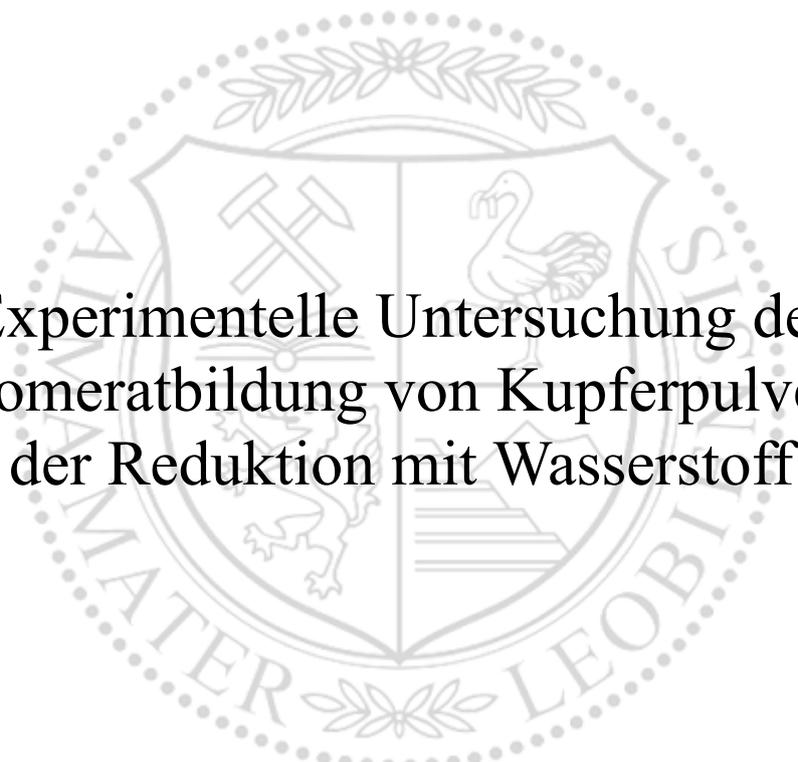




Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Experimentelle Untersuchung der
Agglomeratbildung von Kupferpulver bei
der Reduktion mit Wasserstoff

Raffaella Recheis, BSc

September 2023



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 25.09.2023

Unterschrift Verfasser/in
Raffaella Recheis

Danksagung

Ich möchte mich bei Christian Weiß und Jan Eisbacher-Lubensky für die unkomplizierte Betreuung dieser Masterarbeit bedanken, die mir immer ein offenes Ohr schenkten und mich zu jedem Zeitpunkt unterstützt haben.

Ein Weiterer Dank gilt meinen Mitstudenten und Freunden, insbesondere Benjamin Seligmann, die mich in dieser unvergesslichen Studienzeit begleitet, mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben und hoffentlich auch noch in Zukunft stehen werden.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern und Geschwistern, ohne die der Abschluss dieses Studiums nicht möglich gewesen wäre. Trotz der großen Entfernung seid ihr immer für mich da gewesen. Eure bedingungslose Unterstützung haben mir Kraft gegeben, die sachlichen sowie seelischen Hürden in meiner Studienzeit zu meistern.

Kurzfassung

Experimentelle Untersuchung der Agglomeratbildung von Kupferpulver bei der Reduktion mit Wasserstoff

Kupferpulver findet in den verschiedensten Industriezweigen Anwendung. Im oxidfreien Zustand wird es beispielsweise bei der Herstellung moderner Mikrochips eingesetzt. Oxidierte Kupferpulver werden durch eine Reduktion mit Wasserstoff für den Einsatz in der Mikroelektronik vorbereitet. Dieser Prozess führt zu einer Agglomeration des untersuchten Pulvers, deren Ursachen im Zuge dieser Arbeit ergründet werden. Ausgehend vom Oxidationsmechanismus und dem daraus abgeleiteten Reduktionsmechanismus werden Ursachen für die Agglomeratbildung erarbeitet, welche durch experimentelle Versuche im Labormaßstab untersucht werden. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Beschaffenheit und der Farbe des Pulvers, sowie durch Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bewertet. Letztere zeigen eine Strukturveränderung des Feinanteils, welche auf ein Niedertemperatursintern der Nanopartikel hinweist. Das Sintern wird durch die thermisch eingebrachte Energie, sowie der Energie der exothermen Reduktionsreaktion verursacht. Daher nimmt die Ausgeprägtheit der Agglomerate mit steigender Temperatur und Versuchsdauer zu. Darüber hinaus konnten optimale Betriebsbedingungen ermittelt werden, welche einen guten Anhaltspunkt für die industrielle Implementierung des Verfahrens darstellen.

Abstract

Experimental Investigation of Agglomerate Formation of Copper Powder during Reduction with Hydrogen

Copper powder has widespread usage in various industries. For example, its oxide free state is utilized in producing contemporary microchips. The preprocessing of oxidized copper powders for use in microelectronics takes place by reducing them with hydrogen. This treatment leads to agglomeration of the powder. In the course of this work, the reasons behind the powder's agglomeration will be investigated. Starting from the oxidation mechanism and the reduction mechanism derived from it, the causes of agglomerate formation are examined and investigated through laboratory experiments. The findings are assessed based on powder texture and color, as well as by images captured using a scanning electron microscope (SEM). The SEM images show a structural alteration in the fine fraction, indicating low-temperature sintering of nanoparticles. The sintering is caused by thermally introduced energy, as well as energy from the exothermic reduction reaction. As a result, the pronouncedness of agglomerates increases with increasing temperature and experimental duration. Furthermore, optimal operating conditions were identified, providing a good basis for the industrial implementation of the process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	3
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Oxidation	5
2.1.1	Hochtemperaturoxidation	5
2.1.2	Oxidation bei niedrigen und mittleren Temperaturen	8
2.1.3	Berechnung des Temperaturanstiegs bei der Oxidation	10
2.2	Reduktion	12
2.3	Ursachen der Agglomerationen	14
2.3.1	Reduktionsmittel	14
2.3.2	Ladungsungleichgewicht	15
2.3.3	Reibungselektrizität	18
2.3.4	Niedertemperatursintern	18
3	Experimental Teil	25
3.1	Wirbelschicht Versuche	25
3.1.1	Versuchsaufbau und Funktionsweise	25
3.1.2	Versuchsdurchführung	26
3.2	Statische Versuche	27
3.2.1	Versuchsaufbau und Funktionsweise	27
3.2.2	Versuchsdurchführung	28
3.2.3	Übersicht der durchgeführten Versuche	30
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Wirbelschicht Versuche	33
4.2	Statische Versuche	35
5	Zusammenfassung und Ausblick	56
6	Verzeichnisse	58
	Formelzeichen	58
	Abbildungsverzeichnis	59
	Tabellenverzeichnis	65
	Literatur	66
7	Anhang	I

1 Einleitung und Problemstellung

Im Jahr 2020 wurden weltweit eine Billion Mikrochips hergestellt, rund 10 % davon in der EU [1]. Mikrochips werden sowohl in alltäglichen Gegenständen als auch in Arbeitsmitteln der Industrie eingesetzt - von der elektrischen Zahnbürste über Fahrzeugassistenten, medizinischen Geräten bis hin zur automatisierten Füllstandregelung eines industriellen Behälters. Darüber hinaus ist kein Ende des digitalen Wandels in Sicht. Laut einer Umfrage der Europäischen Kommission wird eine Verdoppelung der Nachfrage nach Mikrochips bis 2030 prognostiziert [1]. Um die Wettbewerbsfähigkeit und strategische Autonomie Europas in dem Sektor der Halbleitertechnologien und -anwendungen zu stärken, soll das Europäische Chip-Gesetz erlassen werden. Durch dieses Gesetz soll unter anderem die Produktionskapazität für Mikrochips in der EU auf 20 % des Weltmarktes bis 2030 gesteigert, sowie die Innovationsfähigkeit in den Bereichen Entwurf und Herstellung hochmoderner Chips aus- und aufgebaut werden.

Ein für die Baugruppenbestückung (Bauteilassemblierung) von Mikrochips verwendetes Verfahren ist die Niedertemperaturverbindungstechnik (NTV) [2], welche bereits 1989 entwickelt wurde [3]. Mitte der 2000er Jahre rückte dieses Verfahren wieder in den Fokus industrieller sowie akademischer Forschungsarbeiten, gefolgt von zahlreichen Patentanmeldungen [4]. Bei der NTV handelt es sich um ein diffusionsbasiertes Verfahren bei der Leistungsbauelemente, wie beispielsweise Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT), auf dem Substrat befestigt werden [3]. Dazu werden Silberpartikel, eingebunden in einem organischen Lösemittel, in einer dünnen Schicht (20 - 30 μm) auf das Substrat aufgetragen und bei 250 °C getrocknet. Durch den Trockenvorgang sind die Silberpartikel schon vorgesintert und bilden eine weiche, gut haftende poröse Struktur, auf den das zu montierende Leistungsbauelement positioniert wird. Anschließend wird das gesamte Bauteil unter Druck gesintert.

Die bei der NTV verwendeten Silberpartikel sollen aus wirtschaftlichen Gründen durch Kupferpartikel ersetzt werden, welche auf Grund der hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit eine gute Alternative zu Silber darstellen [5]. Im Zuge einer Machbarkeitsanalyse haben Kähler et al. [5] die Umsetzbarkeit der Substitution von Silberpartikel durch oxidfreie Kupferpartikel im NTV demonstriert. Für das Sintern von Kupfer empfehlen auch Schatt et al. [6] ein vorreduziertes Pulver zu verwenden, um beispielsweise die Ausbildung der Wasserstoffkrankheit von Kupfer zu verhindern. Die Reduktion von Kupferpulver als Vorbereitung unter anderem für die NTV wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Das zu untersuchende, oxidierte Kupferpulver soll mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 90 und 200 °C reduziert werden. Jedoch agglomeriert das Pulver während der Reduktion, sodass dieses ohne einen weiteren Aufbereitungsschritt nicht mehr einsatzfähig ist. Die Kenntnis über den Reduktionsprozess und die Ursache der Bildung der Agglomerate ist weitgehend unbekannt.

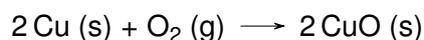
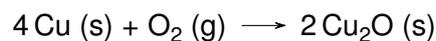
Im Zuge der vorliegenden Arbeit sollen die Oxidations- und Reduktionsmechanismen von Kupfer analysiert und dadurch ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis des Reduktionsprozesses geleistet werden. Des Weiteren sollen mögliche Ursachen für die Agglomeratbildung bei der Reduktion mit Wasserstoff erarbeitet und anhand von Experimenten im Labormaßstab überprüft werden. Die Experimente sollen einen Ausgangspunkt zur Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen für die Reduktion des untersuchten Kupferpulvers bilden.

2 Theoretischer Teil

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Hintergründe der Oxidation und Reduktion behandelt sowie mögliche Ursachen für die Agglomeration beschrieben. Neben Erläuterungen verschiedener chemischer und physikalischer Mechanismen werden auch Berechnungen durchgeführt, um die Gültigkeit der theoretischen Hintergründe bei der Reduktion des zu untersuchenden Kupferpulvers zu überprüfen.

2.1 Oxidation

Im Allgemeinen ist unter der Oxidation eines Metalles die Reaktion mit Sauerstoff unter der Bildung metallischer Oxide zu verstehen. Im Falle von Kupfer entsteht Kupfer(I)oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)oxid (CuO), wie in den untenstehenden Reaktionsgleichungen dargestellt ist.



Je nachdem in welchem Temperaturbereich die Oxidation stattfindet, sind unterschiedliche Mechanismen zu betrachten, welche in den nachfolgenden Kapiteln erläutert werden.

Im Zuge dieser Arbeit wird die Thematik der Oxidationsreaktion ausführlicher beschrieben, als jene der Reduktionsreaktion. Der Grund dafür ist, dass die Oxidationsmechanismen in der Literatur umfassender behandelt werden und daher der Reduktionsmechanismus mit Hilfe der Oxidationsmechanismen erarbeitet wird. Dies ist möglich, da die Reduktion als Umkehr der Oxidation betrachtet werden kann.

2.1.1 Hochtemperaturoxidation

Der Oxidationsmechanismus des Kupfers im Hochtemperaturbereich (900 bis 1050 °C) wird anhand der Wagner-Theorie [7] beschrieben und ist unter den folgenden idealisierten Bedingungen gültig.

- Die Oxidschicht ist eine perfekt anhaftende, kompakte Schicht.
- Die Migration der Elektronen oder Ionen durch die Oxidschicht ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

- An den Metall/Oxid und Oxid/Gas Phasengrenzen etabliert sich ein thermodynamisches Gleichgewicht.
- Die Oxidschicht weist nur geringe Abweichungen der Stöchiometrie auf, sodass die Ionenflüsse unabhängig von deren Position in der Oxidschicht sind.
- In der Oxidschicht stellt sich ein lokales, thermodynamisches Gleichgewicht ein.
- Die Dicke der Oxidschicht ist groß im Vergleich zu jenen Entfernungen, über die Raumladungseffekte wirksam sind.
- Die Löslichkeit von molekularem Sauerstoff im Metall kann vernachlässigt werden.

Unter der Bedingung des Einstellens des thermodynamischen Gleichgewichts an beiden Phasengrenzen, bilden sich sowohl für Kupfer als auch Sauerstoff Aktivitätsgradienten in der Oxidschicht [7]. Bei Oxidations- bzw. p-Leitern (*positiv*), denen beide Kupferoxide angehören, können Kupferionen durch die Oxidschicht migrieren, Sauerstoffionen jedoch nicht, da diese negativ geladen sind [7, 8]. Um den Aktivitätsgradienten auszugleichen, migrieren Kupferionen an die Oxid/Gas Phasengrenze und gehen dort eine Bindung mit dem Sauerstoff ein. Auf Grund der Migration der Ionen entstehen elektrische Felder, welche den Transport der Elektronen zur Oxid/Gas Phasengrenze bewirken [7]. Abbildung 2.1 veranschaulicht die Bewegung der Elektronen und Kupferionen. Die relative Migrationsgeschwindigkeit der Ionen und Elektronen ist damit ausbalanciert und es entsteht kein Nettoladungstransfer in der Oxidschicht [7].

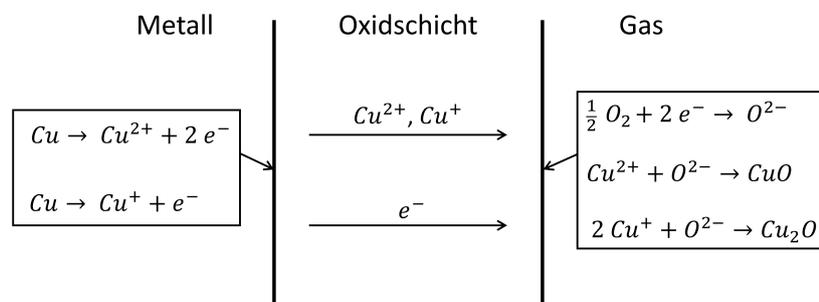
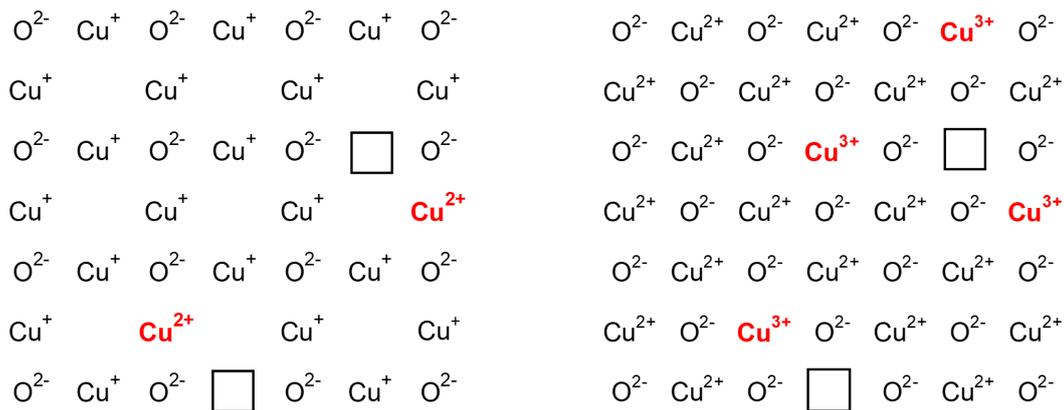


Abbildung 2.1: Darstellung des Mechanismus der Oxidation von Kupfer als p-Leiter. Die senkrechten Linien symbolisieren die Metall/Oxid und Oxid/Gas Phasengrenzen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Darstellung des Modells der diffusionskontrollierten Oxidation von Neil Birks [7] erstellt.

Der Grund für die selektive Migration in p-Leitern ist der im Kristallgitter vorhandene Metallmangel (siehe Abbildung 2.2), welcher durch die Bildung des Oxids an der Oxid/Gas Phasengrenze verursacht wird [7]. Die Entstehung des Metallmangels erfolgt in drei Schritten [7]. Während Abbildung 2.1 die Gesamtreaktion zeigt, sind in Abbildung 2.3 die Teilschritte der Oxidation im Detail dargestellt.



a) Cu₂O-Gitter mit Elektronenlöchern (rot) und Kation-Leerstellen (□) in Anlehnung an die Darstellungen des Nickeloxidgitters von Neil Birks [7].

b) CuO-Gitter mit Elektronenlöchern (rot) und Kation-Leerstellen (□) in Anlehnung an die Darstellungen des Nickeloxidgitters von Neil Birks [7].

Abbildung 2.2: Darstellung der Kristallgitter von Cu₂O und CuO.

Zu Beginn adsorbiert Sauerstoff an der Oberfläche des Oxids, welcher anschließend eine chemische Bindung mit einem Kupferion eingeht und dadurch einfach negativ geladen ist. Die negative Ladung des Sauerstoffatoms verursacht im Oxidgitter ein sogenanntes Elektronenloch oder eine Kation-Leerstelle. Ein Elektronenloch ist ein positiver geladenes Kupferion im Vergleich zu den Ionen im fehlerfreien Oxidgitter, welches dem Elektron eine Position mit niedrigem Energielevel zur Verfügung stellt. In Abbildung 2.2 sind Beispiele für Elektronenlöcher rot markiert. Das chemisorbierte Sauerstoffion nimmt ein weiteres Elektron auf, um vollständig ionisiert (O²⁻) zu sein und verursacht somit ein zweites Elektronenloch. Ein Kupferion migriert an die Phasengrenzfläche und bildet mit dem Sauerstoff ein Oxidmolekül. Daraus resultiert eine Kation-Leerstelle im Kristallgitter.

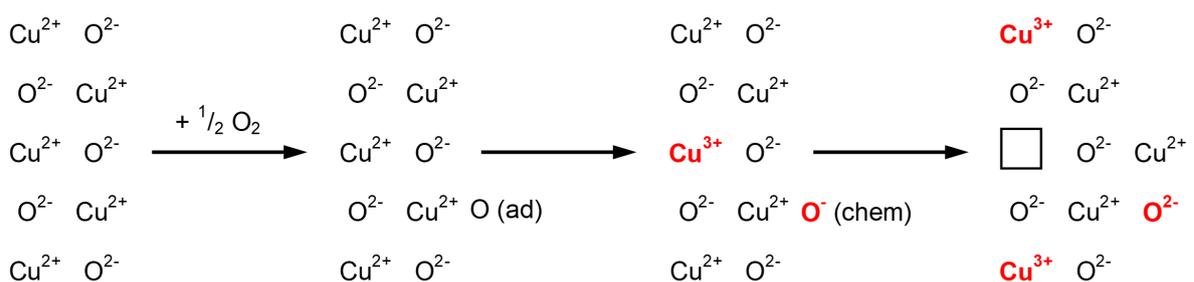


Abbildung 2.3: Darstellung der Entstehung eines neuen Oxidmoleküls an der Oxid/Gas Phasengrenze unter Bildung von Defektelektronen und einer Kation-Leerstelle (□) am Beispiel des CuO Kristallgitters in Anlehnung an die Darstellungen von Neil Birks [7] (dort gezeigt am Beispiel des Nickeloxidgitters).

Im Hochtemperaturbereich ist die Art des gebildeten Kupferoxids (Cu₂O oder CuO) vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Sofern der Sauerstoffpartialdruck kleiner ist, als der Dis-

soziationsdruck von CuO, besteht die Oxidschicht ausschließlich aus Cu₂O [9]. Die Cu₂O-Oxidschicht ist in diesem Fall kompakt und haftet gut an der Metalloberfläche und erfüllt somit eine Bedingung für die Gültigkeit der Wagner-Theorie [9]. Des Weiteren steigt die Konzentration der Kation-Leerstellen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck und damit auch die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion, da mehr metallische Kupferionen vom Sauerstoff gebunden werden [9].

Ist der Dissoziationsdruck von CuO kleiner als der Sauerstoffpartialdruck, so entsteht bei der Oxidation überwiegend Cu₂O, gefolgt von der Bildung einer dünnen Schicht CuO [9]. Diese CuO-Schicht entspricht rund 1 % der gesamten Oxidschicht [9]. Sobald CuO die Cu₂O Schicht zur Gänze bedeckt, ist die Oxidationsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck [9].

Um die Hochtemperaturtheorie anhand eines Beispiels zu demonstrieren, wird die Oxidation von Kupfer bei 1000 °C und 7 ppm Sauerstoffgehalt betrachtet. Der Dissoziationsdruck von CuO hat bei gegebener Temperatur einen Wert von $1,33 \cdot 10^{-7}$ bar [10]. Der gegebene Sauerstoffgehalt entspricht bei 1 bar Gesamtdruck einem Sauerstoffpartialdruck von $7 \cdot 10^{-6}$ bar. Somit ist der Sauerstoffpartialdruck größer als der Dissoziationsdruck von CuO und es wird sowohl Cu₂O als auch CuO gebildet.

2.1.2 Oxidation bei niedrigen und mittleren Temperaturen

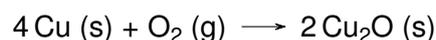
Im Vergleich zur Hochtemperaturoxidation ist die Oxidation von Kupfer bei mittleren und niedrigen Temperaturen (< 200 °C) nicht alleine von der Diffusion der Ionen und Elektronen durch die Oxidschicht abhängig. Denn bei alleiniger Diffusion auf Grund von Konzentrationsgradienten und Unterschreiten einer gewissen Temperatur werden Sattelsprünge von Kupferionen in Kation-Leerstellen an der Metall/Oxid Phasengrenze unwahrscheinlich [11]. Die treibende Kraft der Oxidation ist daher ein Gleichgewicht, das sich an der Oxid/Gas Phasengrenze individuell für Elektronen und Ionen einstellt und durch die unterschiedliche Elektronenaffinität des Oxids und des Sauerstoffs verursacht wird [11]. Daraus resultieren unterschiedliche Konzentrationen der Ionen- und Elektronenfehlordnungsstellen an der Oxid/Gas Phasengrenze, was mit einer Raumladungsdichte vergleichbar ist. Diese Raumladungen verursachen hohe Feldstärken, die der Kristall auszugleichen versucht, indem sich die Fehlordnungsstellen ins Kristallinnere über eine Randschicht (100 Å) hinaus ausbreiten [11]. Während das Ausgleichen der Fehlordnungsstellen in der Randschicht rasch erfolgt, dauert das Einstellen der Fehlordnungsgleichgewichte im Inneren des Kristalls bei mittleren Temperaturen (100 bis 200 °C) Wochen bis Monate [11]. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass allein für den Ausgleich in der Randschicht bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) Stunden und Tage benötigt werden [11]. Im Vergleich dazu nimmt bei hohen Temperaturen (900 bis 1050 °C) der Ausgleich der Fehlordnungsstellen über die Randschicht hinaus nur ein bis zwei Stunden in Anspruch [11]. Der Grund für dieses Verhalten ist die bei niedriger Temperatur vorhandene

geringe kinetische Energie. Bei hohen Temperaturen hingegen ist von einer homogenen Verteilung der Fehlortungsstellen auszugehen.

Bei sehr kleinen Schichtdicken können Kupferionen unter dem Einfluss der hohen Feldstärke der Raumladungen schneller durch die Randschicht transportiert werden als Elektronen, welche sich durch den Tunneleffekt bewegen [11]. Hierbei wird nicht die Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Elektronen betrachtet, sondern die in Flächen- und Zeiteinheit durch die Oberfläche tretenden Elektronen. Die Größe dieser Schichtdicke ist experimentell zu bestimmen [11]. Beispielsweise ist bei Nickel die Nachlieferung der Elektronen an die Oxid/Gas Phasengrenze bei einer Schichtdicke von 25 Å der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidationsreaktion [11].

Der langsame Transport der Elektronen verursacht einen Elektronenmangel an der Oxid/Gas Phasengrenze, wodurch das Chemisorptionsgleichgewicht für den Sauerstoff nicht erreicht wird [11]. Dies führt dazu, dass das chemische Potenzial für die CuO-Bildung nicht erreicht wird. Da die Kupferionen im Überschuss an der Phasengrenze vorliegen, wird die Bildung von Cu₂O bevorzugt, trotz hohem Sauerstoffpartialdruck. CuO wird erst bei größeren Oxidschichtdicken gebildet [11]. Sind die elektrostatischen Felder in der Randschicht gemeinsam mit der thermischen Energie zu gering, um einen nennenswerten Transport von Ionen in der Randschicht zu bewirken, endet das Wachstum der Oxidschicht [11].

Oxidiert Kupfer unter Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur und Luft) darf der Einfluss der Luftfeuchtigkeit nicht vernachlässigt werden. In diesem Fall erfolgt die Oxidation in drei Teilschritten [12]. Als Erstes bildet sich eine Cu₂O-Schicht nach dem oben beschriebenen Mechanismus:

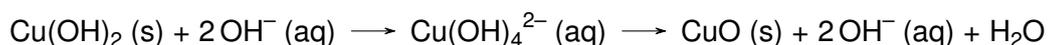


Laut Platzman et al. [12] wächst die Cu₂O-Schicht bereits nach einer Stunde Reaktionszeit auf 2,5 nm an und erreicht nach 66 Tagen einen maximalen Wert von 5,2 nm.

Der zweite Teilschritt ist die Bildung eines metastabilen Kupferhydroxids (Cu(OH)₂) nach der Gleichung [12]:



Die Oxidoberfläche ist auf Grund der Luftfeuchte mit Wasser benetzt, wodurch die Reaktion des Oxids mit der Hydroxylgruppe ermöglicht wird. Die Bildung von Cu(OH)₂ ist somit von der Luftfeuchtigkeit und der damit verbundenen Konzentration der Hydroxylgruppe an der Oxidoberfläche abhängig. Da Cu(OH)₂ nicht stabil ist, wird dieses zu CuO umgewandelt, wie in der nachfolgenden Reaktionsgleichung dargestellt ist [12].



Bereits nach 24 h beginnt die CuO-Schicht zu wachsen und erreicht nach rund 112 Tagen einen maximalen Wert von 0,9 nm [12]. Nach 122 Tagen ist die gesamte Oxidschicht rund 6,0 nm dick und besteht überwiegend aus Cu₂O, wie Platzman et al. [12] aufzeigen.

2.1.3 Berechnung des Temperaturanstiegs bei der Oxidation

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Partikelgröße und Oxidschichtdicke auf den Temperaturanstieg des Partikels infolge der exothermen Oxidationsreaktion analysiert werden. Betrachtet wird ein Korngrößenbereich nahe dem Feinanteil des zu untersuchenden Kupferpulvers (20 nm bis 2 μ m) und Oxidschichtdicken von 1 bis 5 nm, welche an die vorangegangenen Überlegungen angelehnt werden. Der Temperaturanstieg wird beispielhaft für ein kugelförmiges Kupferpartikel mit dem Durchmesser $d_P = 20 \text{ nm}$ und einer Oxidschichtdicke von $s = 2 \text{ nm}$, welche bei Standardbedingungen (25 °C und 1 bar) gebildet wird, ermittelt. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass die Reaktionsenthalpie der Oxidation, während der Bildung der angenommenen Oxidschichtdicke, vollständig in die Erwärmung des Partikels einfließt und darüber hinaus keine Wärmeverluste berücksichtigt werden. Des Weiteren wird der CuO-Anteil in der Oxidschicht vernachlässigt, da, wie bereits beschrieben, die Oxidschicht überwiegend aus Cu_2O besteht. Die Berechnung soll zeigen, ob die Oxidation im berechneten Beispielfall im Hochtemperatur- oder im mittleren bis niedrigen Temperaturbereich stattfindet.

Die molare Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ der exothermen Oxidationsreaktion von Kupfer entspricht jener Wärme, die auf das Partikel übertragen wird und ist gleich der Enthalpie für die Erwärmung des Partikels (h für „heating“), wie in Gleichung 2.1 beschrieben. Die entstehende Wärme wird sowohl auf die gebildete Oxidschicht s , als auch auf das Innere des Partikels (Cu) übertragen.

$$\Delta_f H_{\text{Cu}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{Cu}_2\text{O},h} + \Delta H_{\text{Cu},h} \quad (2.1)$$

Bei konstantem Druck ist die Enthalpie gleich dem Produkt der molaren Wärmekapazitäten c_p , der Stoffmenge n und der Temperaturdifferenz ΔT , wie in Gleichung 2.2 gezeigt wird [13].

$$\Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2.2)$$

Wird Gleichung 2.2 für die Stoffe Cu_2O und Cu adaptiert und in die Gleichung 2.1 eingesetzt, resultiert folgendes:

$$\Delta_f H_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot n_{\text{Cu}_2\text{O},\text{gebildet}} = (n_{\text{Cu}_2\text{O},\text{gebildet}} \cdot c_{p,\text{Cu}_2\text{O}} + n_{\text{Cu}} \cdot c_{p,\text{Cu}}) \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

Die für die Berechnung benötigten thermodynamischen Daten sowie die Dichte für Kupfer ρ_{Cu} bei Standardbedingungen werden aus [13] entnommen. Die Dichte von Cu_2O stammt von der GESTIS Stoffdatenbank [14]. Zusätzlich sind die verwendeten Daten im Anhang in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Die Stoffmenge n für das gebildete Cu_2O und Cu wird anhand der Gleichung 2.4 und des Volumens V des kugelförmig angenommenen Partikels (siehe Gleichung 2.5) berechnet, wobei MM die molare Masse des jeweiligen Stoffes darstellt.

$$n = \frac{\rho \cdot V}{MM} \quad (2.4)$$

$$V = d_P^3 \cdot \frac{\pi}{6} \quad (2.5)$$

$$V_{Cu_2O} = \left[(d_P)^3 - (d_P - 2 \cdot s)^3 \right] \cdot \frac{\pi}{6} = 2044,13 \text{ nm}^3$$

$$n_{Cu_2O, gebildet} = \frac{\rho_{Cu_2O} \cdot V_{Cu_2O}}{MM_{Cu_2O}} = 8,57 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$$

$$V_{Cu} = (d_P - 2 \cdot s)^3 \cdot \frac{\pi}{6} = 2144,66 \text{ nm}^3$$

$$n_{Cu} = \frac{\rho_{Cu} \cdot V_{Cu}}{MM_{Cu}} = 3,02 \cdot 10^{-19} \text{ mol}$$

Die berechneten n werden in Gleichung 2.3 eingesetzt, die Gleichung auf ΔT umgeformt und ΔT berechnet.

$$\Delta T = \frac{\Delta_f H_{Cu_2O} \cdot n_{Cu_2O, gebildet}}{n_{Cu_2O, gebildet} \cdot c_{p, Cu_2O} + n_{Cu} \cdot c_{p, Cu}} \quad (2.6)$$

$$\Delta T = 1125,77 \text{ K}$$

ΔT ist die Differenz zwischen der Temperatur des Partikels zu Beginn und am Ende der Oxidationsreaktion. Mit einer Starttemperatur T_A von 25 °C bzw. 298,15 K wird die Temperatur des Partikels am Ende der Reaktion T_E wie folgt berechnet.

$$\Delta T = T_E - T_A \quad (2.7)$$

$$T_E = 1423,92 \text{ K} \hat{=} 1150,77 \text{ °C}$$

Diese Berechnung wurde mit s von 1 nm bis 5 nm und d_P von 1 nm bis 2000 nm durchgeführt und in Abbildung 2.4 dargestellt.

Durch die Berechnung wird deutlich, dass die Temperatur der Partikel < 60 nm Durchmesser und mit Oxidschichtdicken < 5 nm über 900 °C ansteigt. Somit erfolgt die Bildung des Kupferoxids unter den betrachteten Bedingungen nach dem Mechanismus der Hochtemperaturoxidation, selbst wenn die Oxidation bei Raumtemperatur startet.

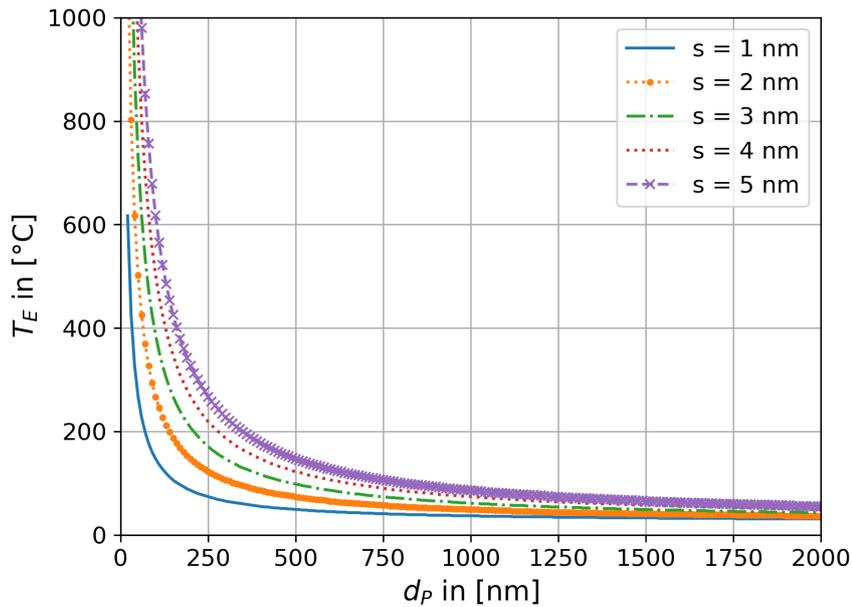


Abbildung 2.4: Darstellung der berechneten Temperatur T_E von Kupferpartikeln unterschiedlicher Größe ($d_P \leq 2 \mu m$) am Ende der Oxidation infolge der Ausbildung von Oxidschichtdicken s , ausgehend von Raumtemperaturbedingungen ($T_A = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) am Beginn der Oxidation.

2.2 Reduktion

Die Reduktion ist die Umkehrreaktion der Oxidation, bei der das Kupferoxid mit dem Reduktionsmittel (H_2) zu metallischem Kupfer reagiert. Abbildung 2.5 zeigt die Reaktionsgleichungen, welche an den jeweiligen Phasengrenzen stattfinden, sowie den Transport der Kupferionen und Elektronen durch die Oxidschicht. Diese wurden in Anlehnung an die Theorie der Hochtemperaturoxidation aufgestellt.

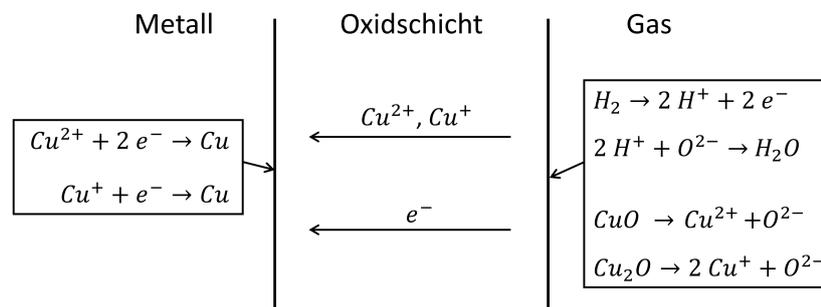
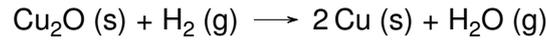


Abbildung 2.5: Darstellung des Mechanismus der Reduktion von Kupfer. Die senkrechten Linien symbolisieren die Metall/Oxid und Oxid/Gas Phasengrenzen.

Aus den Teilreaktionen in Abbildung 2.5 werden die Reaktionsgleichungen der Reduktion für beide Kupferoxide wie folgt abgeleitet:



Die Eignung von H_2 als Reduktionsmittel für Cu_2O wird aus dem sogenannten Richardson-Ellingham Diagramm abgelesen. In dem in Abbildung 2.6 abgebildeten Richardson-Ellingham Diagramm liegt die rot markierte Linie des Kupfers ($4 \text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O}$) oberhalb der ebenfalls rot markierten Linie des Wasserstoffs ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$). Das bedeutet, dass Wasserstoff im Vergleich zu Kupfer eine höhere Affinität zu Sauerstoff hat und daher das Kupferoxid durch Wasserstoff reduziert werden kann.

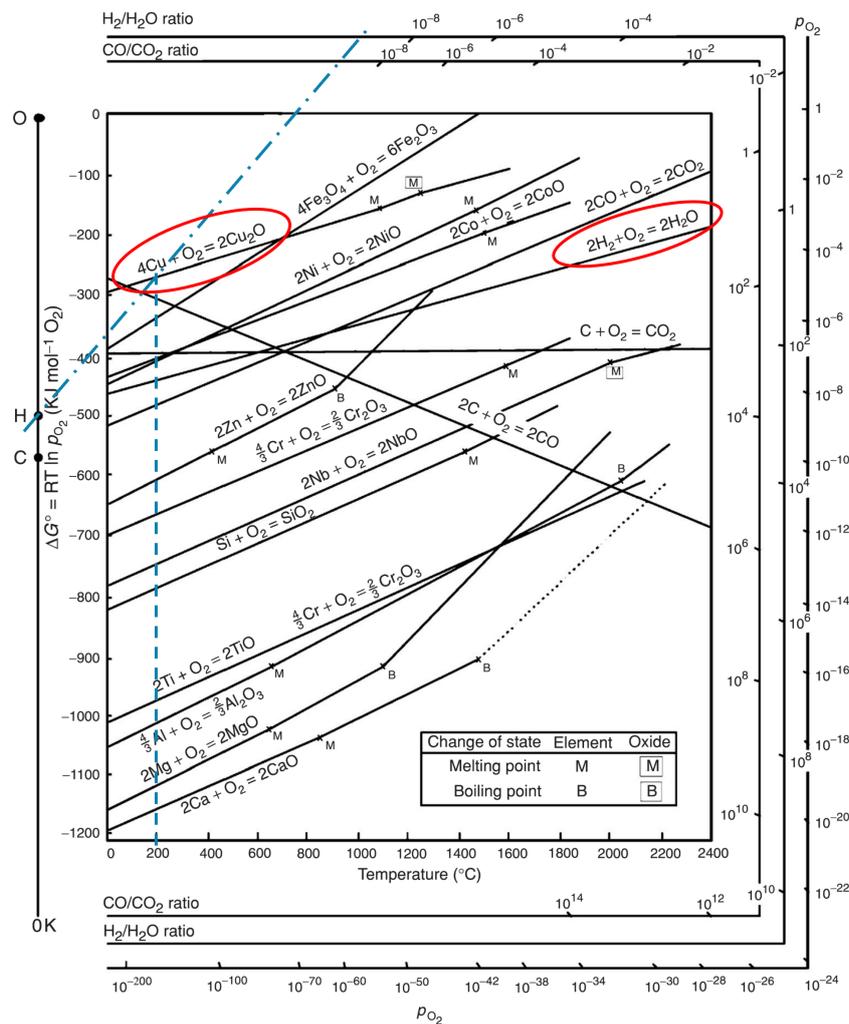


Abbildung 2.6: Darstellung des Richardson-Ellingham Diagramms nach Neil Birks [7]. Die gestrichelte und gestrichelte Linie zeigen die Ermittlung des mindestens notwendigen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses für die Reduktion von Cu_2O , dieses beträgt bei 200°C als molares Verhältnis $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 10^{-9}$. Die Linien der beiden Reaktanten sind rot markiert.

Das für die Reduktion benötigte H_2/H_2O -Verhältnis wird ebenfalls aus Abbildung 2.6 abgelesen. Dazu wird bei einer beispielhaft gewählten Reaktionstemperatur eine senkrechte (strichlierte) Linie nach oben bis zur Linie des Kupfers gezeichnet, wie in Abbildung 2.6 beispielhaft dargestellt. Der Schnittpunkt wird mit dem Nullpunkt des Wasserstoffs auf der linken Seite des Diagramms verbunden und verlängert, bis die verlängerte (strichpunktierete) Linie die Skala des H_2/H_2O -Verhältnisses schneidet. Die Reduktion von Cu_2O bei 200 °C ist bereits bei einem geringen H_2/H_2O -Verhältnis von rund 10^{-9} möglich.

2.3 Ursachen der Agglomerationen

Da der Grund für die Agglomeratbildung von Kupferpulver bei der Reduktion mit H_2 bei mittleren Temperaturen unbekannt ist, wird im Folgenden auf die theoretischen Grundlagen mehrerer möglicher Ursachen eingegangen. Diese bilden die Basis für die Laborversuche, anhand welcher die tatsächliche Ursache ermittelt werden soll.

2.3.1 Reduktionsmittel

Die Wahl des Reduktionsmittels könnte sich auf Grund der entstehenden Reaktionsprodukte auf die Agglomeratbildung auswirken. Wird H_2 als Reduktionsmittel verwendet, könnte sich Wasser zwischen den Kupferpartikeln bilden und frei bewegliche Flüssigkeitsbrücken entstehen. Damit würde das Schüttgutverhalten des Kupferpulvers beeinflusst werden. Das Anhaften des Wassers wird durch den Kapillardruck im Inneren der Flüssigkeitsbrücke und durch die Randkraft, welche sich auf Grund der Oberflächenspannung ausbildet, verursacht [15]. Im Falle eines kapillaren Unterdrucks werden die Pulverpartikel zueinander gezogen.

Der Einfluss des gebildeten Wassers auf die Agglomeratbildung wird durch die Verwendung von Kohlenmonoxid (CO) als alternatives Reduktionsmittel ausgeschlossen, denn die Entstehung des gasförmigen Kohlendioxids (CO_2) verhindert das Ausbilden von Flüssigkeitsbrücken. Die Eignung von CO als Reduktionsmittel für Kupfer wird aus dem Richardson-Ellingham Diagramm abgelesen, wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben. Im Vergleich zur Ermittlung des H_2/H_2O -Verhältnisses wird beim Ablesen des CO/CO_2 -Verhältnisses mit dem Nullpunkt des Kohlenstoffs anstatt mit dem des Wasserstoffs verbunden, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Für die Reduktion von Cu_2O bei 200 °C ist ein CO/CO_2 -Verhältnis von mindestens 10^{-10} erforderlich.

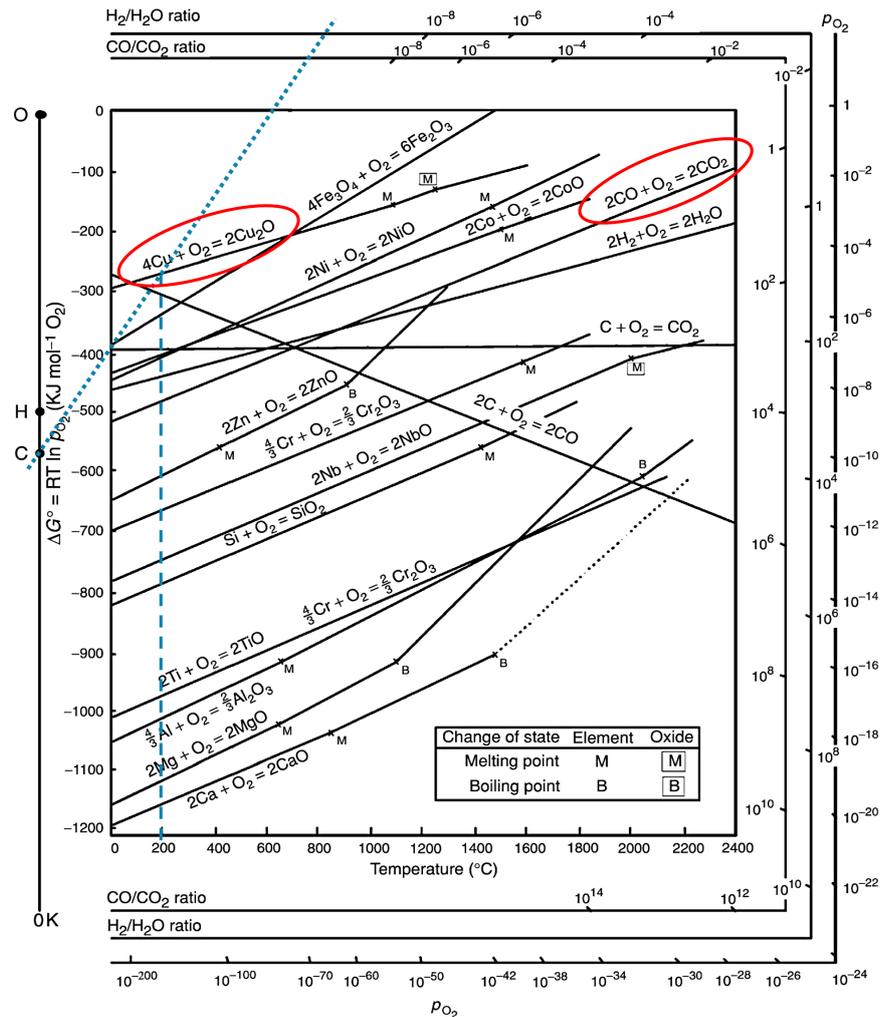


Abbildung 2.7: Darstellung des Richardson-Ellingham Diagramms nach Neil Birks [7]. Die strichlierte und punktierte Linie zeigen die Ermittlung des mindestens notwendigen CO/CO_2 -Verhältnisses für die Reduktion von Cu_2O , dieses beträgt bei 200°C als molares Verhältnis $\text{CO}/\text{CO}_2 = 10^{-10}$. Die Linien der beiden Reaktanten sind rot markiert.

2.3.2 Ladungsungleichgewicht

Im idealen Fall bildet sich bei der Oxidation des Kupferpartikels eine homogene Oxidschicht mit einer konstanten Schichtdicke aus. Unter realen Bedingungen ist die Oxidschichtdicke jedoch nicht konstant [16]. Bei einer gleichmäßigen Reduktion ist die Oberfläche des Partikels an jenen Stellen mit geringerer Oxidschichtdicke schneller vom Kupferoxid befreit. Dadurch entsteht eine partiell reduzierte Oberfläche des Partikels, wie in Abbildung 2.8 veranschaulicht wird.

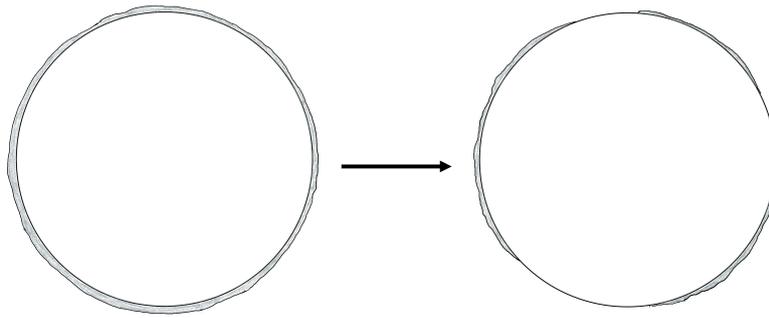


Abbildung 2.8: Skizze eines oxidierten Partikels (links) und eines Partikels mit partieller Reduktion der Oxidschicht zu elementarem Kupfer (rechts).

Wie bereits im Kapitel 2.1 und 2.2 beschrieben, diffundieren bei der Oxidation und Reduktion von Kupfer sowohl Kupferionen als auch Elektronen durch die Oxidschicht. Die ablaufenden Reaktionen und die Bewegung der Ionen und Elektronen bei der Reduktion von Kupferoxid am partiell reduzierten Partikel ist in der Abbildung 2.9 skizziert.

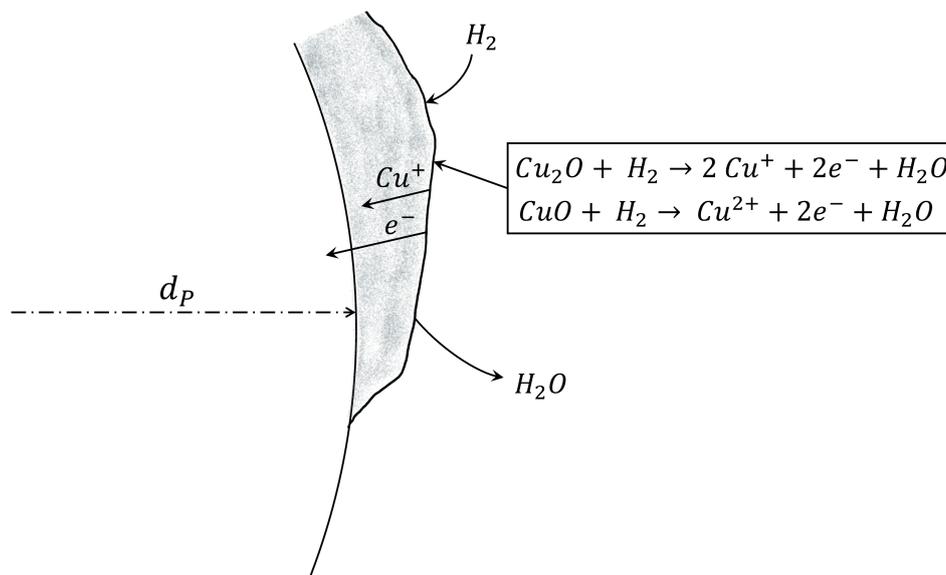


Abbildung 2.9: Skizzierung des Reaktionsmechanismus der Reduktion von Kupferoxid am partiell reduzierten Partikel.

Im Allgemeinen ist bekannt, dass der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur größer und damit auch die Geschwindigkeit der Diffusion erhöht wird [17]. Da die Reduktion des Kupferpulvers bei mittleren Temperaturen (90 bis 200 °C) abläuft, ist die Diffusion von Kupferionen langsamer als der Transport von Elektronen durch die Oxidschicht, da letztere sich über das sogenannte Elektronenhopping fortbewegen. Folgend entsteht ein kurzfristiger Elektronenüberschusses im Metall, welcher sich durch die hohe Leitfähigkeit von Kupfer und der abstoßenden Kraft der gleichwertigen Ladungen an der Oberfläche des Partikels anordnet. Währenddessen herrscht in der Oxidschicht ein Kationenüberschuss. Somit ist die Partikel-

oberfläche in Gebieten mit elementar vorliegendem Kupfer negativ und die Oxidschicht positiv geladen, wie in Abbildung 2.10 veranschaulicht ist.

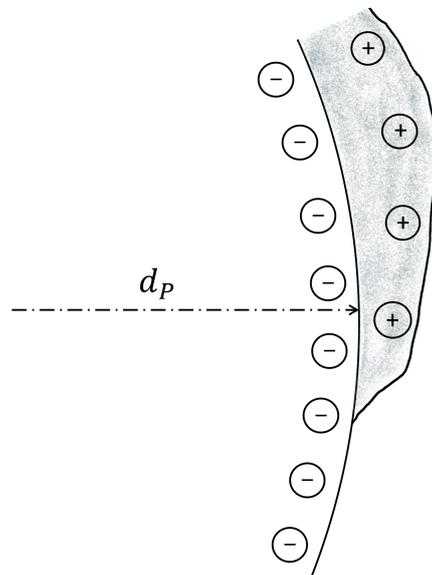


Abbildung 2.10: Skizzierung der durch die Reduktion entstehenden Ladungen am partiell reduzierten Partikel.

Auf Grund des Ladungsungleichgewichtes an der Metall/Oxid Phasengrenze gleicht das Partikel einem Dipol. Liegen mehrere partiell reduzierte Partikel in der Schüttung nebeneinander, so ziehen sich die Partikel gegenseitig an, wie in Abbildung 2.11 skizziert ist. Dies könnte die Agglomeration des Kupferpulvers bei der Reduktion mit H_2 verursachen.

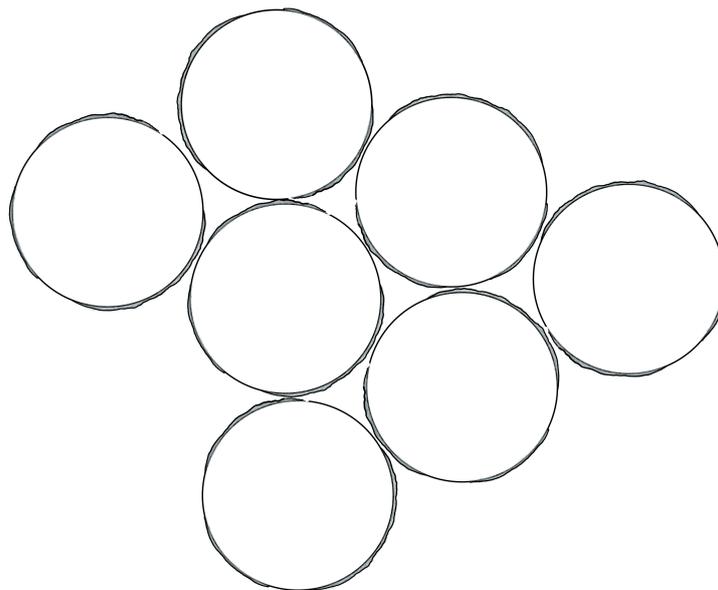


Abbildung 2.11: Skizzierung von agglomerierten, partiell reduzierten Kupferpartikeln.

2.3.3 Reibungselektrizität

Bei engem Kontakt durch Reibung zweier ungeladener und unterschiedlicher Materialien gehen Elektronen von einem Material zum anderen über [18]. Das Material mit der höheren effektiven Bindungsenergie der Elektronen nimmt die Elektronen auf und ist nach einer Trennung der beiden Materialien negativ geladen. Durch den Ladungstransport entsteht sogenannte Reibungselektrizität.

Durch Reibungselektrizität entstehen weitere Ladungen, welche das bei der Reduktion entstehende Ladungsungleichgewicht der partiell reduzierten Partikel (in Kapitel 2.3.2 beschrieben) verstärken könnten. Auf Grund der addierten Ladungen in der Schüttung werden die elektrischen Felder größer und somit auch die Anziehungskraft auf die entgegengesetzte Ladung. Somit könnte die positiv geladene Oxidschicht stärker von dem negativ geladenen Partikelinneren angezogen und die Agglomeratbildung intensiviert werden. Das Entstehen lang andauernder Aufladungen durch Reibungselektrizität ist allerdings auf Grund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers unwahrscheinlich. Als guter elektrischer Leiter wird Kupfer die Elektronen an andere Materialien abgeben.

2.3.4 Niedertemperatursintern

In der Pulvermetallurgie ist unter *Sintern* ein Verfahren zu verstehen, welches die lose Pulverschüttung in einen stabileren, dichteren Zustand überführt und gegebenenfalls die Zusammensetzung gezielt verändert [6]. Der Sinterprozess wird durch die Differenz der freien Energie des Anfangs- und Endzustands angetrieben. Der Ausgleich der freien Energien erfolgt bei einphasigen (homogenen) Systemen über die Reduzierung innerer und äußerer Oberflächen (z.B. die Wände eingeschlossener oder von außen zugänglicher Poren) sowie den Abbau von Strukturdefekten [6]. Des Weiteren sind mehrphasige (heterogene) Systeme bestrebt den vorherrschenden Ungleichgewichtszustand anhand der Homogenisierung löslicher Komponenten im Zuge des Sinterns aufzuheben [6].

Der Sintervorgang unter realen Bedingungen entspricht einer Vielzahl von Teilprozessen und ist somit abhängig von zahlreichen Einflussfaktoren, wie beispielsweise der Temperatur und der Zeit [6]. Die Sintertemperatur liegt bei homogenen Pulvern zwischen $\frac{2}{3}$ und $\frac{4}{5}$ der Schmelztemperatur bzw. bei heterogenen Systemen nahe der Schmelztemperatur jener Phase mit dem niedrigsten Schmelzpunkt [6]. Demnach liegt die Sintertemperatur von Kupfer und seinen niedrigschmelzenden Legierungen bei rund 600 bis 1000 °C.

Auch die Korngröße des Pulvers spielt eine entscheidende Rolle beim Sintervorgang. Eine kleine Korngröße führt auf Grund größerer Berührungsflächen schneller zur Homogenisierung löslicher Komponenten durch Diffusion [17]. Eine Verdoppelung des Korndurchmessers

führt zur Vervierfachung der Sinterzeit, da die Quadratwurzel der Zeit in die Diffusionsgleichung eingeht [17].

Zudem können kleine Korngrößen und große spezifischen Oberflächen den Sintervorgang begünstigen [6]. Beispielsweise sinkt die Sinter Temperatur mit sinkender Korngröße. Kupferpartikel im Nanometerbereich und kleinem Mikrometerbereich ($< 10 \mu\text{m}$) sintern somit bereits bei 150 bis 300 °C [19–21]. Da das Pulver deutlich unterhalb der Schmelztemperatur sintert, wird dieser Prozess als Niedertemperatursintern bezeichnet. Der Reduktionsprozess des zu untersuchenden Kupferpulvers findet in diesem Temperaturbereich (90 bis 200 °C) statt, wodurch ein Niedertemperatursintern eintreten und die Agglomerationen verursachen könnte.

Ob die durch die exotherme Reduktion frei werdende Energie ausreicht, um ein Niedertemperatursintern herbeizuführen, soll anhand der nachfolgenden Berechnung abgeschätzt werden. Dazu wird die Reaktionsenthalpie der Reduktion $\Delta_R h_{Red}$ eines oxidierten Mikropartikels (Sauterdurchmesser $SMD = 20 \mu\text{m}$) und die benötigte Enthalpie zum Aufschmelzen $\Delta_R h_M$ eines Nanopartikels (Durchmesser $d_P = 50 \text{ nm}$) bei einer Temperatur von 200 °C gegenübergestellt. Zudem wird angenommen, dass sich das Nanopartikel wie ein Satellit auf dem Mikropartikel befindet, wie in Abbildung 2.12 veranschaulicht wird. Des Weiteren erfolgt die Annahme, dass beide Partikel kugelförmig sind, sowie die gesamte Reduktionsenthalpie in den Aufschmelzvorgang des Nanopartikels fließt. In der Berechnung werden daher keine Wärmeverluste berücksichtigt. Außerdem wird der Anteil des CuO in der Oxidschicht vernachlässigt, da diese hauptsächlich aus Cu_2O besteht, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben. Die für die Berechnung verwendeten Daten sind Tabelle 7.2 im Anhang zusätzlich aufgelistet.

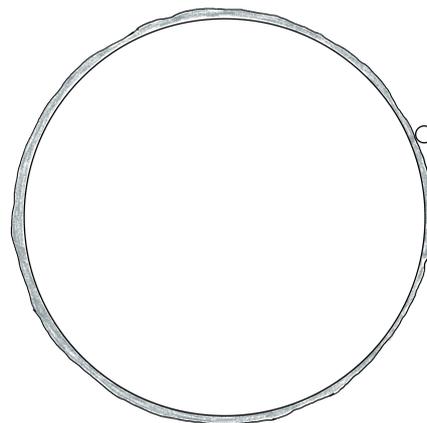


Abbildung 2.12: Skizze der Position des Nanopartikels (50 nm) für die Berechnungen der Reaktionsenthalpie der Reduktion $\Delta_R h_{Red}$ eines Mikropartikels (20 μm) und die benötigte Enthalpie zum Aufschmelzen $\Delta_R h_M$ des Nanopartikels.

Um die Reaktionsenthalpie der Reduktion berechnen zu können, muss zunächst die Oxidschichtdicke s des Mikropartikels bestimmt werden. Diese wird über das Volumen der Oxid-

schicht V_{Cu_2O} und die spezifische, massenbezogene Oberfläche S_M ermittelt, wie in Gleichung 2.8 dargestellt. m_{ges} ist die Masse des gesamten oxidierten Mikropartikels.

$$V_{Cu_2O} = m_{Cu_2O} \cdot \frac{1}{\rho_{Cu_2O}} = S_M \cdot m_{ges} \cdot s \quad (2.8)$$

S_M wird anhand der spezifischen, volumenbezogenen Oberfläche S_V und der Dichte des Mikropartikels berechnet. S_V wiederum wird mit Hilfe des SMD bestimmt, wie in Gleichung 2.9 zu sehen ist. Der Anteil der Oxidschicht am gesamten Mikropartikel ist verschwindend gering, weshalb diese bei der Berechnung von S_M vernachlässigt wird und die Dichte von Kupfer ρ_{Cu} in Gleichung 2.9 eingesetzt wird. Somit wird folgender Wert für S_M berechnet.

$$S_M = S_V \cdot \frac{1}{\rho_{Cu}} = \frac{6}{SMD} \cdot \frac{1}{\rho_{Cu}} \quad (2.9)$$

$$S_M = 33,48 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$$

m_{ges} wird anhand des Volumens des gesamten Mikropartikels V_{ges} und der Dichte des Mikropartikels bestimmt, wobei bei letzterem die Oxidschicht wiederum nicht berücksichtigt wird.

$$m_{ges} = V_{ges} \cdot \rho_{Cu} \quad (2.10)$$

$$V_{ges} = SMD^3 \cdot \frac{\pi}{6} \quad (2.11)$$

Folgender Wert wird für V_{ges} und m_{ges} nach Gleichung 2.10 und 2.11 berechnet.

$$V_{ges} = 4,19 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3$$

$$m_{ges} = 3,75 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$$

Anhand m_{ges} und des Massenanteils des Oxids am gesamten Mikropartikel w_{Cu_2O} erfolgt die Bestimmung der Masse der Oxidschicht m_{Cu_2O} .

$$m_{Cu_2O} = w_{Cu_2O} \cdot m_{ges} \quad (2.12)$$

Mithilfe des gemessenen Sauerstoffgehalts im Pulver (500 ppm) wird die Stoffmenge des Sauerstoffs $n_{O_2, \text{ gemessen}}$ ermittelt. Über das Molverhältnis von Kupfer zu Sauerstoff im Cu_2O Molekül, wird $n_{Cu_2O, \text{ gemessen}}$ bestimmt und auf w_{Cu_2O} umgerechnet.

500 ppm = 0,05 Gew % = 0,0005 kg O₂/kg gesamt

Für 1 g Probe gilt:

$$n_{O_2, \text{ gemessen}} = 0,0005 \text{ g} \cdot \frac{1}{MM_{O_2}}$$

$$n_{O_2, \text{ gemessen}} = 1,5625 \cdot 10^{-5} \text{ mol } O_2$$

$$n_{Cu_2O, \text{ gemessen}} = 2 \cdot n_{O_2, \text{ gemessen}} = 3,1250 \cdot 10^{-5} \text{ mol } Cu_2O$$

$$m_{Cu_2O, \text{ gemessen}} = n_{Cu_2O, \text{ gemessen}} \cdot MM_{Cu_2O}$$

$$m_{Cu_2O, \text{ gemessen}} = 0,00447 \text{ g } Cu_2O$$

$$w_{Cu_2O} = \frac{0,00447 \text{ g } Cu_2O}{1 \text{ g gesamt}} = 0,00447$$

Der Gewichtsbruch w_{Cu_2O} entspricht 0,447 Gew.%. Mithilfe der Gleichungen 2.8 und 2.12 werden folgende Werte für m_{Cu_2O} und s berechnet.

$$m_{Cu_2O} = 1,68 \cdot 10^{-13} \text{ kg}$$

$$s = \frac{1}{\rho_{Cu_2O} \cdot S_M} \cdot \frac{m_{Cu_2O}}{m_{ges}}$$

$$s = 22,30 \text{ nm}$$

Die Reduktion von Cu₂O läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab.



Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ wird allgemein über die Summe der Enthalpien H_i multipliziert mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i aller an der Reaktion beteiligten Stoffe berechnet, wie Gleichung 2.13 zeigt.

$$\Delta_R H = \sum H_i \cdot \nu_i \quad (2.13)$$

H_i wird über Gleichung 2.14 ermittelt. Die einzusetzenden Parameter für den jeweiligen Stoff sind Tabelle 2.1 zu entnehmen.

$$H_i(t) = A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - E \cdot \frac{1}{t} + F \quad (2.14)$$

mit $t = T$ in K/1000

Tabelle 2.1: Parameter für die Berechnung der Enthalpien, welche mit Hilfe der Gleichung $H_i(t) = A \cdot t + B \cdot t^2/2 + C \cdot t^3/3 + D \cdot t^4/4 - E \cdot 1/t + F$ mit $t = T$ in $K/1000$ berechnet werden [22].

Parameter	Cu ₂ O	H ₂ (g)	Cu (s)	H ₂ O (g)	Cu (l)
A	59,42033	33,066178	17,72891	30,092	32,8445
B	37,84767	-11,363417	28,0987	6,832514	-0,000084
C	-26,45083	11,432816	-31,25289	6,793435	0,000032
D	11,07609	-2,772874	13,97243	-2,53448	-0,000004
E	-0,54218	-0,158558	0,068611	0,082139	-0,000028
F	-191,7109	-9,980797	-6,056591	-250,881	-1,804901

Die berechneten Enthalpien für die Edukte und Produkte der Reduktionsreaktion sind nachfolgend aufgelistet.

$$H_{Cu_2O}(200\text{ }^\circ C) = -159,01\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_{H_2}(200\text{ }^\circ C) = 5,10\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_{Cu(s)}(200\text{ }^\circ C) = 4,40\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_{H_2O}(200\text{ }^\circ C) = -235,84\text{ kJ mol}^{-1}$$

Für $\Delta_R H_{Red}$ wird nach Gleichung 2.13 folgender Wert ermittelt.

$$\begin{aligned} \Delta_R H_{Red} &= (-1) \cdot H_{Cu_2O}(200\text{ }^\circ C) + (-1) \cdot H_{H_2}(200\text{ }^\circ C) + 2 \cdot H_{Cu(s)}(200\text{ }^\circ C) \\ &\quad + 1 \cdot H_{H_2O}(200\text{ }^\circ C) \end{aligned}$$

$$\Delta_R H_{Red} = -73,13\text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Reduktionsenthalpie des Mikropartikels $\Delta_R h_{Red}$ entspricht der Multiplikation von $\Delta_R H_{Red}$ mit n_{Cu_2O} . Letztere wird über das Volumen der Oxidschicht V_{Cu_2O} wie folgt berechnet.

$$V_{Cu_2O} = \frac{\pi}{6} \cdot \left((SMD)^3 - (SMD - 2 \cdot s)^3 \right)$$

$$V_{Cu_2O} = 2,80 \cdot 10^{-17}\text{ m}^3$$

$$n_{Cu_2O} = \frac{\rho_{Cu_2O} \cdot V_{Cu_2O}}{MM_{Cu_2O}}$$

$$n_{Cu_2O} = 1,17 \cdot 10^{-12}\text{ mol}$$

$$\Delta_R h_{Red} = \Delta_R H_{Red} \cdot n_{Cu_2O}$$

$$\Delta_R h_{Red} = -8,56 \cdot 10^{-8} J$$

Zur Berechnung der molaren Enthalpie für das Aufschmelzen des Nanopartikels $\Delta_R H_M$ werden die Enthalpien für die Erwärmung ($H_{Cu(s)}(1084,8^\circ C)$ und $H_{Cu(s)}(200^\circ C)$) auf die Schmelztemperatur von Kupfer $T_S = 1084,8^\circ C$ [22] und die molare Schmelzenthalpie $\Delta_m H$ berücksichtigt. Dabei wird die Annahme getroffen, dass das Nanopartikel bereits eine Temperatur von $200^\circ C$ besitzt.

$$\Delta_R H_M = H_{Cu(s)}(1084,8^\circ C) - H_{Cu(s)}(200^\circ C) + \Delta_m H \quad (2.15)$$

$\Delta_m H$ wird wie eine Reaktionsenthalpie bei T_S entsprechend Gleichung 2.13 nach untenstehender Reaktionsgleichung ermittelt.



Aus der oben stehenden Reaktionsgleichung wird Gleichung 2.16 abgeleitet.

$$\Delta_m H = H_{Cu(l)}(T_S) - H_{Cu(s)}(T_S) \quad (2.16)$$

Die Bildungsenthalpien der Flüssig- und Festphase des Kupfers bei T_S wird anhand Gleichung 2.14 und den Parametern aus Tabelle 2.1 berechnet. Mit diesen Werten erfolgt die Berechnung von $\Delta_m H$ anhand Gleichung 2.16.

$$\Delta_m H = 42,80 kJ mol^{-1} - 29,67 kJ mol^{-1}$$

$$\Delta_m H = 13,13 kJ mol^{-1}$$

Anhand Gleichung 2.15 wird für $\Delta_R H_M$ folgender Wert ermittelt.

$$\Delta_R H_M = 38,39 kJ mol^{-1}$$

Mit Hilfe des Volumens des Nanopartikels V_{Cu} wird die Stoffmenge n_{Cu} berechnet und damit wiederum die Enthalpie für das Aufschmelzen des Nanopartikels $\Delta_R h_M$.

$$V_{Cu} = \frac{\pi}{6} \cdot (d_P)^3$$

$$V_{Cu} = 6,54 \cdot 10^{-23} m^3$$

$$n_{Cu} = \frac{\rho_{Cu} \cdot V_{Cu}}{MM_{Cu}}$$

$$n_{Cu} = 9,23 \cdot 10^{-18} mol$$

$$\Delta_R h_M = \Delta_R H_M \cdot n_{Cu}$$

$$\Delta_R h_M = 3,54 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

$\Delta_R h_M$ und $\Delta_R h_{Red}$ wird für Temperaturen zwischen 90 und 200 °C unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel) berechnet und in Abbildung 2.13 dargestellt. Die RGT-Regel, auch Van't Hoff'sche Regel, besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 K verdoppelt wird. Somit wird bei gleicher Reaktionsdauer die doppelte Stoffmenge umgesetzt. Wenn bei 200 °C die Stoffmenge n_{Cu_2O} reagiert, so sind es bei 190 °C nur mehr $0,5 \cdot n_{Cu_2O}$, bei 180 °C $0,25 \cdot n_{Cu_2O}$ etc.

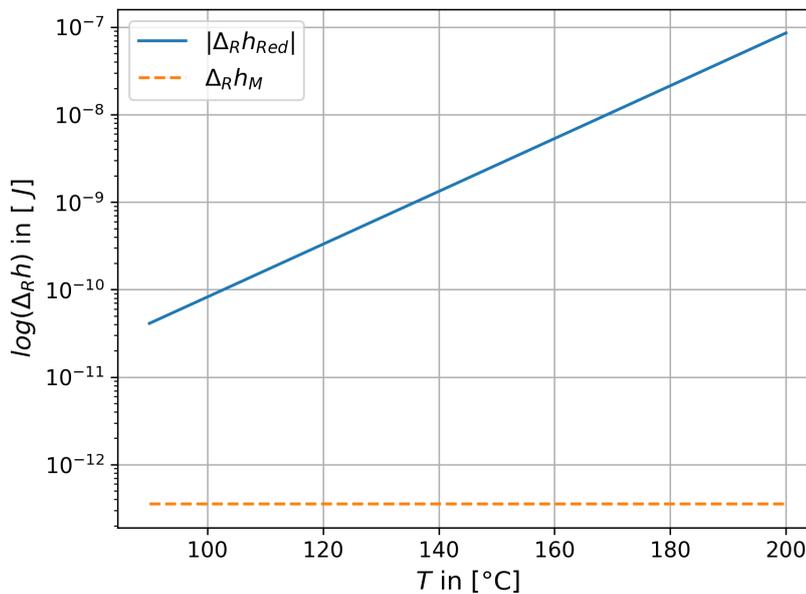


Abbildung 2.13: Darstellung der Ergebnisse von der Berechnung des Betrages der Reaktionsenthalpie $|\Delta_R h_{Red}|$ für die Reduktion eines Mikropartikels ($SMD = 20 \mu m$, $s = 22,3 \text{ nm}$) und der Enthalpie $\Delta_R h_M$ für das Aufschmelzen eines Nanopartikels ($d_P = 50 \text{ nm}$) in einem Temperaturbereich von 90 bis 200 °C.

Der Betrag von $\Delta_R h_{Red}$ ist bei jeder Temperatur größer als $\Delta_R h_M$, was bedeutet, dass die Reduktion des Mikropartikels bei jeder betrachteten Ausgangstemperatur genügend Energie liefern würde, um das Nanopartikel aufzuschmelzen. Diese Berechnung bestätigt somit die Vermutung, dass bei der Reduktion des zu untersuchenden Kupferpulvers ein Niedertemperatursintern eintreten könnte.

3 Experimental Teil

Dieses Kapitel widmet sich der Funktionsweise, dem Aufbau der Versuchsanordnungen und dem Ablauf der Experimente, die für die Analyse des Reduktionsprozesses von Kupferpulver verwendet werden. Versuche werden sowohl an einer Wirbelschichtapparatur als auch an einem Autoklaven durchgeführt, um die Reduktion auf jede der in Kapitel 2.3 beschriebenen Ursachen der Agglomeratbildung untersuchen zu können.

3.1 Wirbelschicht Versuche

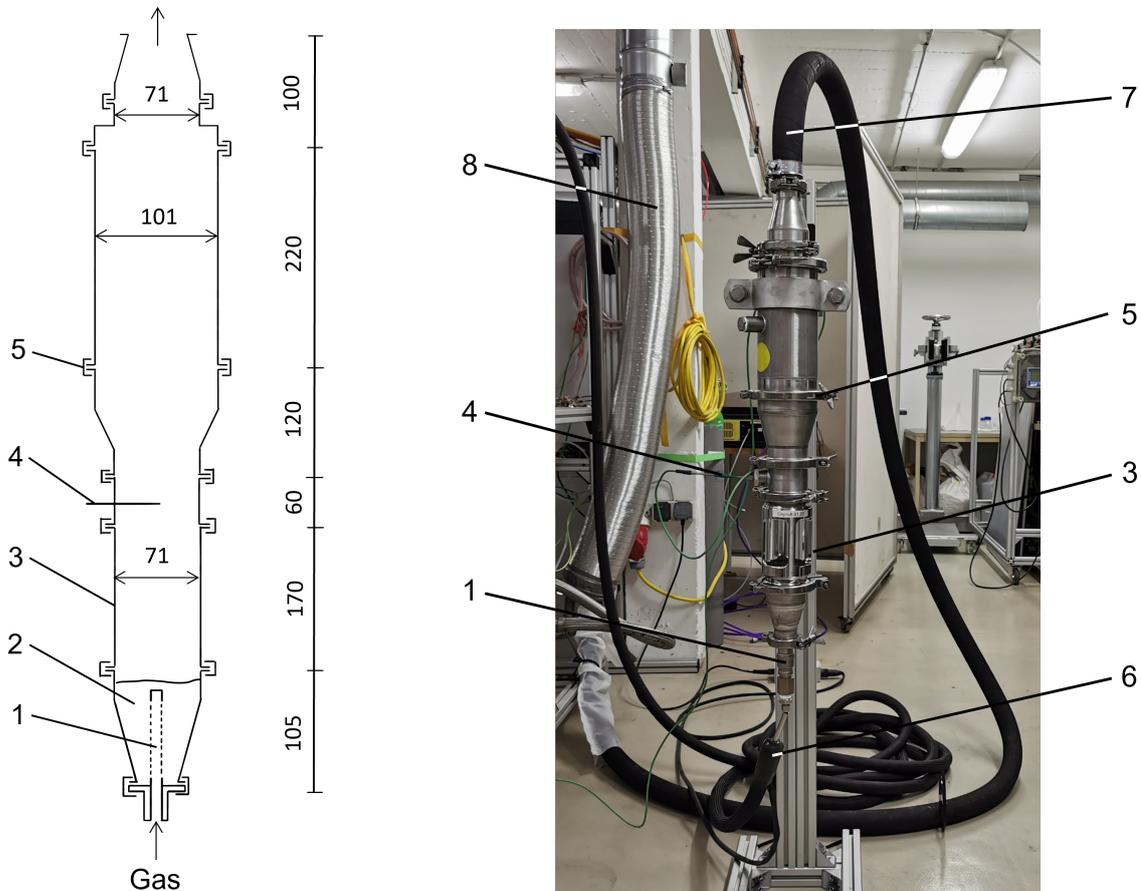
Die Wirbelschicht ist charakteristisch für eine gute Durchmischung der Schüttung und damit einhergehend einen guten Wärmetransport. Das Kupferpulver wird mit einer Wirbelschicht untersucht, um Temperatur- und Konzentrationsgradienten zu vermeiden und um einen intensiven Kontakt zwischen dem reduzierenden Gas und dem Pulver herzustellen. Der Aufbau sowie die Versuchsdurchführung der Wirbelschichtversuche werden nachfolgend beschrieben.

3.1.1 Versuchsaufbau und Funktionsweise

Der Aufbau für die Wirbelschichtversuche (kurz Wirbelschicht), bestehend aus kurzen Rohrstücken und Rohrreduzierungen aus Edelstahl, welche durch Schellen (5) miteinander verbunden sind, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Am unteren Ende der Wirbelschicht ist eine Filterkerze *SIKA-R IS 5* (1) eingebaut, welche der Fluidisierung und damit der gleichmäßigen Einbringung der Reduktionsgasmischung in die Pulverschüttung dient. Des Weiteren ist ein Thermoelement von Typ K (4) eingebaut, um die Temperatur während des Versuches zu messen. Damit das Fluidisierungsverhalten während des Versuches optisch untersucht werden kann, besitzt die Wirbelschicht einen zylindrischen Abschnitt mit Schaufenster (3).

Das als Reduktionsmittel fungierende Gas wird in einer Gasmischstation in der gewünschten Zusammensetzung vermischt und vorgeheizt. Die genaue Funktionsweise und der Aufbau der verwendeten Gasmischstation kann der Bachelorarbeit von Nina Schlemmer [23] entnommen werden. Um Wärmeverluste zu vermeiden, wird das Gas über einen Heizschlauch (6) von der Gasmischstation in die Wirbelschicht geleitet, wie in Abbildung 3.1b zu sehen ist. Anschließend durchströmt die Gasmischung die Filterkerze (1) und fluidisiert die eingefüllte Probe (2). Die Temperatur des Gases wird oberhalb der Probenschüttung mit Hilfe des Thermoelements (4) gemessen und durch ein digitales Auslesegerät angezeigt. Das aus der

Wirbelschicht austretende Gas wird über einen Schlauch (7) in die Absaugung des Technikums (8) geleitet.



a) Skizzierung des Aufbaus der Wirbelschicht, Abmessungen in mm

b) Fotografie des Aufbaus der Wirbelschicht

Abbildung 3.1: Unterschiedliche Darstellungen des Aufbaus der Wirbelschicht: (1) Filterkerze SIKA-R IS 5 (Material: gesinterter Edelstahl 1.4404, Durchströmbarkeitskoeffizienten: $\alpha = 0,80 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ und $\beta = 0,90 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, Abmessungen des gesinteren Abschnitts: $L : 150 \text{ mm}$ und $\varnothing_{\text{Innen}} = 12,7 \text{ mm}$ und $\text{Wandstärke} = 1,5 \text{ mm}$), (2) Probenraum, (3) Zylinder mit Schaufenster, (4) Thermoelement von Typ K, (5) Schelle, (6) Heizschlauch, (7) Verbindung zum Absaugungsrohr, (8) Absaugung.

3.1.2 Versuchsdurchführung

Von dem zu untersuchenden Pulver wird 1 kg eingewogen (mit einer Genauigkeit von 0,1 g) und in die Wirbelschicht gefüllt. Die Wirbelschicht wird verschlossen und die gewünschten Einstellungen des Heizschlauches und der Gasmischstation getätigt, welche der Tabelle 3.1 zu entnehmen sind. Für die Versuche werden die Gase Stickstoff (N_2) mit 99,95 vol.% Reinheit, Wasserstoff H_2 5.0 bzw. Kohlenmonoxid CO 2.0 verwendet.

Die Wirbelschicht wird zunächst mit Stickstoff durchströmt und auf rund 100 °C vorgeheizt, um die Reduktionsreaktion kontrolliert bei der gewünschten Temperatur zu starten. Danach wird dem Gasstrom H₂ beigemischt und die blasenbildende Wirbelschicht beobachtet. Eintretende Phänomene und das Fluidisierungsverhalten werden dokumentiert.

Tabelle 3.1: Geräteeinstellungen der Wirbelschichtversuche.

Nr.	Einheit	Versuch 1	Versuch 2
Reduktionsmittel	[–]	Wasserstoff H ₂ 5.0	Kohlenmonoxid CO 2.0
Gaszusammensetzung	[vol.%]	H ₂ : 2; N ₂ : 98	CO: 1,5; N ₂ : 98,5
Temperatur Gasmischstation	[°C]	200	200
Temperatur Heizschlauch	[°C]	400	400
Volumenstrom gesamt	[Nm ³ h ⁻¹]	1,2	1,5

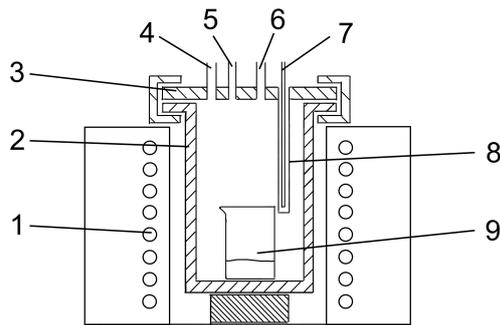
3.2 Statische Versuche

Die statischen Versuche werden durchgeführt, um den Einfluss von Effekten durch bewegte Partikel während der Reduktion auf die Agglomeratbildung auszuschließen, wie beispielsweise die Entstehung von Reibungselektrizität. Folgend werden der Versuchsaufbau, die Funktionsweise sowie die Durchführung der statischen Versuche beschrieben.

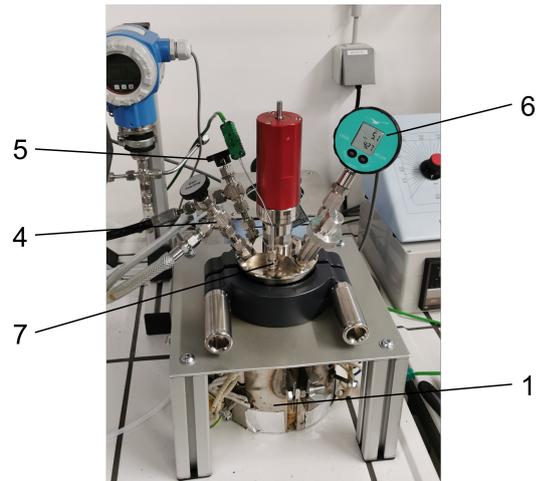
3.2.1 Versuchsaufbau und Funktionsweise

Für die statischen Versuche wird ein Autoklaven der Firma *Berghof* (*highpreactor*[®] BR-300) verwendet. In Abbildung 3.2a ist eine Skizzierung des Aufbaus des verwendeten Autoklaven dargestellt. Dieser besteht aus einem Hochdruckreaktor (2) in welchen die zu untersuchende Probe in einem Becherglas (9) eingebracht wird.

Auf dem Deckel (3) befinden sich zwei Öffnungen, wodurch das Gas anhand von den Ventilen (4 und 5) zu- und abgeführt wird (siehe Abbildungen 3.2a und 3.2b). Außerdem sind am Deckel (3) Öffnungen für je ein Thermoelement von Typ K (7) und einen Drucktransmitter (6) mit einer Genauigkeit von 0,1 bar positioniert, um die Betriebsbedingungen im Hochdruckreaktor (2) messen und aufzeichnen zu können. Das Thermoelement (7) wird in eine dauerhaft montierte Hülse (8) hineingeschoben, um die Dichtheit des Hochdruckreaktors (2) zu gewährleisten (siehe Abbildung 3.2a). Die Regelung der Temperatur erfolgt über eine elektrische Mantelheizung (1).



a) Skizze des Autoklavenquerschnitts



b) Fotografie des Autoklaven

Abbildung 3.2: Darstellungen des Aufbaus des verwendeten Autoklaven: (1) elektrische Mantelheizung, (2) Hochdruckreaktor (Abmessungen Innen: $H : 108 \text{ mm}$, $\varnothing : 68 \text{ mm}$), (3) Deckel, (4) Ventil zur Vakuumpumpe, (5) Ventil für die H_2 -Zufuhr, (6) Drucktransmitter mit digitaler Anzeige, (7) Thermoelement von Typ K, (8) Hülse für das Thermoelement, (9) Becherglas (20 ml oder 100 ml) mit Probe.

Abbildung 3.3 zeigt den gesamten Versuchsaufbau der statischen Experimente. Die H_2 -Zufuhr des Autoklaven (11) erfolgt über den Haupthahn (13) und das Ventil für die H_2 -Zufuhr (5). Die Temperatur im Innenraum des Hochdruckreaktors (2) wird über das Bedienelement (15) der Mantelheizung (1) eingestellt. Der Druck und die Temperatur im Innenraum des Hochdruckreaktors (2) werden am Computer (14) angezeigt und der zeitliche Verlauf aufgezeichnet. Nach Beendigung des Versuches wird der Druck im Hochdruckreaktor durch das Ventil zur Vakuumpumpe (4) abgebaut und das Gas in die Absaugung des Technikums (12) geleitet.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Das zu untersuchende Pulver wird mit einer Genauigkeit von 0,1 g in ein Becherglas eingewogen und in den Hochdruckreaktor gegeben. Damit die Versuche miteinander vergleichbar sind soll die Schütthöhe im Becherglas 1 cm betragen. Deshalb wird die Größe des Becherglases auf die eingewogene Pulvermasse abgestimmt (20 ml oder 100 ml). Zudem wird das H_2 -Angebot über den Druck an die Pulvermasse angepasst, damit die Reduktion nicht durch einen H_2 -Mangel limitiert ist. Beim Verschließen des Hochdruckbehälters ist darauf zu achten, dass die Thermoelementhülse außerhalb des Becherglases positioniert wird. Nachfolgend wird der Hochdruckbehälter mit Wasserstoff H_2 5.0, was einem Reinheitsgrad von 99,999 vol % entspricht, gespült. Anschließend wird ein viermaliger Druckwechsel (Vakuum - 3 bar Überdruck H_2) durchgeführt, um den Sauerstoff im Reaktor zu entfernen und eine erneute Oxidation zu verhindern.

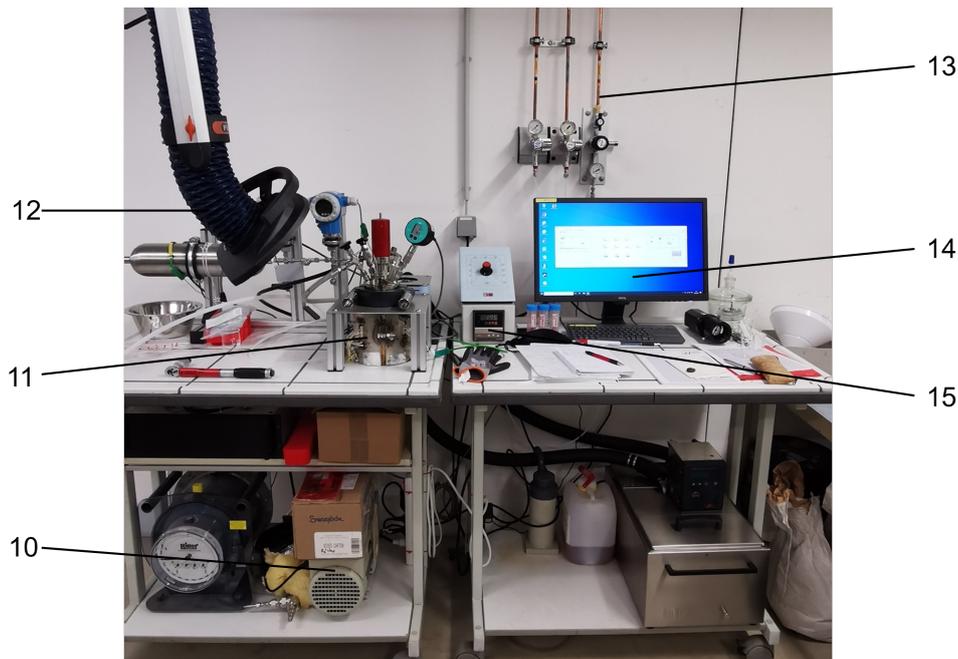


Abbildung 3.3: Fotografie des Versuchsaufbaus für die statischen Versuche: (10) Vakuumpumpe, (11) Autoklav, (12) Absaugung, (13) Haupthahn der Wasserstoffzufuhr, (14) Datenaufzeichnung und -visualisierung, (15) Bedienelement der elektrischen Heizung.

Nach dem Inertisieren des Hochdruckreaktors wird dieser im Vakuum auf die Solltemperatur (T_{Soll}) erhitzt. Sobald T_{Soll} erreicht ist, wird die Aufzeichnung der Temperatur und des Druckes am Computer gestartet, das Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und die Vakuumpumpe abgeschaltet. Der gewünschte Druck im Inneren des Reaktors wird zunächst bei dem Haupthahn der Wasserstoffzufuhr eingestellt und das Ventil zur Wasserstoffzufuhr am Reaktor geöffnet. Die Versuchsparameter werden bis zum Ende des Versuches konstant gehalten, wobei natürlich der H_2 -Partialdruck, bedingt durch die Reduktion, abnimmt.

Das Beenden der Versuche erfolgt durch das Schließen des Haupthahns zur Wasserstoffzufuhr und das Herausheben des Hochdruckreaktors aus der Vorrichtung der elektrischen Mantelheizung. Um ein direktes Oxidieren des Kupferpulvers beim Öffnen des Reaktors zu verhindern, wird der Hochdruckreaktor erst ab einer Innentemperatur $< 50\text{ °C}$ geöffnet. Das abgelassene Gas aus dem Hochdruckreaktor wird in die Absaugung eingeleitet. Der Autoklav wird nun geöffnet, die Probe herausgenommen und analysiert. Das reduzierte Pulver wird hinsichtlich seiner Farbe sowie dem Schüttgutverhalten beurteilt und die Ergebnisse mit Hilfe von Fotografien dokumentiert. Zusätzlich wird für weitere Analysen eine Probe des reduzierten Pulvers entnommen.

3.2.3 Übersicht der durchgeführten Versuche

Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der durchgeführten statischen Versuche. Die Probenbezeichnung besteht aus Abkürzungen der verschiedenen Pulver und Parameter nach dem Schema: Pulverart_Solltemperatur_Versuchsdauer_Druck. So bedeutet beispielsweise "G_200_24_10", dass der Versuch mit dem gesichteten Pulver G bei einer Solltemperatur von 200 °C, für eine Dauer von 24 h und bei 10 bar Überdruck durchgeführt wurde. Die Charakteristik des Pulvers sowie die Pulverart wird in Kapitel 4 behandelt.

Tabelle 3.2: Übersicht der durchgeführten statischen Versuche. Die Bezeichnung der Versuche setzt sich aus Pulverart_Solltemperatur_Versuchsdauer_Druck zusammen. Die Abkürzungen NG und G stehen für *nicht gesichtet* und *gesichtet* und bezieht sich auf den Ausgangszustand des Pulvers. T_{Th} entspricht der eingestellten Temperatur der Mantelheizung.

Nr.	Bezeichnung	Pulver	T_{Soll}	T_{Th}	t	p	m_{Pulver}
	[–]	[–]	[°C]	[°C]	[h]	[bar]	[g]
1	NG_200_1_3	nicht gesichtet	200	295	1	3	20
2	NG_200_24_3	nicht gesichtet	200	285	24	3	20
3	NG_90_24_3	nicht gesichtet	90	132	24	3	20
4	NG_90_24_20	nicht gesichtet	90	132	24	20	130
5	NG_200_24_20	nicht gesichtet	200	285	24	20	130
6	G_200_24_10	gesichtet	200	285	24	10	60
7	G_90_24_10	gesichtet	90	132	24	10	60
8	G_200_1_10	gesichtet	200	285	1	10	60
9	G_90_1_10	gesichtet	90	132	1	10	60
10	NG_90_1_3	nicht gesichtet	90	132	1	3	20
11	G_130_1,5_10	gesichtet	130	180	1,5	10	60
12	G_110_1,5_10	gesichtet	110	156	1,5	10	60
13	G_130_6_10	gesichtet	130	180	6	10	60
14	G_110_6_10	gesichtet	110	156	6	10	60

4 Ergebnisse und Diskussion

Die reduzierten Pulver der durchgeführten Versuche werden optisch analysiert, fotografisch dokumentiert sowie mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die aufgenommenen Fotografien sowie eine Beschreibung der Probenbeschaffenheit nach dem Versuch werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert. Das Pulver wird als *gesintert* bezeichnet, falls die gebildeten Agglomerate nicht mehr per Hand aufgebrochen werden können.

Anhand der Farbe des Pulvers wird der Fortschritt der Reduktion qualitativ abgeschätzt. Je heller die Farbe des reduzierten Pulvers ist, desto geringer ist der Oxidgehalt des Kupferpartikels, da die Oxide dunkler als reines Kupfer sind (Cu_2O ist rotbraun und CuO ist schwarz). Außerdem sind Partikel im Nanometerbereich dunkler als Partikel im Mikrometerbereich, da auf Grund ihrer großen Oberfläche bezogen auf die Masse vermehrt Sauerstoff adsorbiert und mehr Oxid gebildet wird.

Die beiden untersuchten Pulver *NG* und *G* bestehen aus Cu-OF ($\geq 99,9\%$ Cu) und besitzen somit eine Dichte von $\rho_P = 8960 \text{ kg m}^{-3}$. Der Unterschied zwischen Pulver *G* und Pulver *NG* ist, dass Pulver *G* gesichtet wurde, um den Feinanteil zu verringern. Auf diesen Bearbeitungsschritt ist die Bezeichnung der Pulver zurückzuführen: *NG* steht für nicht gesichtet und *G* für gesichtet. Die Korngrößenverteilung der beiden Pulver wurde mit dem Gerät *Helos Vario KF Magic* von *Sympatec* gemessen. Laut den Messungen besitzt Pulver *NG* Korngrößen von $d_{10} = 9 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 54 \mu\text{m}$ und Pulver *G* $d_{10} = 12 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 51 \mu\text{m}$. Die Berichte der Messungen sind dem Anhang zu entnehmen.



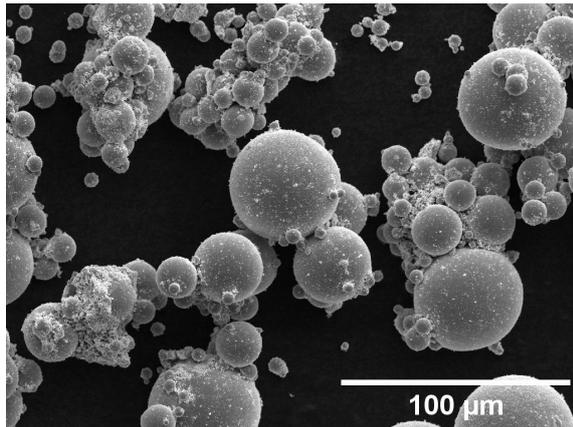
a) Farbe des Pulvers *NG* im Ausgangszustand



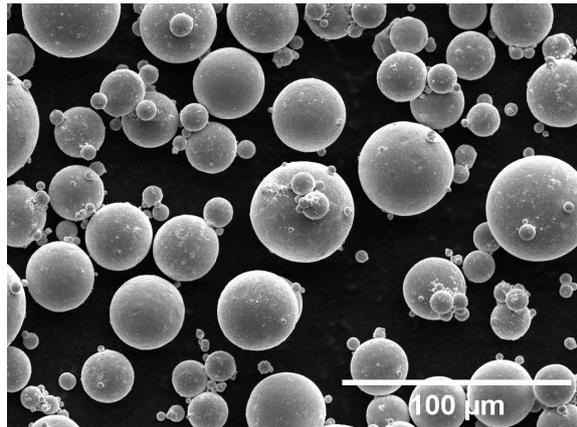
b) Farbe des Pulvers *G* im Ausgangszustand

Abbildung 4.1: Fotografien des Ausgangszustands der beiden untersuchten Pulver.

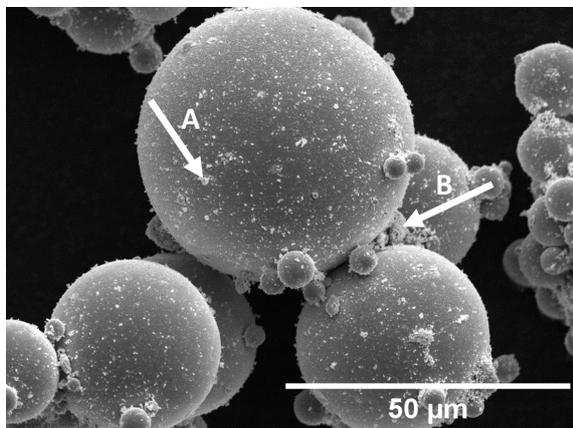
Der Ausgangszustand der Pulver *NG* und *G* ist in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Die Farbe des Pulvers *NG* ist dunkel violett, was auf den oxidierten Zustand und auf den hohen Feinanteil zurückzuführen ist. In den Abbildungen 4.2a und 4.2c ist der hohe Feinanteil des Pulvers *NG* deutlich zu erkennen, welcher sich an der Oberfläche (Pfeil A) und vor allem zwischen den Partikeln (Pfeil B) abgelagert hat. Bei Pulver *G* ist der Feinanteil an der Oberfläche (Pfeil A) und zwischen den Partikeln (Pfeil B) durch eine Sichtung verringert worden (siehe Abbildungen 4.2b und 4.2d). Das Pulver *G* ist dunkel lachsfarben, wie in Abbildung 4.1b zu sehen ist.



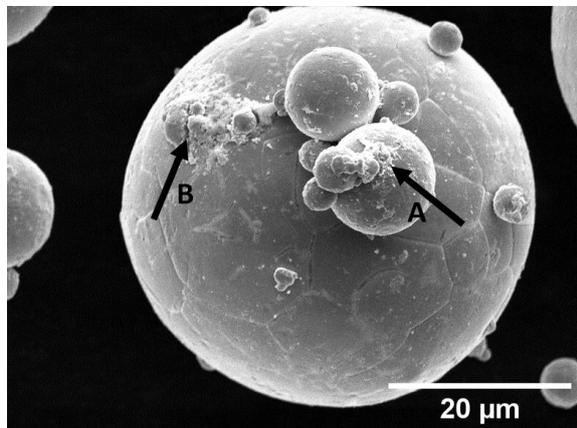
a) Aufnahme des Pulvers *NG* im Ausgangszustand bei 1000-facher Vergrößerung



b) Aufnahme des Pulvers *G* im Ausgangszustand bei 1000-facher Vergrößerung



c) Aufnahme des Pulvers *NG* im Ausgangszustand bei 2500-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln



d) Aufnahme des Pulvers *G* im Ausgangszustand bei 4000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln

Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen der zu untersuchenden Pulver *NG* und *G* im Ausgangszustand mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

4.1 Wirbelschicht Versuche

Bei Versuch 1 der Wirbelschicht Versuche (mit H_2 als Reduktionsmittel) beginnt sich die Farbe des Pulvers *NG* ab $125\text{ }^\circ\text{C}$ von dunkel violett über braun zu lachsfarben zu ändern. Ab 135 bis $140\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Fluidisierungsverhalten der bräunlichen Schüttung viskoser. Wenige Minuten darauf türmt sich das lachsfarbene Pulver an der Innenwand der Wirbelschicht auf. Die Wirbelschicht kommt zum Erliegen und ein Gaskanal bildet sich aus, wie Abbildung 4.3 zu entnehmen ist. Auch eine Erhöhung des Gasvolumenstroms kann die Schüttung nicht mehr fluidisieren. Die Temperatur steigt nach dem Stillstand der Wirbelschicht innerhalb weniger Minuten auf $155\text{ }^\circ\text{C}$ an. Der Versuch wird an dieser Stelle bei einer Gesamtdauer von rund 30 min beendet. Nach dem Abkühlen wird die Schüttung durch Klopfen und Rütteln gelockert. Das Pulver um den Gaskanal und der Filterkerze herum bleibt agglomeriert, wie in den Abbildungen 4.3c und 4.3d erkennbar ist. Die Agglomerationen sind wenige Zentimeter groß und können per Hand aufgebrochen werden. Die Probe oberhalb der Filterkerze liegt auch nach dem Versuch pulverig vor. Die Farbe des reduzierten Pulvers ist dunkel lachsfarben, was auf eine unvollständige Reduktion hinweist.



a) Aufgetürmte Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand



b) Draufsicht der aufgetürmten Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand



c) Durch Rütteln gelockerte Schüttung



d) Gebildete Agglomerationen

Abbildung 4.3: Fotografien des reduzierten Kupferpulvers nach dem Wirbelschichtversuch 1 mit H_2 als Reduktionsmittel.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss das bei der Reduktion gebildete H_2O auf die Agglomeratbildung des Pulvers hat, wird Versuch 1 mit CO als Reduktionsmittel wiederholt. Ähnlich wie bei Versuch 1 beginnt das Pulver ab 120 bis 125 °C seine Farbe in Richtung lachsfarben zu ändern. Die fluidisierte Schüttung wird bei 125 °C viskoser. Bei 130 bis 135 °C türmt sich das Pulver an der Innenwand entlang auf und die Wirbelschicht kommt binnen weniger Sekunden zum Erliegen. Da sich auch bei diesem Versuch ein Gaskanal ausgebildet hat, kann die Schüttung nicht durch eine Erhöhung des Gasvolumenstroms gelockert werden, wie in den Abbildungen 4.4a und 4.4b dargestellt. Der Versuch wird an dieser Stelle bei einer Temperatur von 140 °C beendet. Vom Beginn des Farbumschlages bis zum Stillstand der Wirbelschicht dauert der Versuch rund 10 min.



a) Aufgetürmte Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand



b) Seitenansicht der aufgetürmten Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand



c) Durch Rütteln gelockerte Schüttung



d) Gebildete Agglomerationen

Abbildung 4.4: Fotografien des reduzierten Kupferpulvers nach Wirbelschichtversuch 2 mit CO als Reduktionsmittel.

Nach dem Abkühlen wird die Schüttung durch Rütteln und Klopfen gelockert. Das Pulver bei Versuch 2 kann mit geringerem Aufwand gelockert werden und bleibt nicht so ausgeprägt agglomeriert, wie bei Versuch 1, wie die Abbildungen 4.4c und 4.4d im Vergleich zu den Abbildungen 4.3c und 4.3d zeigen. Die Agglomerate sind nur wenige Millimeter groß und lassen sich ebenfalls per Hand zerkleinern. Im Vergleich zum reduzierten Pulver aus Versuch 1 ist

das Pulver von Versuch 2 dunkler lachsfarben (siehe Abbildung 4.5), was auf einen geringeren Reduktionsgrad hinweist.



Abbildung 4.5: Vergleich der Ergebnisse der Wirbelschichtversuche 1 und 2 mit H_2 (oben) und CO (unten) als Reduktionsmittel.

Die Wirbelschichtversuche zeigen, dass die Agglomeratbildung unabhängig der Art des Reduktionsmittels eintritt. Allerdings stechen die Unterschiede in der Größe und Ausprägtheit der Agglomerate sowie der Farbe der Pulver nach den Versuchen hervor. Während Versuch 1 eine hellere Farbe sowie große Agglomerate aufweist, ist das Pulver bei Versuch 2 dunkler und hat kleine Agglomerate gebildet. Dies lässt einen Zusammenhang zwischen der Agglomeratbildung und dem Reduktionsgrad des Pulvers vermuten. Eine weitere mögliche Ursache ist die höhere Temperatur am Ende von Versuch 1. Allerdings kann auf Grund der beiden Versuche keine eindeutige Ursache ergründet werden.

4.2 Statische Versuche

Die statischen Versuche dienen dazu, um den Reduktionsprozess hinsichtlich des Einflusses von Temperatur, Zeit, Probenmenge und Feinanteil zu untersuchen und um den Einfluss der Bewegung der Partikel auszuschließen. Des Weiteren werden Untersuchungen zur Optimierung der Temperatur und der Dauer des Reduktionsprozesses durchgeführt.

Einfluss der Temperatur und der Zeit

Mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Versuche soll der Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Agglomeratbildung des Kupferpulvers bei der Reduktion mit H_2 analysiert werden. Dazu werden je zwei Extreme der beiden Einflussfaktoren (90 °C und 200 °C sowie 1 h und 24 h) gewählt und Versuche in jeder Kombination der Extreme durchgeführt.

Bei Versuch *NG_90_1_3* bleibt die Farbe der obersten Schicht der Schüttung dunkel violett und wurde daher unzureichend reduziert (siehe Abbildungen 4.6a und 4.6c). Die oberste Schicht liegt lose auf der ansonsten ausgeprägt agglomerierten, dunkel lachsfarbenen Schüttung auf, welche durch Rütteln und Klopfen des Becherglases nach kurzer Zeit gelockert werden kann. Wie in Abbildung 4.6e zu sehen ist, bleiben nur wenige Agglomerate im Milli-

meterbereich nach dem Lockerungsschritt bestehen, welche per Hand aufgebrochen werden können.



a) Draufsicht der Probe von Versuch NG_90_1_3



b) Draufsicht der Probe von Versuch NG_90_24_3



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuch NG_90_1_3



d) Seitenansicht des Pulvers von Versuch NG_90_24_3



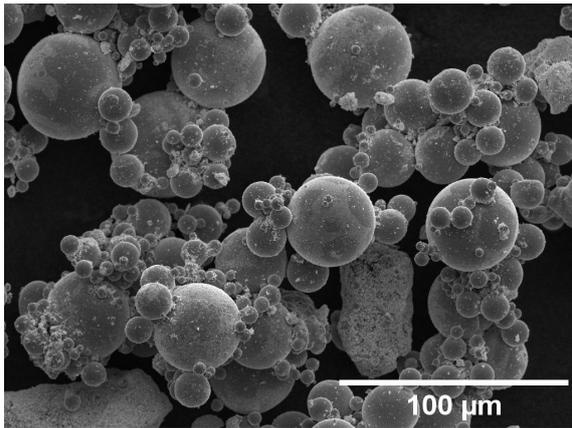
e) Beschaffenheit der Probe von Versuch NG_90_1_3 nach dem Lockerungsschritt



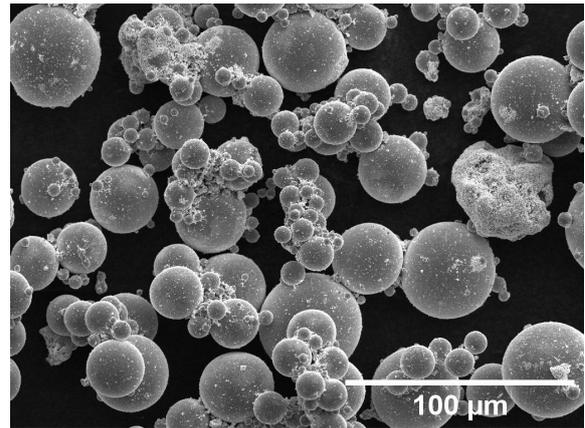
f) Beschaffenheit der Probe von Versuch NG_90_24_3 nach dem Lockerungsschritt

Abbildung 4.6: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche NG_90_1_3 und NG_90_24_3.

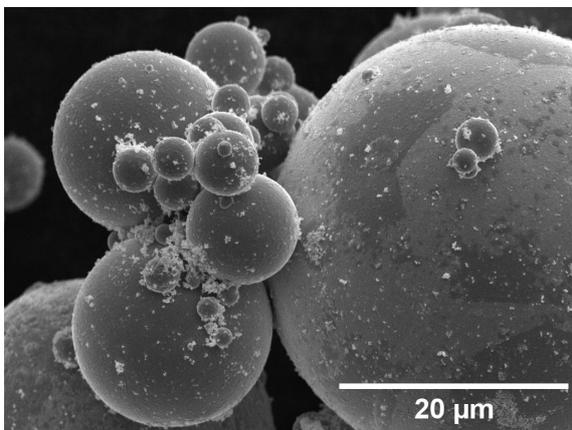
Die Farbe der Schüttung von Versuch NG_90_24_3 hingegen ist gleichmäßig lachsfarben, wie den Abbildungen 4.6b und 4.6d zu entnehmen ist. Die Schüttung ist sehr ausgeprägt agglomeriert, lässt sich allerdings durch Rütteln und Klopfen des Becherglases lockern. Zunächst bleiben viele Agglomerationen (0,5 cm bis 1 cm) bestehen, die meisten können jedoch durch Schütteln in einem verschließbaren Probenbehältnis aufgelockert werden (siehe Abbildung 4.6f).



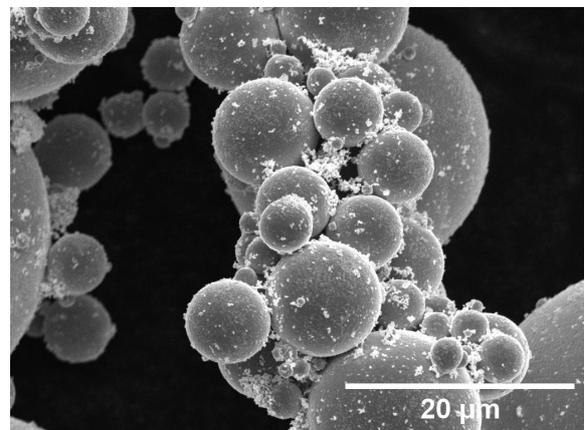
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_1_3 bei 1000-facher Vergrößerung



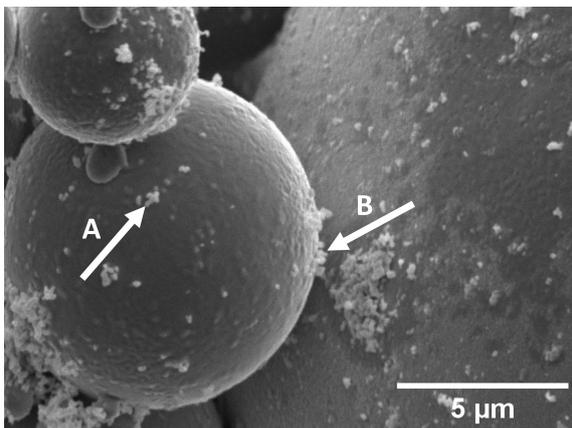
b) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_24_3 bei 1000-facher Vergrößerung



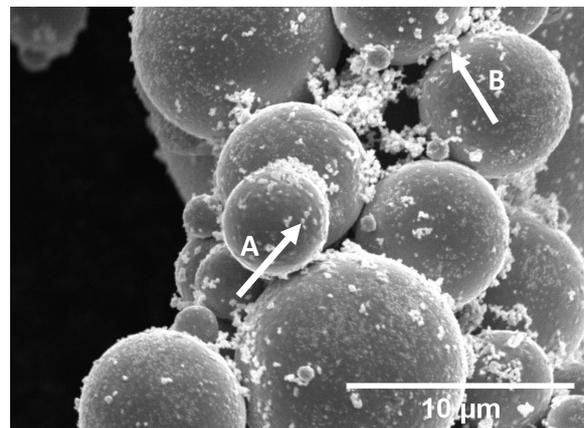
c) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_1_3 bei 5000-facher Vergrößerung



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_24_3 bei 5000-facher Vergrößerung



e) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_1_3 bei 15000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln



f) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_90_24_3 bei 10000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln

Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der Versuche NG_90_1_3 und NG_90_24_3 mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

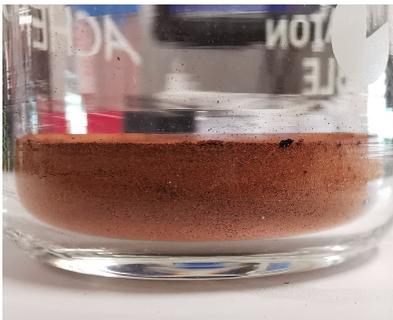
Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2a scheint sich bei dem Pulver der Versuche *NG_90_1_3* und *NG_90_24_3* eine höhere Anzahl an Agglomeraten gebildet zu haben (siehe Abbildungen 4.7a und 4.7b). Des Weiteren ist der Feinanteil an der Oberfläche (Pfeil A) und zwischen den Partikeln (Pfeil B) in den Abbildungen 4.7c bis 4.7f erkennbar, ähnlich wie in Abbildung 4.2c. Bei genauerer Betrachtung der Aufnahmen 4.7c bis 4.7f zeigt sich eine Veränderung der Struktur des Feinanteils zwischen den Partikeln. Diese erscheint nicht mehr spitz und faserig sondern abgerundet.



a) Draufsicht der Probe von Versuch *NG_200_1_3*



b) Draufsicht der Probe von Versuch *NG_200_24_3*



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuch *NG_200_1_3*



d) Seitenansicht des Pulvers von Versuch *NG_200_24_3*



e) Beschaffenheit der Probe von Versuch *NG_200_1_3* nach dem Lockerungsschritt



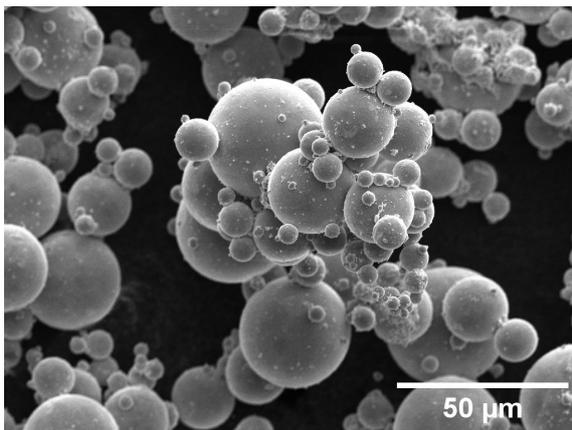
f) Beschaffenheit der Probe von Versuch *NG_200_24_3* nach dem Lockerungsschritt

Abbildung 4.8: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche *NG_200_1_3* und *NG_200_24_3*.

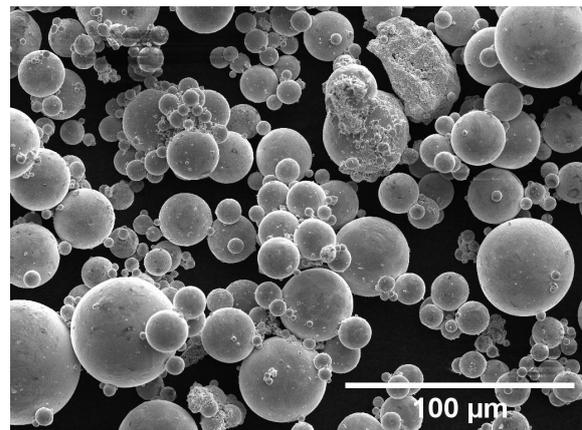
In den Abbildungen 4.8a und 4.8c ist die gleichmäßig dunkel lachsfarbene Probe von Versuch

NG_200_1_3 zu sehen. Die Schüttung ist gesintert und konnte nur schwer durch Rütteln und Klopfen des Becherglases gelockert werden. Der pulverige Ausgangszustand wird nicht mehr erreicht, wie Abbildung 4.8e zeigt.

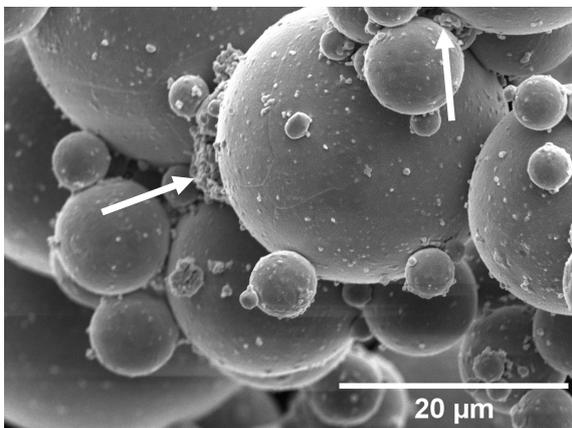
Bei Versuch NG_200_24_3 kann die gesinterte Schüttung nicht mehr gelockert werden und bleibt in einem Stück, wie Abbildung 4.8f zu entnehmen ist. Die dunkle Schicht auf der Oberfläche der Probe hat sich infolge einer erneuten Oxidation nach dem Öffnen des Autoklaven im heißen Zustand (200 °C) gebildet. Die Abbildungen 4.8b und 4.8d zeigen die ansonsten gleichmäßig lachsfarbene Schüttung.



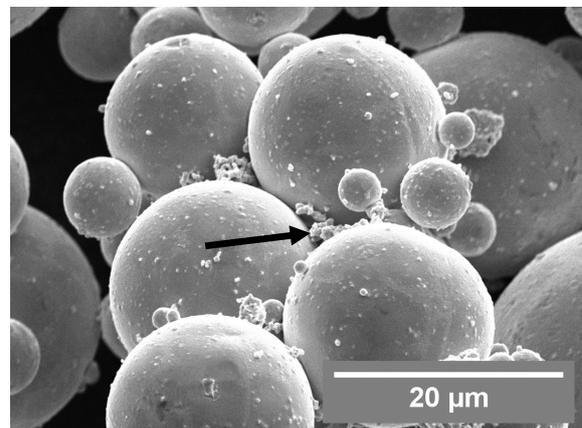
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_200_1_3 bei 1500-facher Vergrößerung



b) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_200_24_3 bei 1000-facher Vergrößerung



c) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_200_1_3 bei 5000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen beispielhaft auf die abgerundete Struktur des Feinanteils zwischen den Partikeln



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch NG_200_24_3 bei 5000-facher Vergrößerung; der Pfeil zeigt beispielhaft auf die abgerundete Struktur des Feinanteils zwischen den Partikeln

Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der Versuche NG_200_1_3 und NG_200_24_3 mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

Auf den REM-Aufnahmen der Versuche *NG_200_1_3* und *NG_200_24_3* sind größere Agglomerate zu sehen, verglichen mit dem Ausgangszustand in den Abbildungen 4.2a und 4.2c (siehe Abbildungen 4.9a und 4.9b). Außerdem scheint der Feinanteil auf der Oberfläche der Partikel weniger zu sein (siehe Abbildungen 4.9c und 4.9d). Charakteristisch ist auch hier der Feinanteil zwischen den Partikeln, dessen Struktur nach den Versuchen abgerundeter, kugelförmiger wird. Beispiele dafür sind in den Abbildungen 4.9c und 4.9d durch Pfeile markiert.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Zeit ein entscheidender Faktor für den Fortschritt der Reduktion, wie die Versuche *NG_90_1_3* und *NG_90_24_3* zeigen. Während bei Versuch *NG_90_1_3* ein Teil des Pulvers nicht reduziert wird, ist die Versuchsdauer bei *NG_90_24_3* ausreichend, um das gesamte Pulver zu reduzieren. Der Grund dafür ist die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Arrhenius Gleichung [24] beschrieben wird. Diese besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Somit wird die Reduktionsreaktion in der gleichen Zeit bei geringerer Temperatur weniger oft umgesetzt.

Gleichzeitig bedeutet dies auch, dass die Reaktionskinetik mit steigender Temperatur schneller wird, weshalb das Pulver bei 200 °C selbst bei kurzer Versuchsdauer (1 h) gleichmäßig reduziert wird. Durch die hohe Temperatur und der daraus folgenden schnelleren Reaktionskinetik wird in der gleichen Zeit mehr Oxid reduziert. Da die Reduktionsreaktion exotherm ist, wird somit punktuell mehr Energie freigesetzt, als bei niedrigen Temperaturen. Ob diese Energie ausreicht, um den Feinanteil des Pulvers aufzuschmelzen, wird mithilfe der Gegenüberstellung der beiden Enthalpien abgeschätzt.

Dabei wird die Reduktionsenthalpie $\Delta_R h_{Red}$ für ein durchschnittliches Mikropartikel des Pulvers *NG* (mit $SMD = 13,7 \mu\text{m}$, $s = 15,2 \text{ nm}$ und einem Sauerstoffgehalt von 500 ppm) sowie die Enthalpie $\Delta_R h_M$, die für das Aufschmelzen eines 50 nm Partikels benötigt wird, für den Bereich der analysierten Versuchstemperaturen (90 bis 200 °C), wie in Kapitel 2.3.4 bereits beschrieben, berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. $|\Delta_R h_{Red}|$ ist bei jeder der betrachteten Temperaturen größer als $\Delta_R h_M$, wodurch genügend Energie vorhanden ist, um das Aufschmelzen eines Partikels $< 50 \text{ nm}$ zu ermöglichen.

Einen ähnlichen Trend zeigen auch die REM-Aufnahmen. Bei hoher Temperatur und langer Versuchsdauer scheinen die Veränderungen der Struktur des Feinanteils am größten zu sein. Die veränderte, abgerundete Struktur weist auf ein Sintern des Feinanteils hin, da beim Sintern die Oberfläche des Partikels verringert wird, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erlangen, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben. Nachdem ein Teil des Feinanteils zwischen den Partikeln liegt, wirkt der gesinterte Feinanteil wie ein Bindemittel, das die großen Partikel agglomerieren lässt.

Durch die erhöhte Temperatur im Hochdruckreaktor wird dem System zusätzlich Energie in

Form von Wärme zugeführt. Diese Energie in Kombination mit der Reduktionsenthalpie wird unter anderem für den Abbau der Oberflächenenergie beim Sintern aufgewendet. Je länger die Versuchsdauer, desto mehr Energie wird dem System zugeführt und desto mehr sintert das Pulver. Aus diesem Grund ist das Pulver der 24 h - Versuche stärker agglomeriert, als jene mit kürzerer Versuchsdauer.

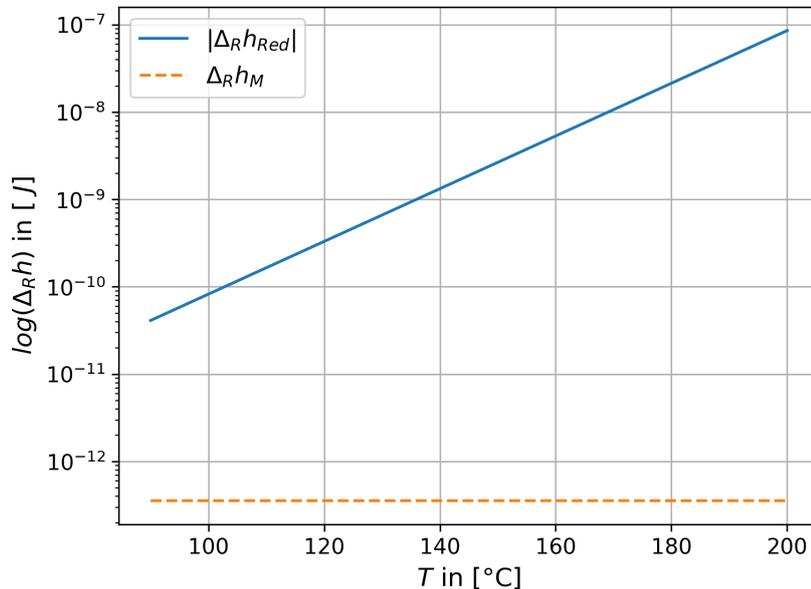


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung des berechneten Betrags der Reduktionsenthalpie $|\Delta_R h_{Red}|$ eines Mikropartikels ($SMD = 13,7 \mu m$, $s = 15,2 nm$, $500 ppm O_2$) und der Enthalpie $\Delta_R h_M$ für das Aufschmelzen eines Nanopartikels ($d_P = 50 nm$) in einem Temperaturbereich von 90 bis 200 °C.

Einfluss des Feinanteils

Das Niedertemperatursintern des Feinanteils scheint der Grund für die Agglomeratbildung zu sein. Durch den geringeren Feinanteil des gesichteten Pulvers G wird möglicherweise eine Agglomeratbildung verhindert. Deshalb werden die Versuche $NG_{90_1_3}$, $NG_{90_24_3}$, $NG_{200_1_3}$ und $NG_{200_24_3}$ mit dem Pulver G wiederholt.

Das Pulver von Versuch $G_{90_1_10}$ ist nicht gleichmäßig reduziert. Die ansonsten lachsfarbene Schüttung ist überzogen von einer dunklen, unzureichend reduzierten Pulverschicht (siehe Abbildungen 4.11a und 4.11c). Die Schüttung ist sehr ausgeprägt agglomeriert, kann aber durch kurzes Rütteln und Klopfen gelockert werden, wie in Abbildung 4.11e zu sehen ist. Durch Schütteln in einem geschlossenen Probengefäß können sämtliche Agglomerate gelöst werden.

Im Gegensatz zu $G_{90_1_10}$ ist das Pulver bei Versuch $G_{90_24_10}$ gleichmäßig reduziert und hell lachsfarben (siehe Abbildungen 4.11a und 4.11c). Die sehr ausgeprägt agglomerierte Schüttung kann durch Rütteln und Klopfen des Becherglases gelockert werden (siehe

Abbildung 4.11f), allerdings dauert dieser Vorgang länger, als bei den Versuchen mit dem Pulver NG. Die Schüttung kann durch weiteres Schütteln im verschlossenen Probengefäß in einen pulverigen Zustand überführt werden.



a) Draufsicht der Probe von Versuch G_90_1_10



b) Draufsicht der Probe von Versuch G_90_24_10



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuche G_90_1_10



d) Seitenansicht des Pulvers von Versuch G_90_24_10



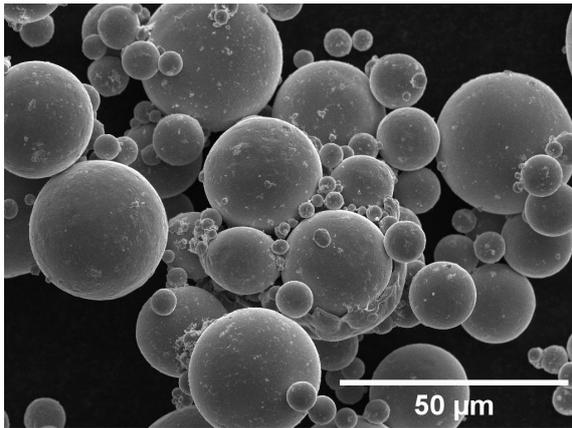
e) Beschaffenheit der Probe von Versuch G_90_1_10 nach dem Lockerungsschritt



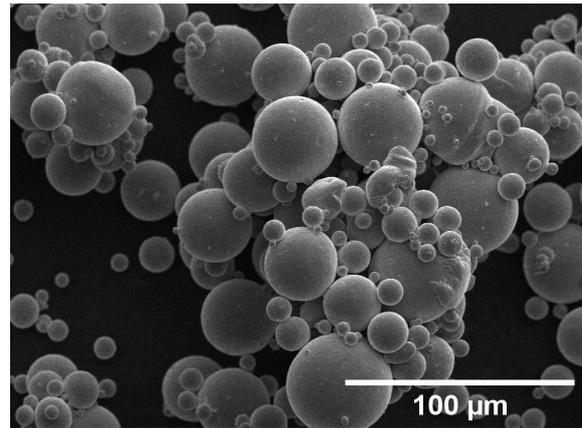
f) Beschaffenheit der Probe von Versuch G_90_24_10 während des Lockerungsschritts

Abbildung 4.11: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche G_90_1_10 und G_90_24_10.

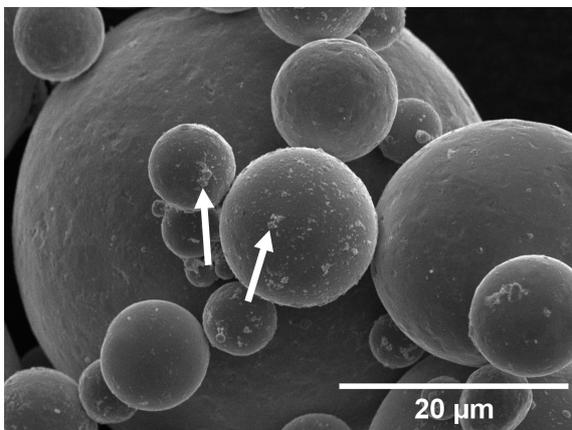
Die gebildeten Agglomerationen sind anhand der Partikelanhäufungen auf den REM-Aufnahmen der Versuche G_90_1_10 und G_90_24_10 zu erkennen (siehe Abbildungen 4.12a und 4.12b). Die Struktur des Feinanteils ist nach den Versuchen faserig, erscheint jedoch durch das Niedertemperatursintern abgerundet. Beispielphaft weisen die Pfeile in den Abbildungen 4.12c, 4.12d und 4.12e darauf hin.



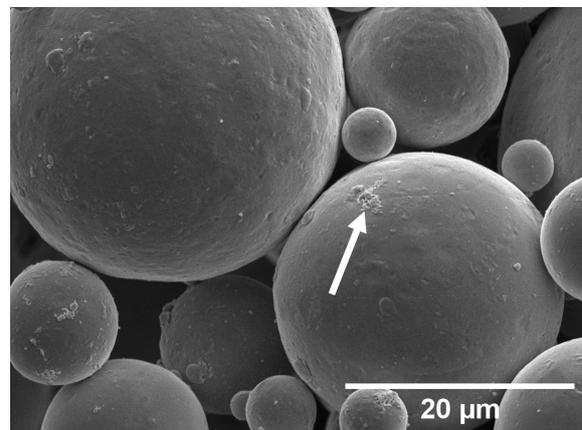
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_90_1_10* bei 2000-facher Vergrößerung



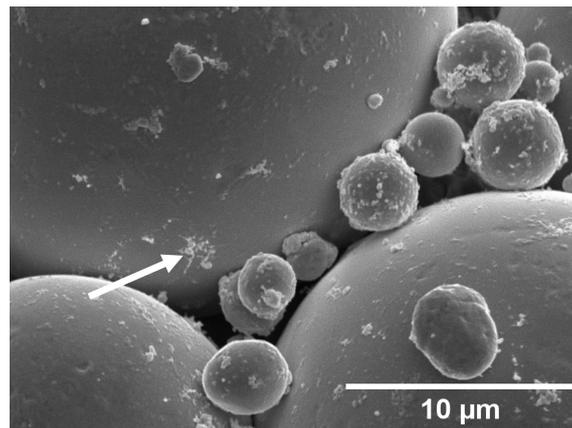
b) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_90_24_10* bei 1000-facher Vergrößerung



c) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_90_1_10* bei 5000-facher Vergrößerung; die Pfeile weisen auf Beispiele für die faserige Struktur des Feinanteils hin



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_90_24_10* bei 5000-facher Vergrößerung; der Pfeil weist auf ein Beispiel für die faserige Struktur des Feinanteils hin



e) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_90_1_10* bei 10000-facher Vergrößerung; der Pfeil weist auf ein Beispiel für die faserige Struktur des Feinanteils hin

Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen der Versuche *G_90_1_10* und *G_90_24_10* mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

Die Farbe des Pulvers der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* ist gleichmäßig und sehr hell lachsfarben, was auf einen hohen Reduktionsgrad hinweist (siehe Abbildungen 4.13a, 4.13b und 4.13e). Die Pulver beider Versuche sind stark gesintert, sodass diese durch Rütteln und Klopfen nicht mehr gelockert werden können, wie den Abbildungen 4.13c und 4.13d zu entnehmen ist. Allerdings kann die feste Schüttung von *G_200_1_10* im Gegensatz zu *G_200_24_10* per Hand in drei große Stücke zerbrochen werden.



a) Draufsicht der Probe von Versuch *G_200_1_10*



b) Draufsicht der Probe von Versuch *G_200_24_10*



c) Beschaffenheit der Probe von Versuch *G_200_1_10* nach dem Lockerungsschritt

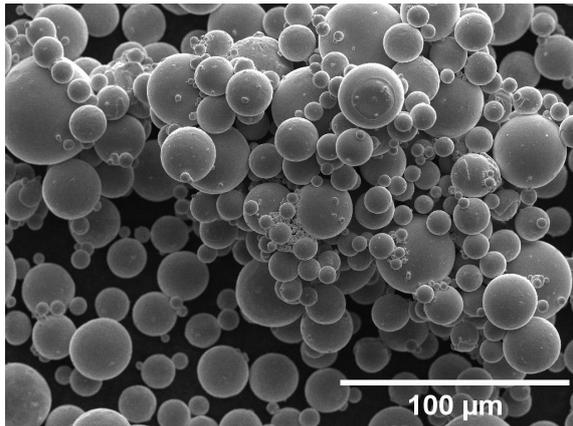


d) Beschaffenheit der Probe von Versuch *G_200_24_10* nach dem Lockerungsschritt

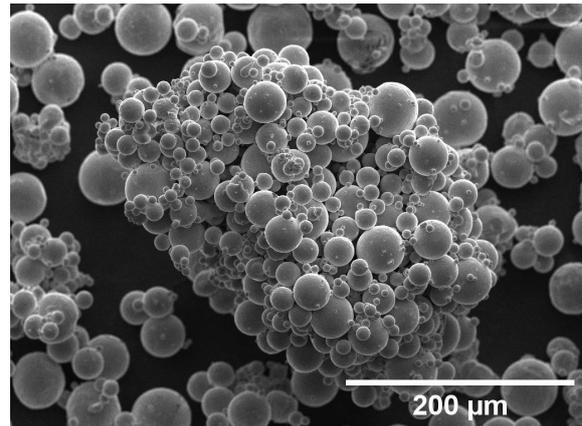


e) Seitenansicht des Pulvers von Versuch *G_200_24_10*

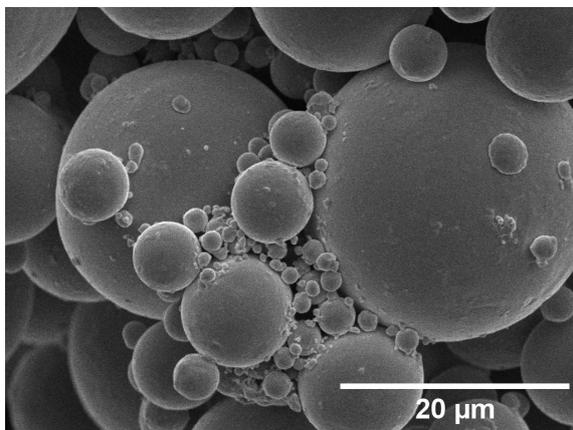
Abbildung 4.13: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10*.



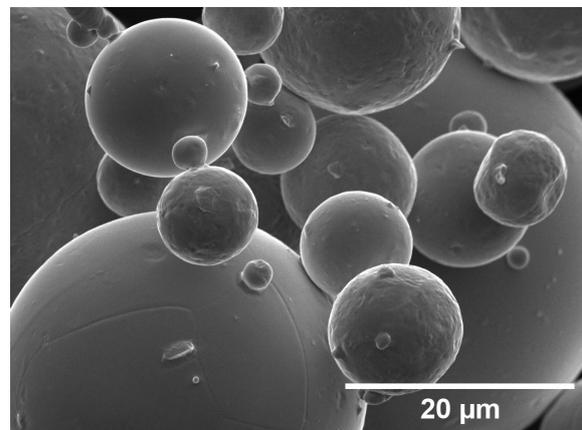
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_1_10* bei 1000-facher Vergrößerung



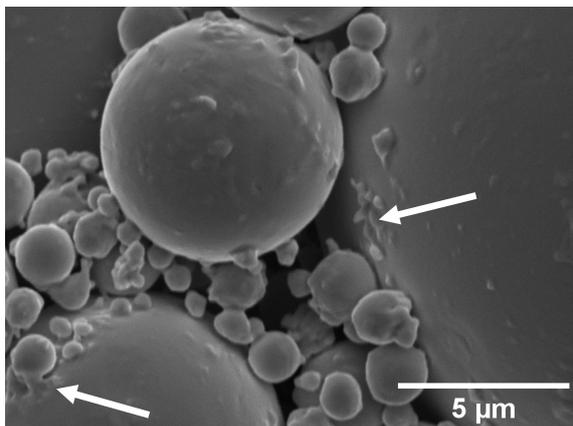
b) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_24_10* bei 500-facher Vergrößerung



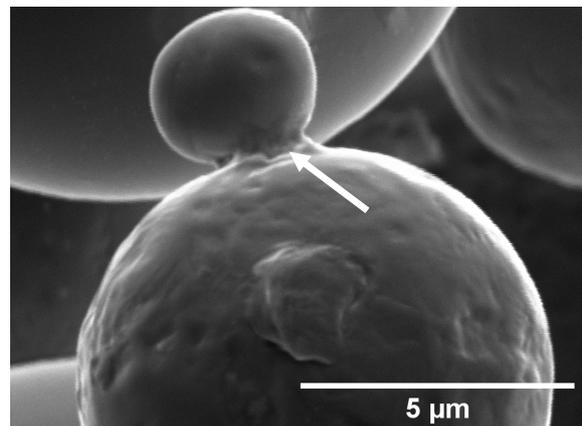
c) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_1_10* bei 5000-facher Vergrößerung



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_24_10* bei 5000-facher Vergrößerung



e) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_1_10* bei 15000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinter-ten, kugelförmigen Feinanteils



f) Aufnahme des Pulvers von Versuch *G_200_24_10* bei 24000-facher Vergrößerung; der Pfeil deutet auf den Sinterhals, welcher möglicherweise durch das Niedertemperatursintern des Feinanteils entstanden ist

Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

Die in den Abbildungen 4.14a und 4.14b dargestellten REM-Aufnahmen der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* zeigen die gebildeten Agglomerate, welche im Vergleich zu den 90 °C-Versuchen (siehe Abbildungen 4.12a und 4.12b) größer erscheinen. Der Feinanteil auf der Oberfläche der Partikel ist auf den Bildausschnitten in den Abbildungen 4.14c und 4.14d kaum sichtbar. Des Weiteren hat der Feinanteil zwischen den Partikeln eine kugelförmige Form angenommen, wie die mit Pfeilen markierten Beispiele in den Abbildungen 4.14c bis 4.14e zeigen. In Abbildung 4.14f wird ein Sinterhals gezeigt, was ein weiteres Indiz für einen Sintervorgang ist.

Das Pulver der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* agglomeriert stärker und ist heller als jenes der Versuche *NG_200_1_3* und *NG_200_24_3*, wie die Fotografien der Proben nach dem Lockerungsschritt zeigen (siehe Abbildungen 4.8 und 4.13). Dies ist auf den durch das Sichten verringerten Feinanteil von Pulver *G* zurückzuführen. Die Oberfläche von vielen, kleinen Partikeln (hoher Feinanteil) ist größer, als die Oberfläche von wenigen, großen Partikeln (geringer Feinanteil). Eine kleinere Oberfläche führt zu einer kleineren Adsorptions- bzw. Reaktionsfläche für den Sauerstoff. Infolgedessen wird weniger Oxid gebildet. Angesichts gleicher Betriebsbedingungen und Reaktionskinetik benötigt somit Pulver *G*, mit geringerer Oxidmenge, weniger Zeit um vollständig reduziert zu werden, als Pulver *NG*. Dies spiegelt sich in der helleren Farbe der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* im Vergleich zu den Versuchen *NG_200_1_3* und *NG_200_24_3* wider.

Die Farbe der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* ist heller, als die Farbe aller anderen Versuche, was auf ein annähernd oxidfreies Pulver und somit einer vollständigen Reduktion schließen lässt. Das reine Kupfer wird somit an keiner chemischen Reaktionen mehr teilnehmen. Sämtliche thermisch eingebrachte Energie wird daher für den Abbau der Oberflächenenergie bzw. das Niedertemperatursintern aufgewendet. Des Weiteren beschleunigt die hohe Reinheit des Kupfers und die erhöhte Temperatur (200 °C) die Diffusion und das damit verbundenen Kaltverschweißen des Pulvers. Das Niedertemperatursintern und das Kaltverschweißen könnte der Grund für die ausgeprägtere Agglomeration des Pulvers der Versuche *G_200_1_10* und *G_200_24_10* sein.

Hinsichtlich der Agglomeratbildung liefern die Versuche mit Pulver *G* jedoch ähnliche Ergebnisse, wie die Versuche mit Pulver *NG*. Daher ist das Sichten des Pulvers alleine nicht ausreichend, um die Bildung von Agglomeraten während der Reduktion zu verhindern.

Einfluss der Probenmenge

Der Einfluss einer größeren Probenmenge (130 g statt 20 g beispielsweise bei *NG_90_1_3*) auf die Agglomeratbildung und den Reduktionsgrad wird anhand der Versuche *NG_90_24_20* und *NG_200_24_20* untersucht.

Bei Versuch *NG_90_24_20* ist die Farbe der Schüttung durchwachsen und ungleichmäßig. An der Oberfläche und am Boden sowie an jener Seite, die nahe an der Wand des Hochdruckreaktors steht (die Probe ist auf Grund von betrieblichen Einschränkungen nicht mittig im Hochdruckreaktor platziert) ist das Pulver dunkel lachsfarben. Im Inneren ist die Schüttung jedoch dunkel violett und daher nicht reduziert, wie den Abbildungen 4.15a bis 4.15c zu entnehmen ist. Der Großteil der Schüttung ist pulverig während am Boden des Becherglases das Pulver leicht agglomeriert ist. Diese Agglomerate können jedoch durch leichtes Rütteln gelöst werden (siehe Abbildung 4.15d).



a) Draufsicht der Probe von Versuch *NG_90_24_20*



b) Draufsicht der Probe von Versuch *NG_90_24_20* in der Hälfte der Schüttung



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuch *NG_90_24_20*



d) Beschaffenheit der Probe von Versuch *NG_90_24_20* nach dem Lockerungsschritt

Abbildung 4.15: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers von Versuch *NG_90_24_20*.

Im Vergleich zu *NG_90_24_20* ist das Pulver von *NG_200_24_20* gleichmäßig reduziert und hell lachsfarben, wie in den Abbildungen 4.16a und 4.16b dargestellt. Die Schüttung ist jedoch fest zusammengelassen, sodass diese im Becherglas zerleinert werden musste, um dieses leeren zu können. Daher ist die Hälfte der Schüttung in kleinere Agglomerate im Millimeter- und Zentimeterbereich sowie etwas Pulver zerbrochen, während die andere Hälfte aus einem Agglomerat besteht (siehe Abbildung 4.16c).

Zusätzlich wird bei diesen Versuchen die Temperatur im Inneren der Pulverschüttung gemessen. Die Hülse des Thermoelements ragt rund zwei Zentimeter in die Schüttung, weshalb

ein Loch in der Oberfläche der Probe zu sehen ist (siehe Abbildungen 4.15a und 4.16a). Da die Hülse des Thermoelements außermittig im Autoklav montiert ist, muss auch das Becherglas seitlich, nahe der Hochdruckreaktorwand platziert werden, damit sich das Thermoelement in der Schüttung befindet. Bei den gleichen Einstellungen wie in Versuch *NG_90_1_3* herrscht im Inneren der Schüttung des Versuches *NG_90_24_20* eine Temperatur von 84 °C und 190 °C bei Versuch *NG_200_24_20*.



a) Draufsicht der Probe von Versuch *NG_200_24_20*



b) Seitenansicht des Pulvers von Versuch *NG_200_24_20*



c) Beschaffenheit der Probe von Versuch *NG_200_24_20* nach dem Lockerungsschritt

Abbildung 4.16: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers von Versuch *NG_200_24_20*.

Bei einer sechseinhalb-fachen Probenmenge (im Vergleich zu Versuch *NG_90_24_3*) und einer Innenraumtemperatur von 90 °C wird die Mitte der Schüttung binnen 24 h nicht vollständig reduziert. Der Grund dafür ist die höhere Innenraumtemperatur (90 °C und 200 °C) im Vergleich zur Schüttguttemperatur (84 °C und 190 °C). Daher wird ein Temperaturgefälle in der Probe vermutet. Das nicht reduzierte Pulver in der Mitte der Pulverschüttung bestärkt diese These. Denn, wie bereits beschrieben, sinkt die Reaktionskinetik mit sinkender Temperatur, weshalb der Umsatz der Reduktionsreaktion in der kühleren Mitte der Schüttung geringer ist. Mit einer ausreichend hohen Temperatur über den gesamten Querschnitt der Schüttung kann die Reduktion der sechseinhalb-fachen Probenmenge realisiert werden, wie Versuch *NG_200_24_20* zeigt. Eine weitere Möglichkeit die Reduktion einer größeren Probenmenge bei einer Innenraumtemperatur von 90 °C erfolgreich umzusetzen, wäre eine Verlängerung

der Versuchsdauer. Jedoch ist eine Quantifizierung dieser ohne weitere Versuche nicht möglich.

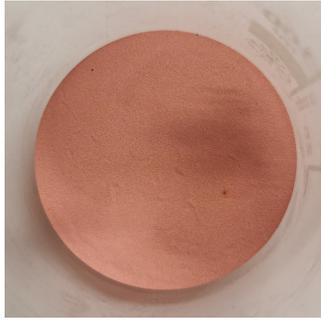
Zusätzlich zeigt das feste Zusammenbacken der Schüttung bei Versuch *NG_200_24_20* abermals das Eintreten des Niedertemperatursinterns bei 200 °C.

Optimierung der Betriebsbedingungen

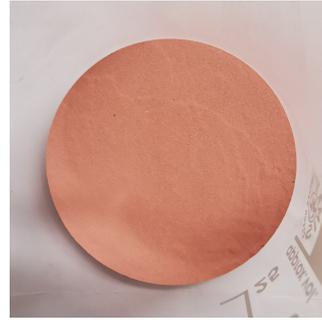
Die Agglomeratbildung kann durch das Verringern des Feinanteils mithilfe einer Sichtung des Pulvers nicht verhindert werden. Deshalb sind die beiden Einflussfaktoren Temperatur und Zeit so zu wählen, dass das Pulver bestmöglich reduziert wird, ohne irreversibel zu agglomerieren. Diese optimierten Betriebsparameter sollen anhand der nachfolgend beschriebenen Versuche ermittelt werden.

Bei 200 °C bilden sich große und irreversible Agglomerate aus, weshalb die 90 °C - Versuche zur Orientierung für die Optimierung der Temperatur und der Versuchsdauer verwendet werden. Die Versuchstemperatur wird um ein Drittel der Differenz der beiden bisher untersuchten Versuchstemperaturen (entspricht abgerundet 30 °C) ± 10 °C erhöht. Daraus resultieren Versuchstemperaturen von 110 °C und 130 °C. Unter der Annahme, dass das Pulver bei 90 °C und 24 h vollständig reduziert, wird durch Anwendung der RGT-Regel (wie bereits in Kapitel 2.3.4 beschrieben) eine Versuchsdauer von 6 h bei 110 °C sowie 1,5 h bei 130 °C abgeschätzt. Versuche werden bei jeder Zeit- und Temperaturkombination durchgeführt.

In den Abbildungen 4.17a und 4.17b ist das gleichmäßig hell lachsfarbene Pulver der Versuche *G_110_1,5_10* und *G_110_6_10* abgebildet. Bezüglich der Farbe ist optisch kein Unterschied zwischen den beiden Proben zu erkennen. Die Schüttung ist bei beiden Versuchen fest zusammengebacken, kann allerdings durch Rütteln und Klopfen des Becherglases in zentimetergroße Stücke aufgebrochen werden (siehe Abbildungen 4.17e und 4.17f). Die stückige Probe wird großteils durch Schütteln in einem verschließbaren Probengefäß in einen pulverigen Zustand überführt. Bei Versuch *G_110_6_10* bleiben mehr Agglomerate nach dem Lockerungsschritt bestehen als bei Versuch *G_110_1,5_10*, welche in beiden Fällen mit der Hand aufgebrochen werden können.



a) Draufsicht der Probe von Versuch
G_110_1,5_10



b) Draufsicht der Probe von Versuch
G_110_6_10



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuch
G_110_1,5_10



d) Seitenansicht des Pulvers von Versuch
G_110_6_10



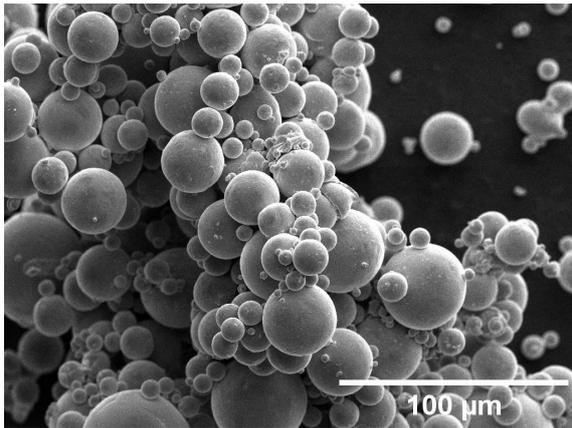
e) Beschaffenheit der Probe von Versuch
G_110_1,5_10 während des Lockerungs-
schritts



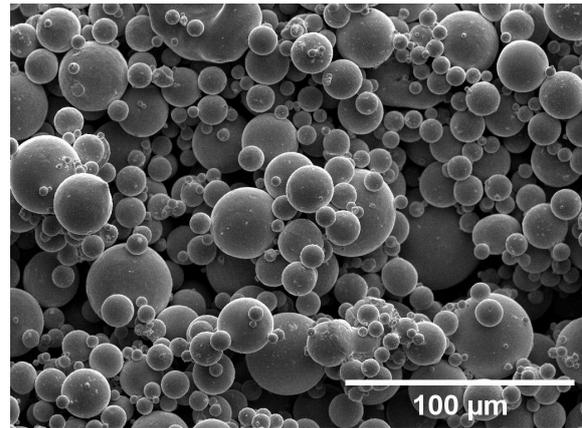
f) Beschaffenheit der Probe von Versuch
G_110_6_10 während des Lockerungsschritts

Abbildung 4.17: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche *G_110_1,5_10* und *G_110_6_10*.

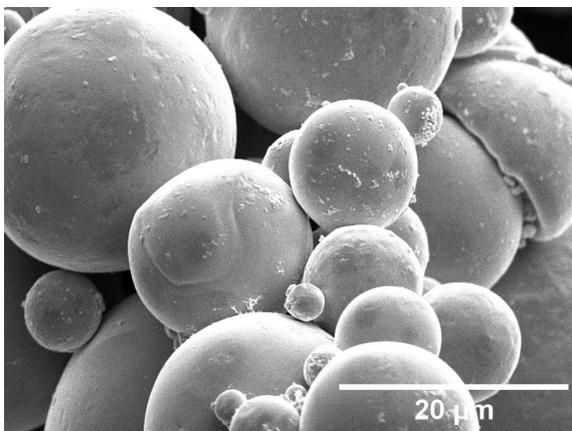
Auf den REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.18a und 4.18b sind die durch die Reduktion entstandenen Agglomerate der Versuche *G_110_1,5_10* und *G_110_6_10* zu sehen. Des Weiteren kann der Einfluss der Zeit auf die Ausgeprägtheit des Niedertemperatursinterns beobachtet werden. Die Struktur des Feinanteils erscheint bei Versuch *G_110_1,5_10* sowohl faserig als auch abgerundet, wie in Abbildung 4.18c und an den durch Pfeile markierten Beispielen in den Abbildungen 4.18e und 4.19 erkennbar ist. Im Vergleich dazu scheint die längere Versuchsdauer zu einer kugelförmigeren Struktur des Feinanteils zu führen (Beispiele dafür sind mit Pfeilen markiert), wie den Abbildungen 4.18d bis 4.18f zu entnehmen ist.



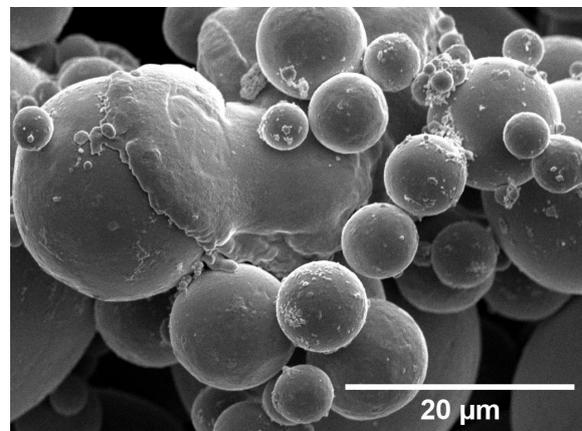
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_1,5_10}$ bei 1000-facher Vergrößerung



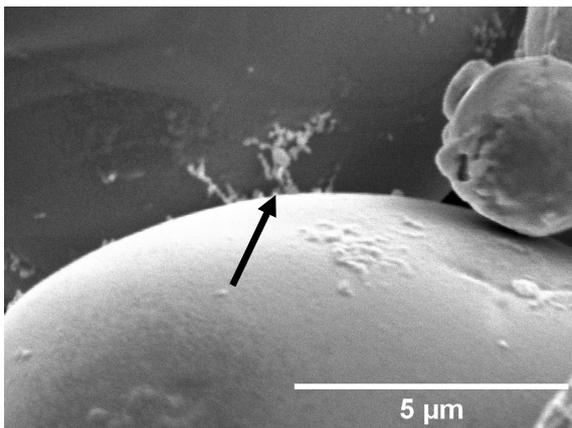
b) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_6_10}$ bei 1000-facher Vergrößerung



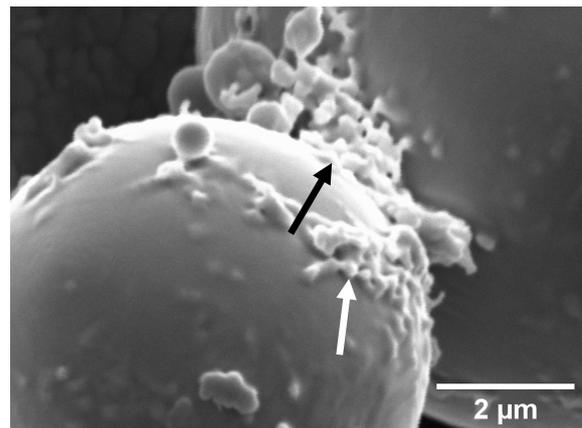
c) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_1,5_10}$ bei 5000-facher Vergrößerung



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_6_10}$ bei 5000-facher Vergrößerung



e) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_1,5_10}$ bei 24000-facher Vergrößerung; der Pfeil zeigt auf ein Beispiel der faserigen Struktur des Feinanteils



f) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{110_6_10}$ bei 30000-facher Vergrößerung; Beispiele für die kugelförmige Struktur des Feinanteils sind durch Pfeile markiert

Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen der Versuche $G_{110_1,5_10}$ und $G_{110_6_10}$ mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

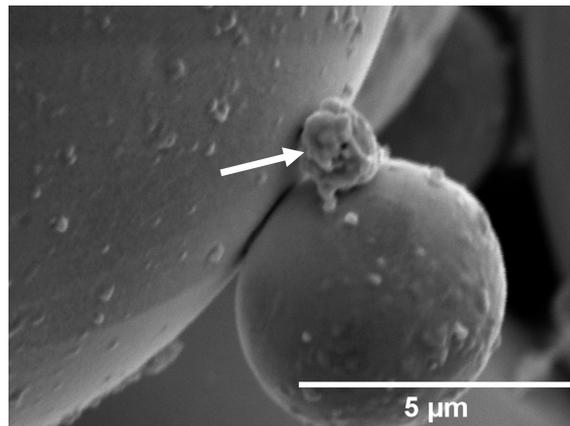


Abbildung 4.19: REM-Aufnahme von Versuch $G_{110_1,5_10}$ mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV bei 24000-facher Vergrößerung. Der Pfeil zeigt auf ein Beispiel der abgerundeten Struktur des Feinanteils.

Die Farbe des Pulvers der Versuche $G_{130_1,5_10}$ und $G_{130_6_10}$ ist gleichmäßig hell lachsfarben und mit freiem Auge nicht voneinander zu unterscheiden (siehe Abbildungen 4.20a bis 4.20d). Die Schüttung ist sehr ausgeprägt agglomeriert, kann allerdings durch Rütteln und Klopfen des Becherglases in große Stücke gebrochen werden, wie in Abbildung 4.20e zu sehen ist. Diese Stücke werden in einem verschließbaren Probengefäß durch Schütteln weiter aufgebrochen. Die nach den Lockerungsschritten bestehenden Agglomerate (siehe Abbildung 4.20f) sind bei Versuch $G_{130_6_10}$ größer als bei Versuch $G_{130_1,5_10}$. Diese können per Hand aufgebrochen werden.

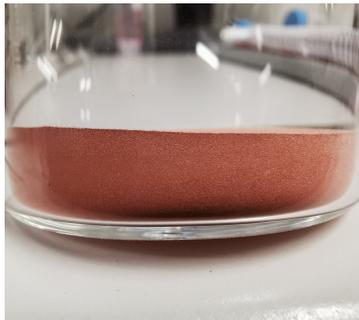
Die gebildeten Agglomerate der Versuche $G_{130_1,5_10}$ und $G_{130_6_10}$ sind in den REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.21a und 4.21b dargestellt. Der Feinanteil zwischen und auf den Partikeln hat eine abgerundete, kugelige Form angenommen, wie die durch Pfeile markierten Beispiele in den Abbildungen 4.21c bis 4.21f sowie 4.22 zeigen. Dies weist abermals auf das Niedertemperatursintern des Feinanteils hin. Die gesinterten Partikel von Versuch $G_{130_6_10}$ in Abbildung 4.21f erscheinen größer, als der Feinanteil bei $G_{130_1,5_10}$. Dies ist auf die sogenannte Ostwald Reifung [25] zurückzuführen. Dabei diffundiert Materie von kleinen Partikeln zu Größeren und verursacht ein Kornwachstum [6]. Die großen Partikel wachsen stetig an während die kleinen Partikel bis zur vollständigen Auflösung schrumpfen.



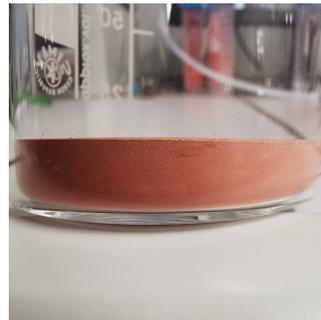
a) Draufsicht der Probe von Versuch
G_130_1,5_10



b) Draufsicht der Probe von Versuch
G_130_6_10



c) Seitenansicht des Pulvers von Versuch
G_130_1,5_10



d) Seitenansicht des Pulvers von Versuch
G_130_6_10

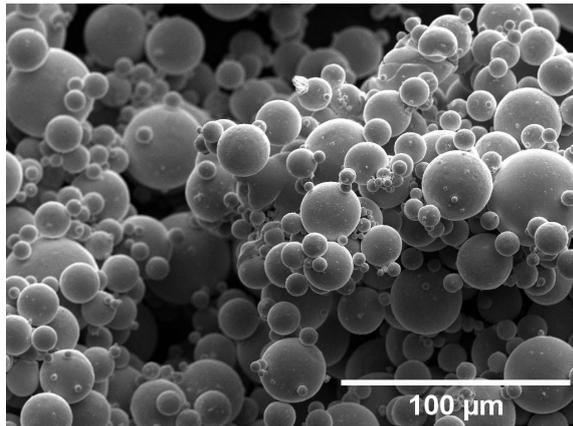


e) Beschaffenheit der Probe von Versuch
G_130_1,5_10 während des Lockerungs-
schritts

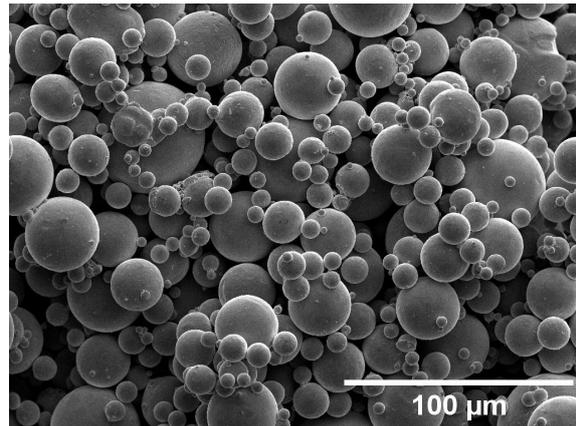


f) Beschaffenheit der Probe von Versuch
G_130_6_10 nach dem Lockerungsschritt

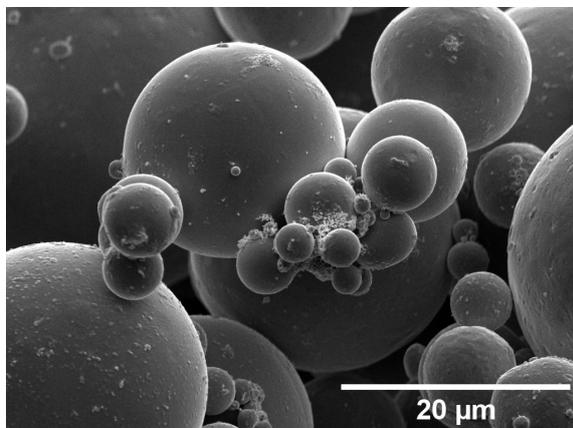
Abbildung 4.20: Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Ver-
suche G_130_1,5_10 und G_130_6_10.



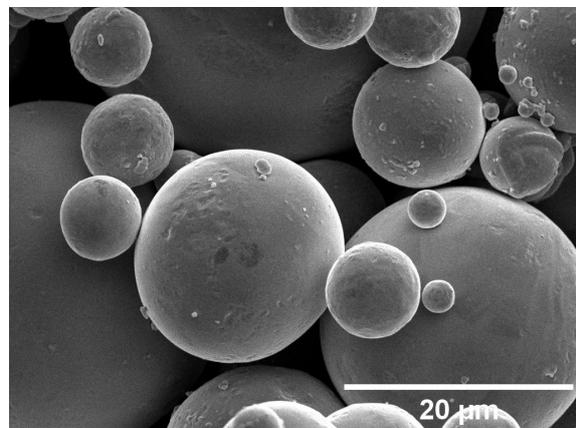
a) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_1,5_10}$ bei 1000-facher Vergrößerung



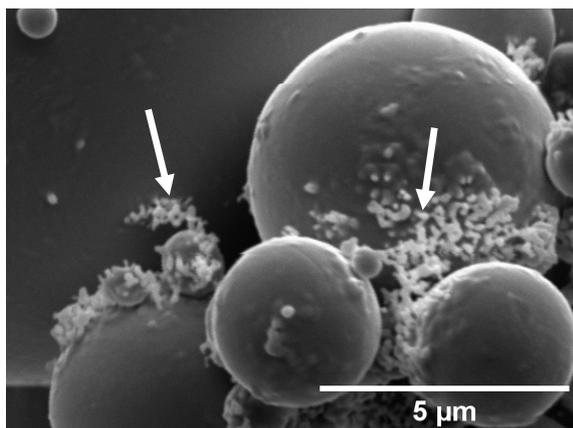
b) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_6_10}$ bei 1000-facher Vergrößerung



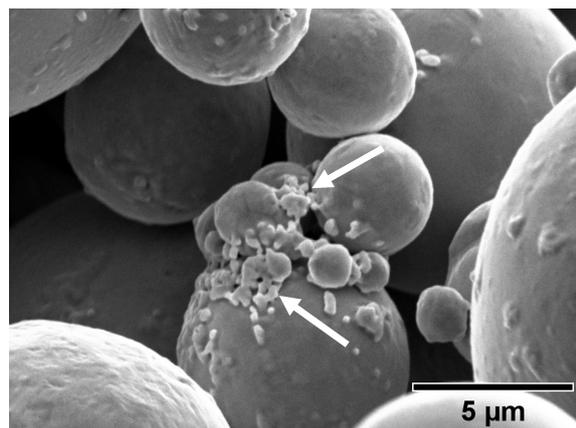
c) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_1,5_10}$ bei 5000-facher Vergrößerung



d) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_6_10}$ bei 5000-facher Vergrößerung



e) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_1,5_10}$ bei 21930-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinterten, kugelförmigen Feinanteils



f) Aufnahme des Pulvers von Versuch $G_{130_6_10}$ bei 14000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinterten, kugelförmigen Feinanteils

Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen der Versuche $G_{130_1,5_10}$ und $G_{130_6_10}$ mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.

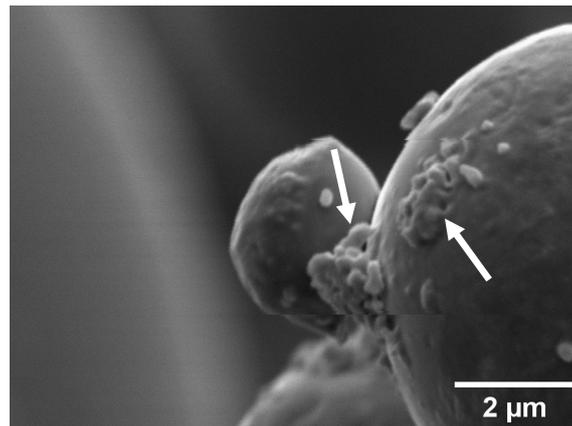


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen von Versuch $G_{130_1,5_10}$ mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV bei 26000-facher Vergrößerung. Die Pfeile zeigen auf Beispiele der abgerundeten, gesinterten Struktur des Feinanteils.

Die Farbe der Versuche beider Temperaturen ist gleichmäßig hell lachsfarben, was auf einen hohen Reduktionsgrad schließen lässt. Mit freiem Auge ist kein farblicher Unterschied zwischen den 110 °C - Versuchen und den 130 °C - Versuchen zu erkennen. Allerdings lässt sich die agglomerierte Schüttung bei den 110 °C - Versuchen schneller lösen und es bleiben weniger Agglomerate nach den Lockerungsschritten bestehen. Anhand der REM-Aufnahmen wird abermals deutlich, dass das Niedertemperatursintern des Feinanteils bei einer höheren Temperatur ausgeprägter ist und damit den längeren Lockerungsprozess bei den 130 °C - Versuchen erklärt.

In Bezug auf die Agglomeratbildung sind die besten Ergebnisse bei Versuch $G_{110_1,5_10}$ erzielt worden. Die Schüttung kann nach dem Versuch wieder gelockert werden und es bleiben weniger Agglomerate bestehen, als bei Versuch G_{110_10} . Zusätzlich ist optisch kein farblicher Unterschied des Pulvers zwischen den vier Versuchen erkennbar. Somit ist auch der Reduktionsgrad bei allen Versuchen ähnlich hoch. Aus wirtschaftlichen Gründen liegen deshalb die optimalen Betriebsbedingungen bei einer Temperatur von 110 °C und einer Zeit von 1,5 h.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausbau der Produktionskapazität und die Innovationsfähigkeit in den Bereichen Entwurf und Herstellung von Mikrochips soll EU-weit durch den Erlass des Europäischen Chip Gesetzes gefördert werden. Derzeit wird an der Substitution der Silberpartikel in der Niedertemperaturverbindungstechnik, einem wichtigen Prozessschritt bei der Bauteilassemblierung in der Mikroelektronik, durch oxidfreies Kupferpulver geforscht. Auch das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Kupferpulver soll unter anderem für diese Anwendung einsetzbar werden. Dazu wird das Kupferpulver mit Wasserstoff reduziert. Allerdings entstehen bei der Reduktion Agglomerate, welche das Pulver unbrauchbar machen. Versuche im Labormaßstab sollen Aufschluss über die derzeit unbekannte Ursache der Agglomeratbildung geben, sowie der Optimierung der Betriebsparameter *Temperatur* und *Zeit* dienen.

Die beiden Kupferoxide Cu_2O und CuO sind p-Leiter. Auf Grund eines Metallmangels im Oxidgitter entstehen Kation-Leerstellen und Elektronenlöcher, wodurch dieses Kationen durchlässig ist. Bei der Oxidation migrieren daher Kupferionen an die Oxid/Gas Phasengrenze und bilden dort mit dem chemisorbierten Sauerstoff Kupferoxide. Im Hochtemperaturbereich wird sowohl Cu_2O als auch CuO ausgebildet, sofern der Sauerstoffpartialdruck größer dem Dissoziationsdruck von CuO ist. Ansonsten besteht die gebildete Oxidschicht aus Cu_2O . Bei niedrigen und mittleren Temperaturen entsteht Cu_2O an der Oxid/Gas Phasengrenze, solange die Kupferkationen auf Grund der vorherrschenden elektrischen Felder schneller durch die Oxidschicht transportiert werden, als Elektronen. Eine Berechnung der Temperaturerhöhung eines Kupferpartikels infolge der Oxidation bei Raumtemperatur zeigt, dass bei ausreichend kleiner Partikelgröße Temperaturen nahe des Schmelzpunktes erreicht werden und somit die Hochtemperaturtheorie für Partikel < 100 nm anzuwenden ist.

Die Reduktion entspricht der Umkehrreaktion der Oxidation. Kupferionen migrieren dabei durch die Oxidschicht zur Metall/Oxid Phasengrenze und reagieren zu metallischem Kupfer. Die Reduktion mit Wasserstoff des untersuchten Kupferpulvers im Temperaturbereich von 90 bis 200 °C führt zur Agglomeratbildung. Ursache dafür können die Wahl des Reduktionsmittels, Reibungselektrizität, entstehende Ladungsungleichgewichte oder das Niedertemperatursintern des Feinanteils sein. Mithilfe von Wirbelschicht- und statischen Versuchen im Labormaßstab werden alle Ursachen analysiert.

Mithilfe der Wirbelschicht Versuche wird der Einfluss des Reduktionsmittels untersucht. Dabei werden Versuche sowohl mit H_2 als auch mit CO als Reduktionsmittel durchgeführt. Bei

allen Versuchen kommt die Wirbelschicht auf Grund von Agglomeratbildungen zum Erliegen, weshalb die Art des Reduktionsmittels die Bildung der Agglomerate nicht verursacht.

Die statischen Versuche dienen unter anderem dazu, die Effekte bewegter Partikel auszuschließen. Da auch bei diesen Versuchen eine Agglomeration des Pulvers eintritt, kann Reibungselektrizität als Ursache vernachlässigt werden. Das Pulver der statischen Versuche wird nicht nur hinsichtlich der Beschaffenheit und der Farbe des Pulvers, sondern auch mit einem REM analysiert. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sich der Feinanteil des Kupferpulvers auf der Oberfläche und zwischen den Partikeln befindet. Des Weiteren verändert sich die Struktur des Feinanteils, welcher bei hohen Temperaturen und langen Versuchszeiten kugelförmig wird. Dies ist ein Indiz auf die beim Sintern erstrebte Oberflächenreduktion der Partikel. Da sich der Feinanteil überwiegend zwischen den Partikeln befindet, wirkt dieser im gesinterten Zustand wie ein Bindemittel, das die Agglomeration des Pulvers verursacht. Diese These wird durch die Gegenüberstellung der Reaktionsenthalpie der Reduktion eines Kupferpartikels und der Schmelzenthalpie eines Satelliten bestärkt. Die Berechnung zeigt, dass durch die exotherme Reduktion ausreichend Energie frei wird, um den Satelliten aufzuschmelzen. Somit wird die Agglomeration des Kupferpulvers während der Reduktion sehr wahrscheinlich durch das Niedertemperatursintern des Feinanteils verursacht.

Die Verringerung des Feinanteils des gesichteten Pulvers erhöht zwar den Reduktionsgrad, allerdings kann die Agglomeratbildung dadurch weder verhindert noch reduziert werden. Des Weiteren ist bei großen Probenmengen der Temperaturgradient in der Schüttung zu berücksichtigen. Auf Grund der niedrigeren Temperatur in der Schüttungsmitte wird das Pulver gegebenenfalls ungleichmäßig reduziert.

Die geringste Agglomeration bei hohem Reduktionsgrad des Pulvers wird bei einer Temperatur von 110 °C und einer Versuchsdauer von 1,5 h erzielt. Diese optimierten Betriebsparameter stellen einen guten Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen der Reduktion von Kupferpulver mit H₂ dar. Hinsichtlich der Forschung und Entwicklung einer industriellen Umsetzung des Reduktionsprozesses sind bereits weitere Untersuchungen basierend auf der vorliegenden Arbeit geplant.

6 Verzeichnisse

Formelzeichen

Die nachfolgende Tabelle zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen bzw. Abkürzungen.

Tabelle 6.1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
c_P	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	molare Wärmekapazität
d_P	m	Partikeldurchmesser
H	J mol^{-1}	molare Enthalpie
$\Delta_f H$	J mol^{-1}	molare Bildungsenthalpie
$\Delta_M H$	J mol^{-1}	molare Schmelzenthalpie
$\Delta_R h$	J	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H$	J mol^{-1}	molare Reaktionsenthalpie
m	kg	Masse
MM	g mol^{-1}	Molmasse
n	mol	Stoffmenge
ρ	kg m^{-3}	Dichte
s	nm	Oxidschichtdicke
SMD	μm	Sauterdurchmesser
S_M	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	spezifische, massenbezogene Oberfläche
S_V	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	spezifische, volumenbezogene Oberfläche
T	K	Temperatur
T_S	K	Schmelztemperatur
V	m^3	Volumen
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
w	-	Gewichtsbruch

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des Mechanismus der Oxidation von Kupfer als p-Leiter. Die senkrechten Linien symbolisieren die Metall/Oxid und Oxid/Gas Phasengrenzen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Darstellung des Modells der diffusionskontrollierten Oxidation von Neil Birks [7] erstellt.	6
2.2	Darstellung der Kristallgitter von Cu_2O und CuO	7
a	Cu_2O -Gitter mit Elektronenlöchern (rot) und Kation-Leerstellen (\square) in Anlehnung an die Darstellungen des Nickeloxidgitters von Neil Birks [7].	7
b	CuO -Gitter mit Elektronenlöchern (rot) und Kation-Leerstellen (\square) in Anlehnung an die Darstellungen des Nickeloxidgitters von Neil Birks [7]. .	7
2.3	Darstellung der Entstehung eines neuen Oxidmoleküls an der Oxid/Gas Phasengrenze unter Bildung von Defektelektronen und einer Kation-Leerstelle (\square) am Beispiel des CuO Kristallgitters in Anlehnung an die Darstellungen von Neil Birks [7] (dort gezeigt am Beispiel des Nickeloxidgitters).	7
2.4	Darstellung der berechneten Temperatur T_E von Kupferpartikeln unterschiedlicher Größe ($d_P \leq 2 \mu\text{m}$) am Ende der Oxidation infolge der Ausbildung von Oxidschichtdicken s , ausgehend von Raumtemperaturbedingungen ($T_A = 25^\circ\text{C}$) am Beginn der Oxidation.	12
2.5	Darstellung des Mechanismus der Reduktion von Kupfer. Die senkrechten Linien symbolisieren die Metall/Oxid und Oxid/Gas Phasengrenzen.	12
2.6	Darstellung des Richardson-Ellingham Diagramms nach Neil Birks [7]. Die strichlierte und strichpunktierte Linie zeigen die Ermittlung des mindestens notwendigen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses für die Reduktion von Cu_2O , dieses beträgt bei 200°C als molares Verhältnis $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 10^{-9}$. Die Linien der beiden Reaktanten sind rot markiert.	13
2.7	Darstellung des Richardson-Ellingham Diagramms nach Neil Birks [7]. Die strichlierte und punktierte Linie zeigen die Ermittlung des mindestens notwendigen CO/CO_2 -Verhältnisses für die Reduktion von Cu_2O , dieses beträgt bei 200°C als molares Verhältnis $\text{CO}/\text{CO}_2 = 10^{-10}$. Die Linien der beiden Reaktanten sind rot markiert.	15
2.8	Skizze eines oxidierten Partikels (links) und eines Partikels mit partieller Reduktion der Oxidschicht zu elementarem Kupfer (rechts).	16
2.9	Skizzierung des Reaktionsmechanismus der Reduktion von Kupferoxid am partiell reduzierten Partikel.	16

2.10	Skizzierung der durch die Reduktion entstehenden Ladungen am partiell reduzierten Partikel.	17
2.11	Skizzierung von agglomerierten, partiell reduzierten Kupferpartikeln.	17
2.12	Skizze der Position des Nanopartikels (50 nm) für die Berechnungen der Reaktionsenthalpie der Reduktion $\Delta_R h_{Red}$ eines Mikropartikels (20 μm) und die benötigte Enthalpie zum Aufschmelzen $\Delta_R h_M$ des Nanopartikels.	19
2.13	Darstellung der Ergebnisse von der Berechnung des Betrages der Reaktionsenthalpie $ \Delta_R h_{Red} $ für die Reduktion eines Mikropartikels ($SMD = 20 \mu\text{m}$, $s = 22,3 \text{ nm}$) und der Enthalpie $\Delta_R h_M$ für das Aufschmelzen eines Nanopartikels ($d_P = 50 \text{ nm}$) in einem Temperaturbereich von 90 bis 200 °C.	24
3.1	Unterschiedliche Darstellungen des Aufbaus der Wirbelschicht: (1) Filterkerze <i>SIKA-R IS 5</i> (Material: gesinterter Edelstahl 1.4404, Durchströmbarkeitskoeffizienten: $\alpha = 0,80 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ und $\beta = 0,90 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, Abmessungen des gesinteren Abschnitts: $L : 150 \text{ mm}$ und $\varnothing_{Innen} = 12,7 \text{ mm}$ und $Wandstärke = 1,5 \text{ mm}$), (2) Probenraum, (3) Zylinder mit Schaufenster, (4) Thermoelement von Typ K, (5) Schelle, (6) Heizschlauch, (7) Verbindung zum Absaugungsrohr, (8) Absaugung.	26
a	Skizzierung des Aufbaus der Wirbelschicht, Abmessungen in mm	26
b	Fotografie des Aufbaus der Wirbelschicht	26
3.2	Darstellungen des Aufbaus des verwendeten Autoklaven: (1) elektrische Mantelheizung, (2) Hochdruckreaktor (Abmessungen Innen: $H : 108 \text{ mm}$, $\varnothing : 68 \text{ mm}$), (3) Deckel, (4) Ventil zur Vakuumpumpe, (5) Ventil für die H_2 -Zufuhr, (6) Drucktransmitter mit digitaler Anzeige, (7) Thermoelement von Typ K, (8) Hülse für das Thermoelement, (9) Becherglas (20 ml oder 100 ml) mit Probe.	28
a	Skizze des Autoklavenquerschnitts	28
b	Fotografie des Autoklaven	28
3.3	Fotografie des Versuchsaufbaus für die statischen Versuche: (10) Vakuumpumpe, (11) Autoklav, (12) Absaugung, (13) Haupthahn der Wasserstoffzufuhr, (14) Datenaufzeichnung und -visualisierung, (15) Bedienelement der elektrischen Heizung.	29
4.1	Fotografien des Ausgangszustands der beiden untersuchten Pulver.	31
a	Farbe des Pulvers <i>NG</i> im Ausgangszustand	31
b	Farbe des Pulvers <i>G</i> im Ausgangszustand	31
4.2	REM-Aufnahmen der zu untersuchenden Pulver <i>NG</i> und <i>G</i> im Ausgangszustand mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.	32
a	Aufnahme des Pulvers <i>NG</i> im Ausgangszustand bei 1000-facher Vergrößerung	32

b	Aufnahme des Pulvers <i>G</i> im Ausgangszustand bei 1000-facher Vergrößerung	32
c	Aufnahme des Pulvers <i>NG</i> im Ausgangszustand bei 2500-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln	32
d	Aufnahme des Pulvers <i>G</i> im Ausgangszustand bei 4000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln	32
4.3	Fotografien des reduzierten Kupferpulvers nach dem Wirbelschichtversuch 1 mit H_2 als Reduktionsmittel.	33
a	Aufgetürmte Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand	33
b	Draufsicht der aufgetürmten Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand	33
c	Durch Rütteln gelockerte Schüttung	33
d	Gebildete Agglomerationen	33
4.4	Fotografien des reduzierten Kupferpulvers nach Wirbelschichtversuch 2 mit CO als Reduktionsmittel.	34
a	Aufgetürmte Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand	34
b	Seitenansicht der aufgetürmten Schüttung der Wirbelschicht nach dem Stillstand	34
c	Durch Rütteln gelockerte Schüttung	34
d	Gebildete Agglomerationen	34
4.5	Vergleich der Ergebnisse der Wirbelschichtversuche 1 und 2 mit H_2 (oben) und CO (unten) als Reduktionsmittel.	35
4.6	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>NG_90_1_3</i> und <i>NG_90_24_3</i>	36
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_90_1_3</i>	36
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_90_24_3</i>	36
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_90_1_3</i>	36
d	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_90_24_3</i>	36
e	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_90_1_3</i> nach dem Lockerungsschritt	36
f	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_90_24_3</i> nach dem Lockerungsschritt	36
4.7	REM-Aufnahmen der Versuche <i>NG_90_1_3</i> und <i>NG_90_24_3</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.	37
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_1_3</i> bei 1000-facher Vergrößerung	37
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_24_3</i> bei 1000-facher Vergrößerung	37

c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_1_3</i> bei 5000-facher Vergrößerung	37
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_24_3</i> bei 5000-facher Vergrößerung	37
e	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_1_3</i> bei 15000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln	37
f	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_90_24_3</i> bei 10000-facher Vergrößerung; Pfeil A zeigt beispielhaft auf den Feinanteil auf der Oberfläche des Partikels und Pfeil B auf den Feinanteil zwischen den Partikeln	37
4.8	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>NG_200_1_3</i> und <i>NG_200_24_3</i>	38
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_200_1_3</i>	38
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_200_24_3</i>	38
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_200_1_3</i>	38
d	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_200_24_3</i>	38
e	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_200_1_3</i> nach dem Lockerungsschritt	38
f	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_200_24_3</i> nach dem Lockerungsschritt	38
4.9	REM-Aufnahmen der Versuche <i>NG_200_1_3</i> und <i>NG_200_24_3</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV.	39
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_200_1_3</i> bei 1500-facher Vergrößerung	39
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_200_24_3</i> bei 1000-facher Vergrößerung	39
c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_200_1_3</i> bei 5000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen beispielhaft auf die abgerundete Struktur des Feinanteils zwischen den Partikeln	39
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>NG_200_24_3</i> bei 5000-facher Vergrößerung; der Pfeil zeigt beispielhaft auf die abgerundete Struktur des Feinanteils zwischen den Partikeln	39
4.10	Gegenüberstellung des berechneten Betrags der Reduktionenthalpie $ \Delta_R h_{Red} $ eines Mikropartikel ($SMD = 13,7 \mu m$, $s = 15,2 nm$, $500 ppm O_2$) und der Enthalpie $\Delta_R h_M$ für das Aufschmelzen eines Nanopartikels ($d_P = 50 nm$) in einem Temperaturbereich von 90 bis 200 °C.	41
4.11	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>G_90_1_10</i> und <i>G_90_24_10</i>	42
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_90_1_10</i>	42
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_90_24_10</i>	42
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuche <i>G_90_1_10</i>	42

d	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_90_24_10</i>	42
e	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_90_1_10</i> nach dem Lockerungsschritt	42
f	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_90_24_10</i> während des Lockerungsschritts	42
4.12	REM-Aufnahmen der Versuche <i>G_90_1_10</i> und <i>G_90_24_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV. .	43
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_90_1_10</i> bei 2000-facher Vergrößerung	43
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_90_24_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	43
c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_90_1_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung; die Pfeile weisen auf Beispiele für die faserige Struktur des Feinanteils hin	43
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_90_24_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung; der Pfeil weist auf ein Beispiel für die faserige Struktur des Feinanteils hin	43
e	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_90_1_10</i> bei 10000-facher Vergrößerung; der Pfeil weist auf ein Beispiel für die faserige Struktur des Feinanteils hin	43
4.13	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>G_200_1_10</i> und <i>G_200_24_10</i>	44
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_200_1_10</i>	44
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_200_24_10</i>	44
c	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_200_1_10</i> nach dem Lockerungsschritt	44
d	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_200_24_10</i> nach dem Lockerungsschritt	44
e	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_200_24_10</i>	44
4.14	REM-Aufnahmen der Versuche <i>G_200_1_10</i> und <i>G_200_24_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0 kV. .	45
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_1_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	45
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_24_10</i> bei 500-facher Vergrößerung	45
c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_1_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	45
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_24_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	45

e	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_1_10</i> bei 15000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinterten, kugelförmigen Feinanteils	45
f	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_200_24_10</i> bei 24000-facher Vergrößerung; der Pfeil deutet auf den Sinterhals, welcher möglicherweise durch das Niedertemperatursintern des Feinanteils entstanden ist	45
4.15	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers von Versuch <i>NG_90_24_20</i>	47
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_90_24_20</i>	47
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_90_24_20</i> in der Hälfte der Schüttung	47
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_90_24_20</i>	47
d	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_90_24_20</i> nach dem Lockerungsschritt	47
4.16	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers von Versuch <i>NG_200_24_20</i>	48
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>NG_200_24_20</i>	48
b	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>NG_200_24_20</i>	48
c	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>NG_200_24_20</i> nach dem Lockerungsschritt	48
4.17	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>G_110_1,5_10</i> und <i>G_110_6_10</i>	50
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_110_1,5_10</i>	50
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_110_6_10</i>	50
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_110_1,5_10</i>	50
d	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_110_6_10</i>	50
e	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_110_1,5_10</i> während des Lockerungsschritts	50
f	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_110_6_10</i> während des Lockerungsschritts	50
4.18	REM-Aufnahmen der Versuche <i>G_110_1,5_10</i> und <i>G_110_6_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0kV.	51
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_1,5_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	51
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_6_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	51
c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_1,5_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	51
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_6_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	51

e	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_1,5_10</i> bei 24000-facher Vergrößerung; der Pfeil zeigt auf ein Beispiel der faserigen Struktur des Feinanteils	51
f	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_110_6_10</i> bei 30000-facher Vergrößerung; Beispiele für die kugelförmige Struktur des Feinanteils sind durch Pfeile markiert	51
4.19	REM-Aufnahme von Versuch <i>G_110_1,5_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0kV bei 24000-facher Vergrößerung. Der Pfeil zeigt auf ein Beispiel der abgerundeten Struktur des Feinanteils.	52
4.20	Fotografien verschiedener Ansichten des reduzierten Kupferpulvers der Versuche <i>G_130_1,5_10</i> und <i>G_130_6_10</i>	53
a	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_130_1,5_10</i>	53
b	Draufsicht der Probe von Versuch <i>G_130_6_10</i>	53
c	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_130_1,5_10</i>	53
d	Seitenansicht des Pulvers von Versuch <i>G_130_6_10</i>	53
e	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_130_1,5_10</i> während des Lockerungsschritts	53
f	Beschaffenheit der Probe von Versuch <i>G_130_6_10</i> nach dem Lockerungsschritt	53
4.21	REM-Aufnahmen der Versuche <i>G_130_1,5_10</i> und <i>G_130_6_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0kV.	54
a	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_1,5_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	54
b	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_6_10</i> bei 1000-facher Vergrößerung	54
c	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_1,5_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	54
d	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_6_10</i> bei 5000-facher Vergrößerung	54
e	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_1,5_10</i> bei 21930-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinterten, kugelförmigen Feinanteils	54
f	Aufnahme des Pulvers von Versuch <i>G_130_6_10</i> bei 14000-facher Vergrößerung; die Pfeile zeigen auf Beispiele des gesinterten, kugelförmigen Feinanteils	54
4.22	REM-Aufnahmen von Versuch <i>G_130_1,5_10</i> mit einem Sekundärelektronen Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10,0kV bei 26000-facher Vergrößerung. Die Pfeile zeigen auf Beispiele der abgerundeten, gesinterten Struktur des Feinanteils.	55

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter für die Berechnung der Enthalpien, welche mit Hilfe der Gleichung $H_i(t) = A \cdot t + B \cdot t^2/2 + C \cdot t^3/3 + D \cdot t^4/4 - E \cdot 1/t + F$ mit $t = T$ in $K/1000$ berechnet werden [22].	22
3.1	Geräteeinstellungen der Wirbelschichtversuche.	27
3.2	Übersicht der durchgeführten statischen Versuche. Die Bezeichnung der Versuche setzt sich aus Pulverart_Solltemperatur_Versuchsdauer_Druck zusammen. Die Abkürzungen <i>NG</i> und <i>G</i> stehen für <i>nicht gesichtet</i> und <i>gesichtet</i> und bezieht sich auf den Ausgangszustand des Pulvers. T_{Th} entspricht der eingestellten Temperatur der Mantelheizung.	30
6.1	Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen	58
7.1	Die für die Berechnung des Temperaturanstiegs eines Kupferpartikels bei der Oxidation verwendeten Daten.	I
7.2	Die für die Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Reduktion eines Mikropartikels und der Enthalpie für das Aufschmelzen eines Nanopartikels verwendeten Daten.	I

Literatur

- [1] Generaldirektion Kommunikation. *Europäisches Chip-Gesetz*. Europäische Kommission. URL: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-chips-act_de (besucht am 03.09.2023).
- [2] Herbert Schwarzbauer und Reinhold Kuhnert. „Novel large area joining technique for improved power device performance“. In: *Conference Record of the IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 1989, 1348–1351 vol.2. DOI: 10.1109/IAS.1989.96818.
- [3] Josef Lutz. *Halbleiter-Leistungsbaulemente: Physik, Eigenschaften, Zuverlässigkeit*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. ISBN: 9783642297953.
- [4] Kim Siow und Y.T. Lin. „Identifying the Development State of Sintered Silver (Ag) as Bonding Material in Microelectronic Packaging via A Patent Landscape Study“. In: *Journal of Electronic Packaging* 138 (März 2016). DOI: 10.1115/1.4033069.
- [5] Julian Kahler u. a. „Sintering of copper particles for die attach“. In: *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 2.10 (2012), S. 1587–1591.
- [6] Werner Schatt, Klaus-Peter Wieters und Bernd Kieback. *Pulvermetallurgie : Technologien und Werkstoffe*. 2. Auflage. Springer-Verlag, 2007.
- [7] Neil Birks. *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. eng. 2. Edition. 2006. ISBN: 9780521485173.
- [8] Patrick J.M. Isherwood und J. Michael Walls. „Cupric oxide-based p-type transparent conductors“. In: *Energy Procedia* 60 (2014), S. 129–134.
- [9] Stanislaw Mrowec und Andrzej Stokłosa. „Oxidation of copper at high temperatures“. In: *Oxidation of Metals* 3.3 (1971), S. 291–311.
- [10] Zhigang Zak Fang. *Sintering of advanced materials*. Elsevier, 2010. Kap. 8 Vacuum sintering.
- [11] Karl Hauffe. „Oxydations- und Korrosionsvorgänge bei mittleren und niedrigen Temperaturen“. In: *Materials and Corrosion* 6.3 (1955), S. 117–130.
- [12] Ilia Platzman u. a. „Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.4 (2008), S. 1101–1108.
- [13] Peter Atkins und Julio de Paula. *Atkin's Physical Chemistry*. 8. Edition. Oxford University Press, 2006, S. 997. ISBN: 9780198700722.

- [14] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *Gestis Stoffdatenbank*. Deutsche Gesetzlichen Unfallversicherung. 2023. URL: <https://gestis.dguv.de/search> (besucht am 22. 07. 2023).
- [15] Matthias Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. Springer-Verlag, 2008.
- [16] Morsi M. Mahmoud. „Characterization of the Native Oxide Shell of Copper Metal Powder Spherical Particles“. In: *Materials* 15.20 (2022). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma15207236. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/20/7236>.
- [17] Wolfgang Seith und Theodor Heumann. *Diffusion in Metallen*. 2. Springer-Verlag, 1955.
- [18] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik*. 3. überarbeitete Auflage. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. ISBN: 3-540-20210-2.
- [19] Xiangdong Liu und Hiroshi Nishikawa. „Improved joint strength with sintering bonding using microscale Cu particles by an oxidation-reduction process“. In: *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. IEEE. 2016, S. 455–460.
- [20] Duning Deng u. a. „Preparation of copper nanoparticles with low sintering temperature“. In: *2012 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP)*. IEEE. 2012, S. 1–4.
- [21] Jonas Zürcher u. a. „All-copper flip chip interconnects by pressureless and low temperature nanoparticle sintering“. In: *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. IEEE. 2016, S. 343–349.
- [22] Donald R. Burgess Jr. *Thermochemical Data. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Hrsg. von Linstrom P.J. und Mallard W.G. National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg MD, 20899. 1998. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1317391&Units=SI&Mask=6F#Thermo-Condensed> (besucht am 03. 07. 2023).
- [23] Nina Schlemmer. „Programmierung einer Regelung und Steuerung für eine Gasmischstation“. Bachelorarb. Montanuniversität Leoben, 2022.
- [24] Svante Arrhenius. „Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889), S. 226–248.
- [25] Wilhelm Ostwald. „Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 34.1 (1900), S. 495–503.

7 Anhang

Tabelle 7.1: Die für die Berechnung des Temperaturanstiegs eines Kupferpartikels bei der Oxidation verwendeten Daten.

Formelzeichen	Einheit	Wert
d_P	nm	20
s	nm	2
$\Delta_f H_{Cu_2O}$	kJ mol^{-1}	-168,6 [13]
$MM(Cu_2O)$	g mol^{-1}	143,08
c_{p,Cu_2O}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	63,64 [13]
ρ_{Cu_2O}	kg m^{-3}	6000 [14]
$MM(Cu)$	g mol^{-1}	63,54
$c_{p,Cu}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	24,44 [13]
ρ_{Cu}	kg m^{-3}	8960 [13]
T_A	$^{\circ}\text{C}$	25

Tabelle 7.2: Die für die Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Reduktion eines Mikropartikels und der Enthalpie für das Aufschmelzen eines Nanopartikels verwendeten Daten.

Formelzeichen	Einheit	Wert
SMD	μm	20
d_P	nm	50
$MM(Cu_2O)$	g mol^{-1}	143,08
ρ_{Cu_2O}	kg m^{-3}	6000 [14]
$MM(Cu)$	g mol^{-1}	63,54
ρ_{Cu}	kg m^{-3}	8960 [13]
$MM(O_2)$	g mol^{-1}	32
T_S	$^{\circ}\text{C}$	1084,8 [22]

Abbildung A: Bericht der Messung A der Korngrößenverteilung von Pulver G



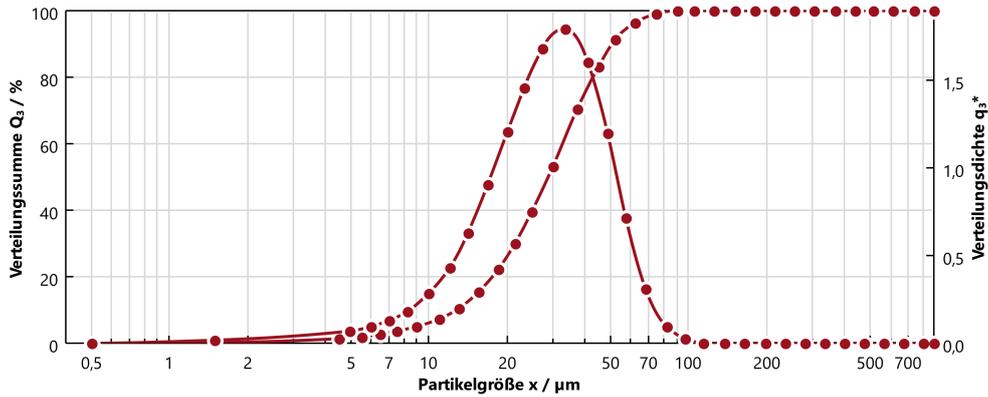
CuOF

2023-06-30 11:59:05

PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG

PAQXOS 5.1.1 FREE

$x_{10,3} = 12,67 \mu\text{m}$ $x_{50,3} = 28,85 \mu\text{m}$ $x_{90,3} = 51,41 \mu\text{m}$ SMD = 21,07 μm $C_{opt} = 5,51 \%$
 $x_{16,3} = 15,78 \mu\text{m}$ $x_{84,3} = 45,79 \mu\text{m}$ $x_{99,3} = 74,81 \mu\text{m}$ VMD = 30,87 μm SY = 98,93 %



VERTEILUNGSSUMME

x_o / μm	Q_3 / %	x_o / μm	Q_3 / %
4,50	1,35	75,00	99,04
5,50	1,99	90,00	99,82
6,50	2,69	105,00	100,00
7,50	3,49	125,00	100,00
9,00	4,93	150,00	100,00
11,00	7,39	180,00	100,00
13,00	10,52	215,00	100,00
15,50	15,34	255,00	100,00
18,50	22,32	305,00	100,00
21,50	30,19	365,00	100,00
25,00	39,75	435,00	100,00
30,00	53,05	515,00	100,00
37,50	70,46	615,00	100,00
45,00	83,15	735,00	100,00
52,50	91,16	875,00	100,00
62,50	96,59		

VERTEILUNGSDICHTE (LOG.)

x_m / μm	q_3 lg	x_m / μm	q_3 lg
1,50	0,014	68,47	0,309
4,97	0,073	82,16	0,098
5,98	0,097	97,21	0,027
6,98	0,128	114,56	0,000
8,22	0,182	136,93	0,000
9,95	0,282	164,32	0,000
11,96	0,431	196,72	0,000
14,20	0,632	234,15	0,000
16,93	0,908	278,88	0,000
19,94	1,206	333,65	0,000
23,18	1,459	398,47	0,000
27,39	1,680	473,31	0,000
33,54	1,796	562,78	0,000
41,08	1,603	672,33	0,000
48,61	1,196	801,95	0,000
57,28	0,717		

SYSTEM

Gerät HELOS (H4439) & RODOS/T4, R5
 Referenz 2023-06-30 11:58:33
 Software PAQXOS 5.1.1

TRIGGERBEDINGUNG

Start Auslöser
 Gültig $1\% \leq C_{opt} \leq 50\%$
 Stop $5 \leq C_{opt} \leq 1\%$ oder 5 s Echtzeit

DISPERGIERMETHODE

Druck 3 bar
 Unterdruck 169 mbar
 Drehzahl 0 %

Dosierer VIBRI
 Förderrate 50 %
 Spaltweite 15 mm

BENUTZERDEF. PARAMETER

User VTIU_JE
 Cycle 2
 Subsample #
 SN disperser

KOMMENTAR

Abbildung B: Bericht der Messung B der Korngrößenverteilung von Pulver G



Sympatec GmbH
System | Partikel | Technik

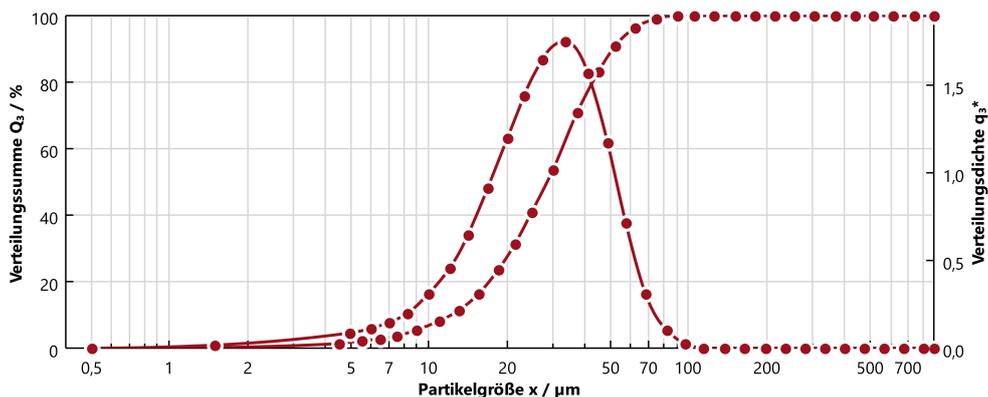
CuOF

2023-06-30 11:51:11

PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG

PAQXOS 5.1.1 FREE

$x_{10,3}$ = 12,14 μm $x_{50,3}$ = 28,56 μm $x_{90,3}$ = 51,45 μm SMD = 20,59 μm C_{opt} = 3,80 %
 $x_{16,3}$ = 15,30 μm $x_{84,3}$ = 45,74 μm $x_{99,3}$ = 75,18 μm VMD = 30,63 μm SY = 98,96 %



VERTEILUNGSSUMME

x_o / μm	Q_3 / %	x_o / μm	Q_3 / %
4,50	1,43	75,00	98,99
5,50	2,14	90,00	99,81
6,50	2,94	105,00	100,00
7,50	3,84	125,00	100,00
9,00	5,45	150,00	100,00
11,00	8,12	180,00	100,00
13,00	11,42	215,00	100,00
15,50	16,39	255,00	100,00
18,50	23,43	305,00	100,00
21,50	31,25	365,00	100,00
25,00	40,69	435,00	100,00
30,00	53,77	515,00	100,00
37,50	70,80	615,00	100,00
45,00	83,23	735,00	100,00
52,50	91,11	875,00	100,00
62,50	96,50		

VERTEILUNGSDICHTE (LOG.)

x_m / μm	q_3 lg	x_m / μm	q_3 lg
1,50	0,015	68,47	0,314
4,97	0,082	82,16	0,103
5,98	0,110	97,21	0,029
6,98	0,145	114,56	0,000
8,22	0,203	136,93	0,000
9,95	0,307	164,32	0,000
11,96	0,455	196,72	0,000
14,20	0,651	234,15	0,000
16,93	0,916	278,88	0,000
19,94	1,199	333,65	0,000
23,18	1,441	398,47	0,000
27,39	1,652	473,31	0,000
33,54	1,757	562,78	0,000
41,08	1,569	672,33	0,000
48,61	1,177	801,95	0,000
57,28	0,713		

SYSTEM

Gerät HELOS (H4439) & RODOS/T4, R5
Referenz 2023-06-30 11:50:58
Software PAQXOS 5.1.1

TRIGGERBEDINGUNG

Start Auslöser
Gültig $1\% \leq C_{\text{opt}} \leq 50\%$
Stop $5 \leq C_{\text{opt}} \leq 1\%$ oder 5 s Echtzeit

DISPERGIERMETHODE

Druck 3 bar
Unterdruck 169 mbar
Drehzahl 0 %

Dosierer VIBRI
Förderrate 50 %
Spaltweite 15 mm

BENUTZERDEF. PARAMETER

User VTIU_JE
Cycle 1
Subsample #
SN disperser

KOMMENTAR

Abbildung C: Bericht der Messung A der Korngrößenverteilung von Pulver NG

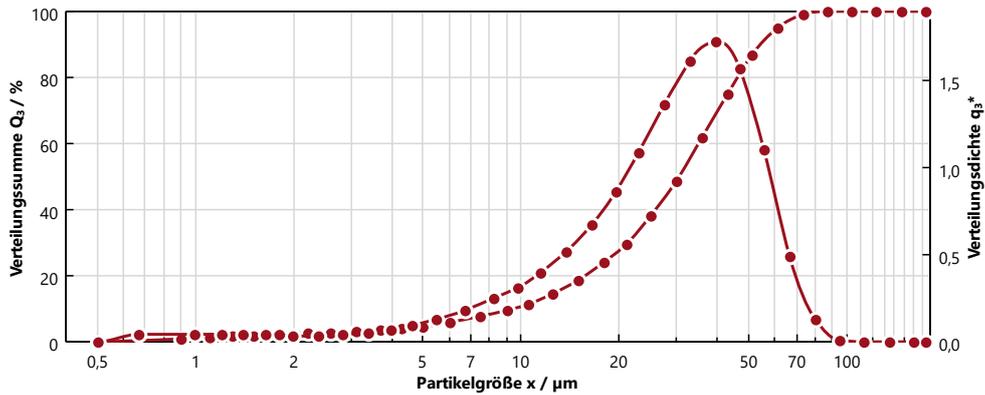


Proben 1 bis 6
2023-05-05 10:12:49

PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG

PAQXOS 5.1.1 FREE

$x_{10,3} = 9,38 \mu\text{m}$ $x_{50,3} = 30,55 \mu\text{m}$ $x_{90,3} = 54,95 \mu\text{m}$ SMD = 13,75 μm $C_{opt} = 17,22 \%$
 $x_{16,3} = 13,39 \mu\text{m}$ $x_{84,3} = 49,21 \mu\text{m}$ $x_{99,3} = 72,98 \mu\text{m}$ VMD = 31,56 μm SY = 99,08 %



VERTEILUNGSSUMME

$x_o / \mu\text{m}$	$Q_3 / \%$	$x_o / \mu\text{m}$	$Q_3 / \%$
0,90	1,03	15,00	18,62
1,10	1,42	18,00	23,97
1,30	1,74	21,00	29,76
1,50	1,99	25,00	38,03
1,80	2,30	30,00	48,82
2,20	2,62	36,00	61,62
2,60	2,89	43,00	74,97
3,10	3,21	51,00	86,61
3,70	3,61	61,00	95,19
4,30	4,07	73,00	99,01
5,00	4,70	87,00	99,96
6,00	5,74	103,00	100,00
7,50	7,51	123,00	100,00
9,00	9,46	147,00	100,00
10,50	11,56	175,00	100,00
12,50	14,55		

VERTEILUNGSDICHTE (LOG.)

$x_m / \mu\text{m}$	$q_3 \lg$	$x_m / \mu\text{m}$	$q_3 \lg$
0,67	0,040	13,69	0,514
0,99	0,045	16,43	0,675
1,20	0,044	19,44	0,866
1,40	0,041	22,91	1,092
1,64	0,039	27,39	1,362
1,99	0,037	32,86	1,617
2,39	0,037	39,34	1,730
2,84	0,041	46,83	1,570
3,39	0,052	55,78	1,103
3,99	0,071	66,73	0,490
4,64	0,096	79,69	0,125
5,48	0,131	94,66	0,005
6,71	0,183	112,56	0,000
8,22	0,246	134,47	0,000
9,72	0,313	160,39	0,000
11,46	0,395		

SYSTEM

Gerät HELOS (H4439) & RODOS/T4, R3
Referenz 2023-05-05 10:12:16
Software PAQXOS 5.1.1

TRIGGERBEDINGUNG

Start Auslöser
Gültig $1\% \leq C_{opt} \leq 50\%$
Stop $5 \leq C_{opt} \leq 1\%$ oder 5 s Echtzeit

DISPERGIERMETHODE

Druck 2 bar
Unterdruck 178 mbar
Drehzahl 0 %

Dosierer VIBRI
Förderrate 50 %
Spaltweite 15 mm

BENUTZERDEF. PARAMETER

User VTIU_JE
Cycle 2
Subsample #
SN disperser

KOMMENTAR

Abbildung D: Bericht der Messung B der Korngrößenverteilung von Pulver NG

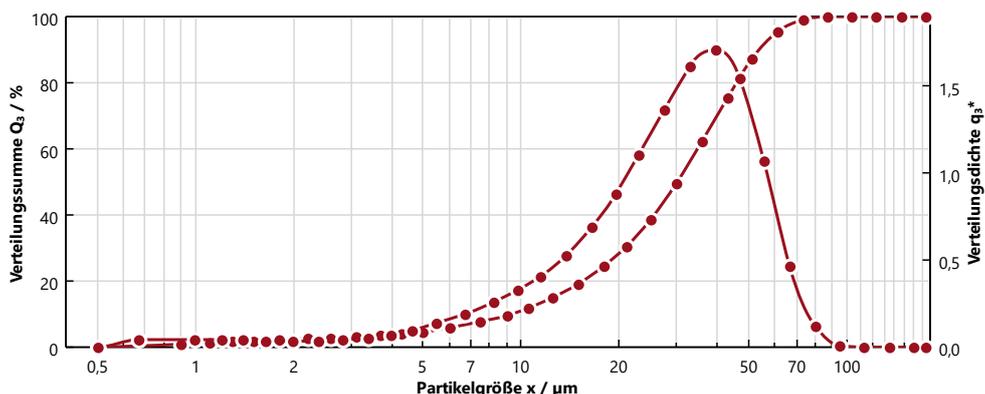


Proben 1 bis 6
2023-05-05 10:14:33

PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG

PAQXOS 5.1.1 FREE

$x_{10,3}$ = 9,24 μm $x_{50,3}$ = 30,15 μm $x_{90,3}$ = 54,48 μm SMD = 13,63 μm C_{opt} = 26,29 %
 $x_{16,3}$ = 13,14 μm $x_{84,3}$ = 48,83 μm $x_{99,3}$ = 72,74 μm VMD = 31,21 μm SY = 99,10 %



VERTEILUNGSSUMME

x_o / μm	Q_3 / %	x_o / μm	Q_3 / %
0,90	1,04	15,00	19,12
1,10	1,43	18,00	24,60
1,30	1,74	21,00	30,50
1,50	2,00	25,00	38,86
1,80	2,31	30,00	49,69
2,20	2,62	36,00	62,45
2,60	2,89	43,00	75,67
3,10	3,20	51,00	87,10
3,70	3,61	61,00	95,43
4,30	4,08	73,00	99,08
5,00	4,72	87,00	99,97
6,00	5,79	103,00	100,00
7,50	7,63	123,00	100,00
9,00	9,65	147,00	100,00
10,50	11,82	175,00	100,00
12,50	14,92		

VERTEILUNGSDICHTE (LOG.)

x_m / μm	q_3 lg	x_m / μm	q_3 lg
0,67	0,041	13,69	0,530
0,99	0,045	16,43	0,692
1,20	0,044	19,44	0,882
1,40	0,041	22,91	1,104
1,64	0,039	27,39	1,368
1,99	0,036	32,86	1,612
2,39	0,037	39,34	1,713
2,84	0,041	46,83	1,542
3,39	0,053	55,78	1,071
3,99	0,072	66,73	0,467
4,64	0,098	79,69	0,117
5,48	0,135	94,66	0,005
6,71	0,190	112,56	0,000
8,22	0,256	134,47	0,000
9,72	0,324	160,39	0,000
11,46	0,409		

SYSTEM

Gerät HELOS (H4439) & RODOS/T4, R3
Referenz 2023-05-05 10:14:06
Software PAQXOS 5.1.1

TRIGGERBEDINGUNG

Start Auslöser
Gültig 1 % $\leq C_{opt} \leq 50$ %
Stop 5 s $C_{opt} \leq 1$ % oder 5 s Echtzeit

DISPERGIERMETHODE

Druck 2 bar
Unterdruck 178 mbar
Drehzahl 0 %

Dosierer VIBRI
Förderrate 50 %
Spaltweite 15 mm

BENUTZERDEF. PARAMETER

User VTIU_JE
Cycle 3
Subsample #
SN disperser

KOMMENTAR