Ωm
ρ_H	Krümmungsradius der Halsoberfläche beim Zwei-Teilchen-Modell, in m
ρ_{el}	spezifischer elektrischer Widerstand, in Ωm
ρ_{ox}	spezifischer elektrischer Widerstand der Oxidschicht bei einem Filmwiderstand, in Ωm
ρ_{Vers}	Versetzungsdichte, in m^{-3}
σ	mechanische Spannung, in Pa
σ	spezifischer Filmwiderstand zur Berechnung des elektrischen Filmwiderstandes, in Ωm
$\bar{\sigma}$	mittlere Spannung $F/(\pi a^2)$, in Pa
σ_m	vom Pressdruck verursachte Maximalspannung im Zentrum des Kontakthalses, in MPa
σ_n	Normalspannung, in MPa
τ	Schubspannung, in MPa
τ	Zeit zur Beschreibung der Erwärmung eines elektrischen Kontaktes unabhängig vom Kontaktradius und Materialparametern, $\tau = \lambda / (c_p a^2)$ t

Danksagung

Meinem Betreuer, Professor Bernd Kieback, möchte ich zuerst meinen Dank ausdrücken, der sich insbesondere auf das aufrichtige Interesse am Thema, die umfangreiche Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und die ständige Gesprächs- und Hilfsbereitschaft bezieht.

Auch danke ich Professor Lutz Krüger für seine Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Außerdem möchte ich Beate Bergk danken, die als meine Büronachbarin nicht nur mein ständiges Summen diverser Weihnachtslieder stoisch ertragen, sondern auch mit aufmunternden Berichten zu ihrer Doktorarbeit und kritischem Blick auf einige aus zwei Punkten bestehenden Kurven zur Verbesserung diese Arbeit beigetragen hat.

Aus der Metallografie danke ich besonders Petra Lutze, die für die Anfertigung aller Schliffbilder meiner bisherigen "Kariere" verantwortlich ist, welche nicht nur kratzerfrei sind, sondern auch tatsächlich die Realität wiedergeben.

Auch Holger Sack, Uwe Sterzik und Gero Wiemann aus der Werkstatt, der ich an dieser Stelle die "Internetabteilung" von Stephan Sadowski einverleibe, danke ich für die Hilfsbereitschaft, wobei ich hier besonders Gero erwähnen möchte, der einen mit dem ständigen Versuch, diesem oder jenem Aufbau vielleicht doch noch eine Flüssigheliumkühlung oder andere Weltraumtechnologie zu spendieren, zwar zur Weißglut treiben konnte, schließlich aber besonders die Ergebnisse der Kondensatorentladungsversuche erst ermöglicht hat.

Uwe Gutsche danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die ausgesprochen prompte Durchführung aller Wärmebehandlungswünsche.

Auch Axel Mensch und Silvia Mühle von der Elektronenmikroskopie und Katja Galle aus der Chemie möchte ich ebenfalls für die Unterstützung danken.

Von den Mitstreitern beim Mittagessen, Ariane Straubel, Axel Marquardt, Daniel Eichner, Mario Rentsch, Stefan Heinze und anderen, wechselnden Kandidaten, sozusagen meinen Freunden auf Arbeit, kann ich nur denen nicht danken, die mir wegen ausufernder Langsamkeit bei der Nahrungsaufnahme kumulativ mehrere Wochen Arbeitszeit entzogen haben. Ich ignoriere diesen Einwand aber gern und bedanke mich bei allen für die angenehme Zeit.

Aus dem Arbeitsumfeld möchte ich schließlich den Sekretärinnen Carina Dimter und Claudia Lieber für alle Unterstützung im täglichen Universitätsleben herzlich danken.