



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6816

# **Thermische und elektrische Leitpfade in Cordierit durch lasergestütztes Dispergieren von metallischen Hartstoffen und Wolfram**

**S. Schreck**

Institut für Materialforschung

Februar 2003



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6816

**Thermische und elektrische Leitpfade in Cordierit  
durch lasergestütztes Dispergieren von metallischen  
Hartstoffen und Wolfram\***

Sabine Schreck

Institut für Materialforschung

\*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

# **Thermische und elektrische Leitpfade in Cordierit durch lasergestütztes Dispergieren von metallischen Hartstoffen und Wolfram**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys.  
Sabine Schreck (geb. Rüdiger)  
aus Halle

Tag der mündlichen Prüfung:	06.06.2002
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr
Korreferent:	Prof. Dr. phil. nat. H. Holleck



## Kurzfassung

In der Elektronik ist der Einsatz von Keramiken weitverbreitet. Besonders hohe Anforderungen werden an keramische Substratmaterialien für die Mikroelektronik gestellt. Neben einer moderaten mechanischen Festigkeit, einer hohen Wärmeleitfähigkeit und einer guten Isolationsfähigkeit müssen diese Materialien insbesondere eine niedrige dielektrische Konstante und geringe dielektrische Verluste aufweisen. Glaskeramiken auf der Basis von Cordierit sind gekennzeichnet durch eine kleine thermische Ausdehnung und eine hohe Thermoschockbeständigkeit. Aufgrund ihrer niedrigen dielektrischen Konstante besitzen sie ein hohes Potenzial für den Einsatz als Substratmaterialien für integrierte Mikrowellenschaltkreise. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Keramik kann durch die Generierung von thermischen Leitpfaden erhöht werden, wodurch eine Erweiterung des Anwendungspotenzials erreicht werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz der lasergestützten Randschichtmodifizierung zur Herstellung von thermischen und elektrischen Leitpfaden untersucht. Die verwendeten keramischen Substrate wurden über das Sintern von Pulvern mit Cordierit-Zusammensetzung hergestellt. Mit Hilfe von CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung wurde die Cordierit-Keramik lokal aufgeschmolzen und verschiedene Zusatzstoffe (TiC, WC W) mit höherer elektrischer und thermischer Leitfähigkeit in die Schmelze eingebracht. Zur Reduzierung des Thermoschocks des Substrats während der Laserbehandlung wurde das mit dem Zusatzstoff in Pulverform vorbeschichtete Substrat aufgeheizt. Zu diesem Zweck wurde ein Vakuumofen aufgebaut, der die in-situ-Laserbehandlung erlaubte. Mit der Zielsetzung, optimale Prozessparameter zu ermitteln, wurde der nach Erstarrung der vom Laser erzeugten Keramikschnmelze entstandene Stoffverbund anhand von Gefügeuntersuchungen und der Bestimmung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert.

Die Ergebnisse der Lasermodifizierung waren stark von dem gewählten Zusatzstoff und den Prozessparametern abhängig. Die mit dem Zusatzstoff TiC hergestellten Spuren wiesen auf kleineren Abmessungen eine deutlich erhöhte thermische und elektrische Leitfähigkeit auf. Da aber teilweise Inhomogenitäten im Gefüge vorlagen (Risse, Poren), konnte diese nicht reproduzierbar über größere Spurlängen eingestellt werden. Die mit WC modifizierten Spurbereiche zeigten ebenfalls eine Erhöhung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Ihre Haftung zum Substrat war allerdings weniger stark ausgeprägt, da sie nicht in das Substrat eingebettet waren, sondern auf diesem als Schicht auflagen. Der Zusatzstoff Wolfram zeigte eine sehr gute Kompatibilität mit dem Substratwerkstoff Cordierit. Bei ausreichend hoher Vorheiztemperatur wurden Spuren hergestellt, die eine sehr gute Haftung zum Substrat besaßen und deren Gefüge durch eine homogene Verteilung von W-Partikeln in der keramischen Matrix gekennzeichnet war. Auf diese Weise konnten beliebige planare Strukturen in die Cordierit-Keramik eingebracht werden, die eine um das 10-fach höhere Wärmeleitfähigkeit als das Substrat aufwiesen und einen spezifischen elektrischen Widerstand von ca.  $10^{-6}$ - $10^{-5}$   $\Omega\text{m}$  besaßen.

## Abstract

### **Thermal and electrical conducting paths in cordierite by a laserinduced dispersing process using hard particles and tungsten**

Ceramic substrates are commonly used in electronic techniques. These substrates have to meet specific requirements for applications in microelectronics. Beside a moderate mechanical strength, a high thermal conductivity and a good insulating these materials should show a low dielectric permittivity and small dielectric loss. Glass-ceramics based on cordierite offer a low thermal expansion and a good thermal shock resistance. Due to their low dielectric permittivity they have a high potential for use as substrate-materials for highly integrated microwave circuits. The low thermal conductivity can be increased by generating thermal conducting paths using a flexible process. Thus an enhancement of applications can be obtained.

In the present study a laserinduced surface-modification process was examined to fabricate thermal and electrical conducting paths. The ceramic substrates were produced by sintering of powders with cordierite composition. Using a CO<sub>2</sub>-laser the cordierite-ceramic was remelted and different additives (TiC, WC, W) with higher thermal and electrical conductivity were embedded. In order to reduce thermoshock the substrate which was precoated with the additive material must be preheated. To achieve this a vacuum-furnace was developed which allowed an in-situ laser treatment. The composite structure which developed after solidification of the ceramic melt was characterised by microstructural examinations and determination of thermal and electrical conductivity. The result of the characterisation has been used to find optimised process-parameters.

The result of the laserinduced modification process depended strongly on the selected additive and the process parameters. Paths fabricated with TiC introduced into the melt showed a significant increase of thermal and electrical conductivity over small dimensions. Because of the existing inhomogeneities of the microstructure (cracks, pores) this effect was not reproducible over larger distances. The areas modified with WC showed also an increase of thermal and electrical conductivity. However their adhesion strength to the substrate was limited due to the fact that the WC-particles were not embedded into the substrate but stayed top of it as a surface layer. The additive W showed a very good compatibility with the cordierite-substrate. Using optimised process-parameters e.g. an adjusted level of preheating temperature and power density conducting paths were fabricated which offered a very good adhesion to the substrate and showed a microstructure with homogeneously distributed W-particles inside the ceramic matrix. Follow this procedure any planar structures could be generated on the cordierite-ceramic, which had a ten times higher thermal conductivity than the substrate and an electrical resistivity of  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Ωm

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Substratmaterialien in der Elektrotechnik	2
1.2 Cordierit-Keramiken - Eigenschaften und Einsatzpotenzial	5
1.3 Standardverfahren für das Beschichten von Substraten	8
1.4 Lasergestützte Oberflächenmodifikation	10
1.5 Zielsetzung	15
<b>2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden</b>	<b>16</b>
2.1 Versuchsmaterialien	17
2.1.1 Herstellung der Cordieritsubstrate	17
2.1.2 Zusatzstoffe	20
2.2 Lokale Oberflächenmodifikation mit dem CO <sub>2</sub> -Laser	23
2.2.1 Lasersysteme und zur Probenaufheizung eingesetzte Öfen	23
2.2.2 Laseroberflächenumschmelzen	24
2.2.3 Laserdispergieren nach der einstufigen Prozessführung	25
2.2.4 Laserdispergieren nach der zweistufigen Prozessführung	26
2.3 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	28
2.4 Eigenschaftsuntersuchungen an den erzeugten Leitpfaden	30
2.4.1 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	30
2.4.2 Bestimmung der thermischen Eigenschaften	31
2.4.3 Messung der dielektrischen Eigenschaften	32
2.4.4 Ritztest	34
2.4.5 Untersuchungen zum Aufheizverhalten von Teststrukturen	34
<b>3 Versuchsergebnisse</b>	<b>36</b>
3.1 Cordierit-Ausgangspulver und gesinterte Cordierit-Keramik	36
3.2 Konzipierung, Aufbau und Inbetriebnahme eines in-situ-Vakuumofens	40
3.3 Lasermodifizierte Cordierit-Keramiken: Laserspuren und Gefüge	42
3.3.1 Laserumschmelzen	42
3.3.2 Laserdispergierte Titankarbid-Spuren nach dem einstufigen Verfahren	54
3.3.3 Laserdispergierte Titankarbid-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren	61
3.3.4 Laserdispergierte Wolframkarbid-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren	68
3.3.5 Laserdispergierte Wolfram-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren	74
3.4 Lasermodifizierte Cordierit-Keramik: Risse	84
3.4.1 Umgeschmolzene Cordierit-Keramik	84
3.4.2 Laserdispergierte Cordierit-Keramik	87
3.4.3 Rissbildung im Ritztest	91

3.5 Elektrische und thermische Eigenschaften	96
3.5.1 Umgeschmolzene Spuren	96
3.5.2 TiC-dispergierte Spuren	97
3.5.3 WC-dispergierte Spuren	98
3.5.4 W-dispergierte Spuren	99
3.5.5 Teststrukturen	102
3.6 Dielektrische Eigenschaften der modifizierten Cordierit-Keramik	104
<b>4 Diskussion</b>	<b>109</b>
4.1 Spurgeometrie und Gefüge	111
4.2 Rissbildung	122
4.3 Elektrische und thermische Eigenschaften	130
4.4 Dielektrische Eigenschaften	135
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>6 Literaturverzeichnis</b>	<b>144</b>

## Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erklärung
$a_d$	mm	Düsenabstand (einstufige Prozessführung)
$A$	$\mu\text{m}^2$	Querschnittsfläche des leitfähigen Spurbereichs
$B$	-	Biot-Zahl
$b$	$\mu\text{m}$	Breite einer Schicht bzw. einer Spur
$c$	m/s	Lichtgeschwindigkeit, Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im Vakuum
$c_p$	J/kg K	spezifische Wärmekapazität
$C$	F	elektrische Kapazität (eines Kondensators)
$d$	$\mu\text{m}$	Spurtiefe
$d_{\text{TiC, WC, W}}$	$\mu\text{m}$	Höhe der Pulvervorbeschichtung aus TiC, WC oder W
$d_p, d_s$	$\mu\text{m}$	Tiefe des Dispergier (Pulver-) bereiches bzw. des Schmelzbereiches
$D$	$\mu\text{m}$	Durchmesser des Brennflekes eines Fokussierspiegels
$E$	GPa	E-Modul
$f$	$\mu\text{m}$	Wellenlänge
$f_{\text{Brenn}}$	mm	Brennweite eines Fokussierspiegels
$F_N$	N	Normalkraft (Einkornfurchung)
$F_T$	N	Tangentialkraft (Einkornfurchung)
$l$	mm	Länge
$\Delta L/L_0$	-	Längenänderung (Dilatometeruntersuchung)
$P_L$	W	Laserleistung
$Q$	-	Güte (z.B. eines Resonators)
$r_{\text{Korr.}}$	-	Korrelationsfaktor, Maß für die Qualität einer linearen Regression
$R$	$\Omega$	ohmscher Widerstand
$R_S$	m $\Omega$	Oberflächenwiderstand
$R_{\square}$	$\Omega$	Schichtwiderstand
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$T_p$	$^{\circ}\text{C}$	Vorheiztemperatur
$T_S$	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
$\tan \delta$	-	dielektrischer Verlusttangens
$u$	N/min	Belastungsgeschwindigkeit (Einkornfurchung)
$v$	mm/min	Abzugsgeschwindigkeit (Einkornfurchung)
$v_L$	mm/min	Laservorschubgeschwindigkeit
$v_S$	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle in einem dielektrischen Substrat
$x, y, z$	mm	Achsenrichtung CNC-Steuerung Laser
$\alpha$	$\text{K}^{-1}$	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_R$	$\text{K}^{-1}$	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes
$\alpha_{\text{spritz}}$	$^{\circ}$	Pulverzuführwinkel (einstufige Prozessführung)

$\alpha_T$	$m^2/s$	Temperaturleitfähigkeit
$\Delta y$	mm	Düsenverschiebung (einstufige Prozessführung)
$\epsilon_0$	$C^2/Jm$	Influenzkonstante
$\epsilon_r$	-	relative Dielektrizitätskonstante
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\lambda_{\text{elektr.}}$	$1/\Omega m$	elektrische Leitfähigkeit
$\lambda_{\text{therm.}}$	$W/mK$	Wärmeleitfähigkeit
$\mu_0$	$Vs/Am$	magnetische Induktionskonstante
$\mu_r$	-	relative magnetische Permeabilität
$\rho$	$g/cm^3$	Dichte
$\rho_{\text{elektr.}}$	$\Omega m$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma$	MPa	Oberflächenspannung, mechanische Spannung
$\sigma_{\text{elektr.}}$	$1/\Omega m$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_Z$	MPa	(Zug)-Festigkeit
$\Theta$	°	Winkelgröße (Röntgenanalyse)

## Abkürzungen

APS	Mittlere Partikelgröße (average particle size)
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse (X-ray analysis)
$f_{\text{Linie}}$	Bezeichnung für den Facettenspiegel mit rechteckigem Brennfleck $6 \times 1 \text{ mm}^2$
f100, f150	Spiegel mit punktförmigem Brennfleck und Brennweite 100 mm bzw. 150 mm
LM	Lichtmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur

## 1 Einleitung

Die Werkstoffgruppe der Keramiken ist gekennzeichnet durch ein weites Spektrum von Eigenschaften, weshalb sie in der Technik einen festen Platz einnimmt. So besitzen einige Keramiken einen hohen elektrischen Widerstand und geringe dielektrische Verluste. Diese Eigenschaften in Kombination mit der mechanischen Festigkeit und der thermischen und chemischen Beständigkeit der Keramiken prädestinieren sie für den Einsatz in der Elektronik und Elektrotechnik [1]. Keramiken (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlN}$ ) finden zum Beispiel Einsatz als Hochspannungsisolatoren, Kondensatoren und Chipträger. Auch in der Mikrosystemtechnik und Mikroelektronik werden die günstigen Eigenschaften ausgenutzt und Keramiken als Gehäuse- und Substratwerkstoffe eingesetzt [2]. Substrate dienen als mechanischer Träger für elektronische und nichtelektronische Bauteile. Neben dieser Funktion müssen sie die Signalausbreitung gewährleisten und die von den aktiven Elementen erzeugte Wärme effektiv abführen. Standardmäßig werden neben Substraten auf Polymerbasis hauptsächlich Aluminiumoxidsubstrate eingesetzt. Aufgrund der rasanten Entwicklung in der Informationstechnologie besteht allerdings ein Bedarf an immer schnelleren und leistungsfähigeren Computern. Für Hochfrequenzanwendungen sind Substrate auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r \sim 9,5$ ) aber eher ungeeignet [3]. Gerade für diese Anwendungen besitzen die in dieser Arbeit betrachteten Keramiken auf Cordieritbasis ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) ein hohes Potenzial. Sie weisen eine kleine Dielektrizitätskonstante im Bereich 4-5 auf, so dass hohe Signalgeschwindigkeiten gewährleistet sind. Zusätzlich qualifizieren sie sich durch eine hohe Thermoschockbeständigkeit und einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [4], der über die Variation mikrostruktureller Parameter (z.B. durch den Anteil der Glasphase) an die Wärmeausdehnung von Silizium angepasst werden kann. Nachteilig wirkt sich die relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit von Cordierit aus. Die von den auf dem Substrat aufgebrachtten aktiven Bauelementen erzeugte Wärme kann ohne zusätzliches "thermisches Management" nicht effektiv abgeführt werden. Eine Erweiterung des Anwendungspotenzials der Cordierit-Keramik ergibt sich demnach, wenn festhaftende elektrisch und thermisch leitfähige Strukturen in die Oberfläche mit einem flexiblen Verfahren auf direkte Weise generiert werden können. Als Ansatz zur Herstellung solcher thermischer und elektrischer Leitpfade wird die laserinduzierte Randschichtmodifizierung gewählt. Dabei wird ein Zusatzstoff mit erhöhter Leitfähigkeit in eine vom Laser erzeugte Schmelze eingebracht, wodurch lokal ein Stoffverbund (Composit) mit veränderten Eigenschaften entsteht. Die Eignung des Verfahrens zur Herstellung von thermischen und elektrischen Leitpfaden soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, da es aufgrund seiner Flexibilität und der zu erwartenden guten Haftung zwischen Struktur und Substrat eine Alternative zu herkömmlichen Verfahren aus der Dick- und Dünnschichttechnologie darstellt.

## 1.1 Substratmaterialien in der Elektrotechnik

Dielektrische Materialien mit hoher Isolationsfähigkeit finden in der Elektrotechnik als Substrate Einsatz. In der Mikroelektronik dienen diese Substrate zum einen als mechanische Träger für integrierte Schaltkreise und zum anderen gewährleisten sie die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. Über einen Wellenleiter (z.B. eine Mikrostreifenleitung), der in das Dielektrikum eingebracht ist, werden Signale von einem Bauteil zum nächsten übertragen. Die elektromagnetische Welle breitet sich dabei teilweise im Wellenleiter, aber auch im umliegenden Medium aus, weshalb dessen Eigenschaften die Signalausbreitung signifikant beeinflussen [5-7]. Eine relevante Eigenschaft eines Substratmaterials ist deshalb neben einer ausreichenden mechanischen Festigkeit, einer hohen Wärmeleitfähigkeit und einer guten elektrischen Isolationsfähigkeit insbesondere eine niedrige relative Dielektrizitätskonstante. Der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , die auch als relative dielektrische Permittivität bezeichnet wird, kommt eine besondere Bedeutung zu, da sich über sie die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im Medium bestimmt. Sie ist ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Stoffes (Isolators) in einem elektrischen Feld. Definieren lässt sich die Dielektrizitätskonstante am einfachsten über das aus der Elektrostatik abgeleitete Verhältnis zwischen der Kapazität eines Kondensators mit diesem Isolator ( $C$ ) bzw. mit Vakuum im Plattenzwischenraum ( $C_{\text{Vak}}$ ) [8].

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_{\text{Vak}}} \quad (1.1)$$

Betrachtet man die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium, so erhält man aus den Maxwell'schen Gleichungen deren Ausbreitungsgeschwindigkeit.

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0}} \quad (1.2)$$

mit:  $\epsilon_0$  : Influenzkonstante ( $\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )  
 $\mu_r$  : relative Permeabilität  
 $\mu_0$  : Induktionskonstante ( $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ VsA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

Dadurch ergibt sich für ein Signal, das sich in einem dielektrischen Substrat (mit  $\mu_r = 1$ ) ausbreitet bei vollständiger Füllung des Raumes zwischen den Leitern mit diesem Dielektrikum eine Geschwindigkeit von

$$v_s = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.3)$$

mit:  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  : Lichtgeschwindigkeit [5,9,10].

Ist der metallische Wellenleiter nicht vollständig in das Substrat eingebettet, sondern liegt er auf diesem nur auf, erhält man:

$$v_s = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{r,eff}}}, \quad (1.4)$$

wobei  $\epsilon_{r,eff}$  aus dem Anteil des dielektrischen Substrates und der umgebenden Luft zusammengesetzt ist [11]. Bei der Ausbreitung eines elektrischen Signals kommt es gegenüber der Ausbreitung an Luft auf einem Träger demnach zu einer Signalverzögerung um den Faktor  $\sqrt{\epsilon_r}$  bzw.  $\sqrt{\epsilon_{r,eff}}$ .

Eine weitere wichtige Kenngröße für ein dielektrisches Substrat ist der dielektrische Verlustangens  $\tan \delta$ . Zur Beschreibung der Polarisierung eines realen, d.h. verlustbehafteten Dielektrikums in einem elektrischen Wechselfeld wird eine komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$  eingeführt.

Der Verlusttangens ist dann definiert als

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}, \quad (1.5)$$

mit:  $\epsilon_r'$ : Realteil der Dielektrizitätskonstante  
 $\epsilon_r''$ : Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante.

$\tan \delta$  ist ein Maß für die im Dielektrikum auftretenden Verluste durch Relaxationsprozesse und Restleitfähigkeit. Im Bild des gefüllten Kondensators gibt  $\tan \delta$  das Verhältnis zwischen der im Dielektrikum dissipierten und gespeicherten Energie an.

Dielektrische Substratmaterialien können global in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in organische Materialien (Kunststoffe) und anorganische Materialien mit den Untergruppen Keramiken, Gläser, Halbleiter usw. Standardmäßig wurden integrierte Schaltkreise (PW: „printed wiring“, gedruckte Schaltungen) auf Platinen auf Basis von Epoxidharzen mit Glasgewebe aufgebracht. Diese Materialien besitzen aber relativ hohe dielektrische Verluste ( $\tan \delta \sim 4 \cdot 10^{-3}$ ) und eine schlecht reproduzierbare Dielektrizitätszahl ( $\epsilon_r \sim 3,5-5$ ) [9]. Für höhere Anforderungen werden deshalb PTFE (Polytetrafluorethylen)-Substrate, auch als Teflon bekannt, eingesetzt. Sie können keramikbefüllt sein und besitzen je nach Füllmaterialien ein  $\epsilon$  von 6-11. PTFE-Materialien mit homogen eingebrachten Glasfasern besitzen eine Dielektrizitätszahl im Bereich von 2-2,5. Der Verlusttangens solcher Materialien liegt in der Größenordnung  $10^{-4}$  (bei 3 GHz).

Die auf Kunststoffen basierenden Substratwerkstoffe sind leicht bearbeitbar und flexibel, besitzen aber den großen Nachteil der relativ geringen Temperaturstabilität und Formbeständigkeit, weshalb ihre Einsetzbarkeit begrenzt ist [10].

Deshalb werden insbesondere bei hohen Anforderungen auch keramische Substratmaterialien eingesetzt, die neben einer hohen Temperaturstabilität auch eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen [9] sowie eine Undurchlässigkeit für Feuchtigkeit und eine i. Allg. höhere Wärmeleitfähigkeit [2]. Zum Einsatz kommen z.B. Aluminiumoxid und Berylliumoxid. In Tabelle 1.1 sind einige als Substratmaterialien verwendete Keramiken hinsichtlich ihrer dielektrischen und thermischen Eigenschaften einander gegenübergestellt.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,5%)	BeO (99,5%)	AlN	SiC	Cordierit
lin. therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ , 25-300°C, $10^{-6}$ 1/K	6,6	7,2-8,0	3,8-4,4	3,7-3,8	1-3
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{therm}}$ , 25°C W/mK	29-37	260-290	110-260	70-270	1-3,2
Dielektrische Konstante $\epsilon_r$ , 1 MHz, 25°C	9,7-10,5	6,5-7,0	8,0-9,2	40	4,1-5,4
Verlusttangens $\tan \delta$ , $10^{-3}$	0,1	0,2-0,4	0,3-1	50	3-7
spezifischer Widerstand $\rho_{\text{elektr.}}$ , 25°C, $\Omega\text{cm}$	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$\geq 10^{11}$	$> 10^{14}$
Dichte $\rho$ , $\text{g/cm}^3$	3,86-3,92	2,85-2,92	3,25-3,30	3,2	2,0-2,9

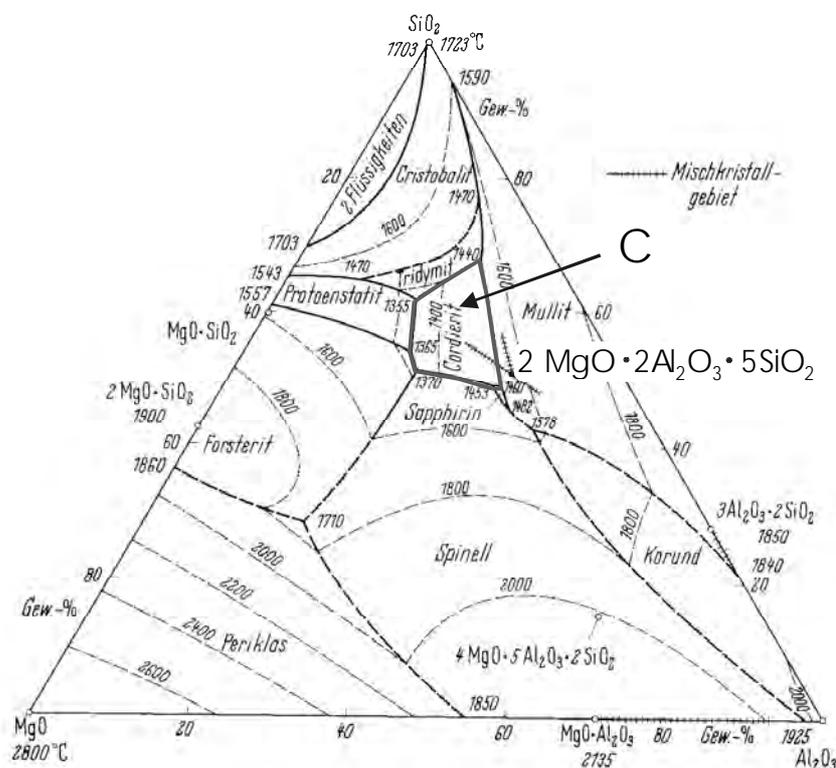
**Tabelle 1.1:** Physikalische Eigenschaften ausgewählter Substratmaterialien nach [12].

Insbesondere der Wert von  $\tan \delta$  ist stark abhängig von der genauen Zusammensetzung bzw. der Reinheit der Materialien. So steigt  $\tan \delta$  im Falle von 96% Aluminiumoxid gegenüber 99,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um das 10-fache auf  $1 \cdot 10^{-3}$  an. Im Gegensatz dazu wurden Cordierit-Keramiken entwickelt, die deutlich niedrigere  $\tan \delta$ -Werte als in der Tabelle angegeben im Bereich  $< 5 \cdot 10^{-4}$  besitzen (bei 30-40 GHz) [13].

Neben der Gewährleistung der Signalausbreitung muss das Substrat auch die Funktion des mechanischen Trägers für verschiedene elektronische Bausteine (Widerstände, Kondensatoren, Halbleiterbauteile usw.) übernehmen. Da in den meisten Fällen auf Silizium basierende Elemente (Si-Chips) aufgebracht werden, sollte der Substratwerkstoff einen zum Silizium vergleichbaren Ausdehnungskoeffizienten aufweisen [14]. Um heutigen und zukünftigen Anforderungen an Rechnerleistung und -geschwindigkeit gerecht zu werden, müssen die Leistungsfähigkeit und die Packungsdichte der Halbleiterelemente immer weiter erhöht werden, wodurch es gleichzeitig zu einer verstärkten Wärmeentwicklung kommt. Diese Wärme muss möglichst effizient von dem Bauteil abgeführt werden, um den Chip vor thermischer Zerstörung zu bewahren. Deshalb ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit eine weitere entscheidende Eigenschaft eines Substrates.

## 1.2 Cordierit-Keramiken - Eigenschaften und Einsatzpotenzial

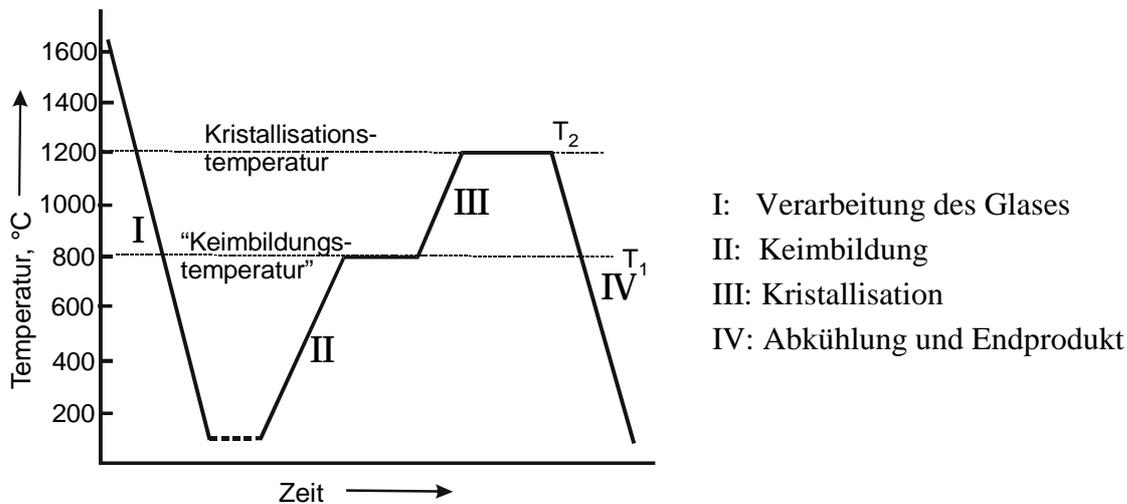
Das Magnesiumsilikat Cordierit besitzt eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  und ist wie auch Sapphirin ( $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) eine ternäre Verbindung aus dem System  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Das Ausscheidungsgebiet von Cordierit innerhalb dieses Dreistoffsystems ist in **Bild 1.1** mit C gekennzeichnet. Cordierit tritt in zwei Modifikationen auf [4,15,16]. Die orthorhombische Tieftemperaturmodifikation ist bis  $1450^\circ\text{C}$  stabil und wird vereinfacht auch als Tiefcordierit bezeichnet. Im Gegensatz dazu weist die Hochtemperaturmodifikation eine hexagonale Kristallstruktur auf und besitzt nur einen schmalen thermodynamischen Stabilitätsbereich von  $1450^\circ\text{C}$  bis hin zur Schmelztemperatur von Cordierit bei  $1465^\circ\text{C}$ . In der Natur liegt Cordierit in dieser Modifikation metastabil vor und wird als Indialith bezeichnet.



**Bild 1.1:** Das System  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Erstarrungsdiagramm) nach Osborn u. Muan [17].

Die technische Herstellung von Cordierit erfolgt hauptsächlich über den glaskeramischen Verfahrensweg durch Kristallisation eines Glases mit entsprechender Zusammensetzung. In **Bild 1.2** ist der Ablauf der Herstellung einer typischen Glaskeramik schematisch dargestellt. Dabei entsteht bei der Kristallisation, die im Fall von Cordierit bei etwa  $900^\circ\text{C}$  einsetzt, zunächst ein metastabiler Hoch-Quarzmischkristall, welcher auch als  $\mu$ -Cordierit bezeichnet wird. Oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  wandelt sich der Mischkristall in den hexagonalen Hochcordierit, der dann metastabil vorliegt. Trotz der Metastabilität des Hochcordierits bei den üblichen Kristallisationstemperaturen ist die Umwandlung zu Tiefcordierit unterhalb  $1200^\circ\text{C}$  sehr träge. Selbst bei Temperaturen von  $1400^\circ\text{C}$  dauert eine vollständige Umwandlung in die orthorhombische Modifikation noch ca. 100 h [6]. Deshalb tritt in keramischen Werkstoffen

meist nur die Hochtemperaturkonfiguration auf und wird vereinfacht auch als  $\alpha$ -Cordierit oder nur als Cordierit bezeichnet.



**Bild 1.2:** Schematische Darstellung der Entstehung einer Glaskeramik in den Etappen I bis IV, nach Stookey [18]

Die Kristallstruktur des  $\alpha$ -Cordierits ist gekennzeichnet durch Si-reiche Tetraeder. Diese bilden zusammen Sechseringe, welche über Al-reiche Tetraeder und Mg-Oktaeder miteinander verbunden sind [19]. Durch die übereinanderliegenden hexagonalen Ringe bilden sich Kanäle parallel zur c-Achse. Diese Kristallstruktur bedingt den sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Cordierit. Bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer Kontraktion in c-Richtung, die auf eine zunehmende Verzerrung der Tetraeder in den Ringen und eine abnehmende Verzerrung der Al-reichen Tetraeder und Mg-Oktaeder zurückzuführen ist [16]. Dies bewirkt einen negativen Ausdehnungskoeffizienten in c-Achsenrichtung, während der Ausdehnungskoeffizient in a-Achsenrichtung positiv ist. Für polykristalline Proben stellen sich je nach Zusammensetzung Werte im Bereich von  $1-3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ein. In verschiedenen Arbeiten [16,19] wurde diese Anisotropie der Wärmedehnung von Cordierit genauer untersucht. Im Besonderen wurde auch der Einfluss von Dotierungen auf die thermische Ausdehnung ermittelt [21].

Bedingt durch den extrem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen Cordierit-Keramiken eine besonders gute Thermoschockbeständigkeit [4,22]. Außerdem zeichnen sie sich durch eine geringe Dichte und hohe chemische Stabilität aus [23-25]. Aufgrund dieser Eigenschaften werden Cordierit-Keramiken als Katalysatorträger im Automobilbau eingesetzt [15,26,27]. Cordieritfilter mit zellenförmiger Struktur (honeycomb structure) finden Anwendung bei der Abgaskontrolle in Vergasungsmotoren [28,29].

Ein weiteres Einsatzgebiet liegt im Bereich der Elektrotechnik, in der Cordierit-Keramiken als Isolierwerkstoffe mit besonders geringer Wärmeausdehnung Anwendung finden [22]. Auch in der Elektrowärmetechnik werden Cordierit-Keramiken als Isolierstoffe bei hohen Temperaturen eingesetzt [30]. Hier qualifizieren sie sich aufgrund ihrer Feuerfestigkeit und der hohen Thermoschockbeständigkeit.

Ein weiteres Anwendungsgebiet liegt im Bereich der Mikroelektronik. Aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften, insbesondere der extrem niedrigen relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , besitzen Cordierit-Keramiken ein hohes Potenzial für den Einsatz als Substratmaterialien für integrierte Schaltkreise, speziell für Mikrowellenanwendungen. Im Hinblick auf die rasanten Entwicklungen in der Computertechnologie zu immer leistungsfähigeren und schnelleren Rechnern kommt dem Materialparameter  $\epsilon_r$  eine verstärkte Bedeutung zu. Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1.1 macht deutlich, dass sich Cordierit-Keramiken durch ihre kleine Dielektrizitätszahl deutlich von den anderen Materialien abheben. Keramische Standardsubstratmaterialien auf der Basis von Aluminiumoxid stoßen dagegen bei Anwendungen in der Mikrowellentechnik bei Frequenzen von 500 MHz bis zu mehreren GHz aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante und der damit verbundenen höheren Signalverzögerung an Grenzen [2,3,31,32].

In vorangehenden Arbeiten wurden aus kristallinem Cordieritpulver mit einer leicht von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzung (MSGK-Pulver der Fa. Schott) dielektrische Substrate für Mikrowellenanwendungen hergestellt [13]. Durch die geeignete Wahl von Zusätzen konnten Dichten im Bereich von  $\rho = 2,5\text{-}2,67 \text{ g/cm}^3$  und kleine Dielektrizitätskonstanten zwischen 4,8 und 5,2 (bei  $f = 30\text{-}40 \text{ GHz}$ ) eingestellt werden. Die dielektrischen Verluste konnten bei optimaler Zusammensetzung auf  $\tan \delta = 3\text{-}4 \cdot 10^{-4}$  reduziert werden.

Neben den günstigen dielektrischen Eigenschaften qualifizieren sich Cordierit-Keramiken als Substratmaterial in der Mikroelektronik (Mikrowellentechnik) gegenüber Standardsubstratmaterialien auf Aluminiumoxidbasis noch durch einen weiteren Vorteil. Cordierit-Keramiken bieten die Möglichkeit der Herstellung über den glaskeramischen Verfahrensweg. Ausgehend von einem Glaspulver mit Cordieritzusammensetzung erfolgt nach einem Verdichtungsprozess das Sintern des Pulvers bei Temperaturen unterhalb  $1000^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz dazu liegen die Sintertemperaturen im Fall von kristallinem Ausgangspulver über  $1300^\circ\text{C}$ , bzw. bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von  $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$  [33,34]. Ein großer Vorteil aus dieser Herabsetzung der Sintertemperatur ist die Möglichkeit des Einsatzes des kostengünstigeren Kupfers (Schmelzpunkt  $T_s = 1083^\circ\text{C}$  [35]) als Leiterbahnmaterial anstatt von Molybdän oder Platin [31,14]. Leitfähige Strukturen können mittels Siebdruck bereits auf keramische Schichten im Grünzustand aufgebracht werden. Durch ein Stapeln und Laminieren der einzelnen Schichten und einen anschließenden Sinterprozess ist die Herstellung von Mehrschichtsubstraten möglich, die eine hohe Packungsdichte erlauben. Vor diesem Hintergrund finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Sinter- und Kristallisationsverhalten von Gläsern auf Cordieritbasis beschäftigen [36-39]. In diesen Arbeiten wurden unter anderem der Effekt von Additiven wie  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiO}$  diskutiert und der Einfluss von Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht [40-42]. Dabei zeigte sich, dass der niedrige Wert der Wärmeausdehnung von stöchiometrischem Cordierit durch eine Modifikation dieser Zusammensetzung gezielt verändert und somit an die Wärmedehnung von Silizium angenähert werden kann ( $\alpha_{\text{Si}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [34]). Durch Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0-3 Massen%) und Erhöhung des MgO-Anteils (18-25 Massen%) bei geringerem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil konnten Werte zwischen

$\alpha = 10 - 35 \cdot 10^{-7} \text{ 1/K}$  eingestellt werden. Durch diese Anpassung wird die thermische Spannung zwischen Si-Chip und Substrat verringert und somit die Zuverlässigkeit des Verbundes erhöht. Auch die dielektrischen Eigenschaften sind von der genauen Materialzusammensetzung abhängig. Zusätzlich werden der Verlusttangens  $\tan \delta$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von der Zusammensetzung an glasiger und kristalliner Phase sowie von Restporosität beeinflusst [43,44].

Mit dem Ziel der Herstellung hochdichter Keramiken werden Cordierit-Keramiken auch aus Pulvern hergestellt, die über den Sol-Gel Prozess gewonnen werden. Dazu werden flüssige oder leicht lösliche Verbindungen (organische Ester oder Alkoholate) hydrolysiert und kondensiert. Dadurch entstehen Gele mit sehr kleinen Ausgangspartikeln, die sich gut zum Sintern eignen [4]. Die Entwicklung und Optimierung dieser Prozesse hinsichtlich der Herstellung von Cordierit wird in [45,46] behandelt.

Neben einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit sollten keramische Materialien, die als Substrate eingesetzt werden sollen, im Besonderen eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Diese weist Cordierit mit Werten zwischen 1-5 W/mK (abhängig von der genauen Zusammensetzung, siehe auch Tabelle 1.1) nicht auf. Deshalb sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich, die eine Abfuhr der Wärme gewährleisten. Man spricht hierbei von "thermal management" [2,47]. In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Cordierit. Eine Möglichkeit besteht darin, eine dünne dielektrische Schicht aus Cordierit auf ein Metallsubstrat aufzubringen. Während das Metall die hohe Wärmeleitfähigkeit liefert und für den Abtransport der entstandenen Wärme sorgt, bildet die Glaskeramik ein dichtes Dielektrikum, auf das Leiterbahnen mittels Dickschichttechnologie aufgedruckt werden können [48]. Auch durch die Bildung eines Verbundwerkstoffes aus Cordierit und einem Werkstoff mit hoher Wärmeleitfähigkeit lässt sich die Wärmeleitfähigkeit erhöhen. Eingesetzt wurden hier zum Beispiel Diamant [49] oder AlN [50].

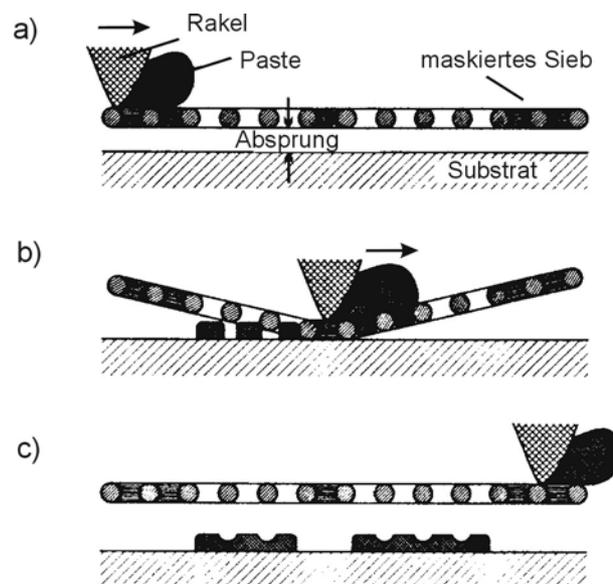
Insgesamt muss jedoch gefordert werden, dass die Modifikationsprozesse zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Cordierit die günstigen dielektrischen Eigenschaften des Materials nicht beeinflussen. Dies ist erfüllt, wenn thermische Leitpfade direkt auf die keramischen Träger aufgebracht werden. Momentan nutzt man für diese Zwecke die Dickschichttechnik, mit der je nach Anforderung verschiedene Strukturen auf keramischen Substraten erzeugt werden können.

### 1.3 Standardverfahren für das Beschichten von Substraten

Mikroelektronische Schaltkreise sind aufgebaut aus aktiven Bauelementen auf Si-Basis, aus passiven Komponenten (Widerständen, Kondensatoren usw.) sowie den elektrischen Verbindungen dieser Bauelemente. Diese elektronischen Komponenten, hergestellt mit teilweise sehr unterschiedlichen Technologien, müssen anschließend zu einer Schaltung zusammengefügt werden. Man spricht hierbei von der hybriden Schaltungsintegration. Ein wichtiger Bestandteil der Hybridtechnik ist die **Dickschichttechnik**, die auf dem Siebdruckverfahren beruht. Dieses wird insbesondere für dekorative Zwecke schon sehr lange

eingesetzt. Bei der Herstellung von Schichtschaltungen für die Mikroelektronik sind jedoch die Anforderungen an die Maßgenauigkeit wesentlich größer. Mit Hilfe der Dick-schichttechnik können durch den Einsatz unterschiedlicher Materialien sowohl definierte Schichtwiderstände, Dielektrika wie auch elektrische oder thermische Leiterbahnen hergestellt werden.

Der Herstellungsprozess kann prinzipiell in zwei Hauptschritte unterteilt werden. Im ersten Schritt, dem eigentlichen Siebdruckprozess, wird ein viskoses Material in Form einer Paste mittels einer elastischen Rakel durch eine Schablone (Maske) gepresst. Dadurch entsteht auf dem darunter liegenden Substrat ein Abbild, das als Komplement der Maske erscheint. Der Prozess ist in **Bild 1.3** schematisch dargestellt. Die verwendete Schablone erhält man durch die "Maskierung" eines feinmaschigen Siebes. Dazu wird das Sieb vor dem Druckprozess vollständig in einen lichtempfindlichen Lack getaucht, der in den Maschen des Siebes hängen bleibt. Durch eine anschließende partielle Belichtung wird eine Struktur im Lack abgebildet und nach Entwicklung des Lackes ist das Sieb in den belichteten Partien für die Druckpaste durchlässig, während in den übrigen Teilen die Maschen durch den Lack verschlossen bleiben. Im zweiten Schritt wird die mittels Maske und Rakel aufgebrauchte Paste nach einem Trocknungsprozess in das keramische Substrat eingebrannt. Damit die benötigten Temperaturen, Anstiegs- und Abfallzeiten erreicht werden können, werden vorrangig Durchlauföfen eingesetzt. Während des Einbrennprozesses kommt es bei Temperaturen über  $800^{\circ}\text{C}$  zur Sinterung der Partikel in der Paste, wodurch die Eigenschaften der Schichten festgelegt werden. Die anschließende Abkühlung des Substrates führt zur Erstarrung des in der Paste enthaltenen Glasanteils und somit zur mechanischen Verbindung mit dem Substrat. Zur Herstellung von Mehrlagenschichten können die beschriebenen Vorgänge wiederholt werden.



**Bild 1.3:** Bewegungsablauf beim Siebdrucken [51].

Ein optimales Schichtergebnis ist von der genauen Einstellung der Eigenschaften der Pasten abhängig. Neben der Wahl der für die Anwendung spezifischen Pastenzusätze wie z.B. Metalloxide für Widerstandspasten, Glasfritte oder Keramiken für Dielektrika und Metallpulver für Leitpasten müssen Bestandteile wie Lösungs- und Netzmittel, organische Binder und Glaspulver in geeigneter Zusammensetzung verwendet werden. Wichtige Eigenschaften sind dabei die Viskosität, die Oberflächenspannung zwischen Paste und Substrat, sowie die innere Scherung, die während des Druckvorganges in der Paste auftritt. Typische Bestandteile von Pasten für die Herstellung von elektrischen Leitpfaden sind Metallpartikel (50-70%), Lösungsmittel (12-25%) und Glasfritte (10-20%). Eingesetzt werden hauptsächlich Kupfer-, Gold- und Silberpasten. Durch eine stetige Weiterentwicklung dieser Technik, insbesondere der Pasten, lassen sich Strukturen mit Abmessungen vom Zentimeterbereich bis hinunter in den Bereich von etwa 50  $\mu\text{m}$  auf Substrate aufbringen. Schichtdicken können im Bereich von 1-80  $\mu\text{m}$  eingestellt werden.

Die Dickschichttechnik stellt neben der Dünnschichttechnik, mit der z.B. über CVD-, PVD-Verfahren und lithographische Methoden Strukturen bis in den Nanobereich hinein hergestellt werden können, die am weitesten verbreitete Technologie zur Herstellung von Schichten in der Mikroelektronik und Mikrotechnik dar [52]. Als nachteilig ist jedoch die relativ geringe Flexibilität zu betrachten. So muss für jede Kombination von Substrat und Schichtmaterial eine geeignete Paste entwickelt werden. Außerdem gewährleistet nur ein optimierter Einbrennprozess eine ausreichende Schichthaftung. Zusätzlich stellt die Erzeugung der Siebmaske einen weiteren Produktionsschritt dar, der besonders bei der Prototypenherstellung als nachteilig zu betrachten ist.

Im Folgenden wird deshalb ein neues Verfahren für die Herstellung von thermisch und elektrisch leitfähigen Strukturen vorgestellt, welches auf einer lasergestützte Beschichtung basiert. Da bei diesem Verfahren auf den Einsatz einer Maske verzichtet werden kann, d.h. eine direkte Strukturierung möglich ist, kann es für spezielle Anwendungen durchaus als Alternative zur Dickschichttechnik angesehen werden.

#### **1.4 Lasergestützte Oberflächenmodifikation**

Der **Laser** (**L**ight **A**mplification by **s**timulated **E**mission of **R**adiation) stellt eine Energiequelle höchster Qualität dar. Die Vorteile des Laserlichtes liegen im Besonderen in seiner Monochromasie und seiner geringen Strahldivergenz, die eine hohe Fokussierung mit geringen Leistungsverlusten erlauben und damit hohe Strahlungsintensitäten (hohe Energieflussdichten) ermöglichen [53,54].

Der Einsatz von Lasern in der Materialbearbeitung ist heute weit verbreitet und weiterhin im Fortschritt begriffen. So hat sich der Markt für Laserstrahlquellen zur Materialbearbeitung in den letzten sechs Jahren mehr als verdreifacht und kann auch weiterhin mit zweistelligen Wachstumsraten rechnen (Ergebnis einer Marktuntersuchung [55]). Dabei sind die Einsatzgebiete weit gestreut. Die Standardanwendungen reichen vom Laserschweißen über das Laserschneiden bis hin zum Laserbeschichten. Sie sind besonders in der Metallverarbeitung wie z.B. in der Automobilindustrie weit verbreitet [56]. Forschungen auf dem

Gebiet beschäftigen sich hauptsächlich mit der Erhöhung der Bearbeitungsqualitäten oder mit der Klärung auftretender Phänomene wie den Strömungen in der vom Laser erzeugten Schmelze [57-62].

Auch für die Keramikbearbeitung gewinnt der Laser aufgrund seiner ausgezeichneten Eigenschaften immer mehr an Bedeutung, z.B. zum Ritzen, Bohren und Trennen [63-65].

Derzeit dominieren in der Materialbearbeitung CO<sub>2</sub>-Gaslaser (Wellenlänge  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) und Nd-YAG-Festkörperlaser ( $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ), aber auch der Einsatz von Excimer-Lasern ( $\lambda = 0,2-0,3 \mu\text{m}$ ) und Dioden-Lasern ( $\lambda = 0,2-3 \mu\text{m}$ ) nimmt weiter zu.

Neuere Anwendungsgebiete liegen im lasergestützten Rapid Prototyping [66]. So kommen in der Stereolithographie z.B. Argon-Ionen-Laser zum Einsatz [67] und beim selektiven Lasersintern werden Pulverteilchen z.B. durch CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung thermisch aktiviert und zu kompakten Körpern mit teilweise komplizierten Geometrien gesintert [68-70].

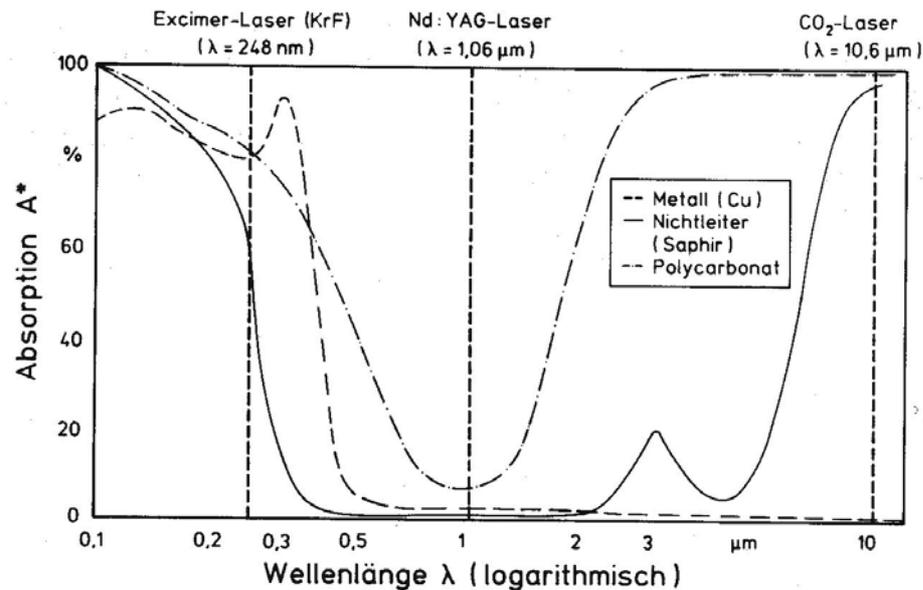
In der Dünnschichttechnik werden Laser für lithographische Methoden eingesetzt, um Strukturen im Submikrometerbereich herzustellen. Dünne Filme werden mittels LCVD (Laser Chemical Vapour Deposition) oder PLD (Pulsed Laser Deposition) auf Substraten abgeschieden [71,72]. Beim LCVD-Verfahren unterscheidet man zwischen pyrolytischen und photolytischen Prozessen. Im ersten Fall wird die Substratoberfläche mittels Laserstrahlung stark erhitzt, wodurch es zu einer Zersetzung der umgebenden Gasmoleküle kommt und zur Kondensation einer Komponente auf dem Substrat. Auf diese Weise können z.B. dünne Filme aus Metallen wie Al, Cu, Au und W hergestellt werden [73,74]. Im zweiten Fall führt die absorbierte Laserenergie zu einer direkten Zersetzung (nicht thermisch) der Gasmoleküle und zur Kondensation auf der in der Nähe befindlichen Substratoberfläche. Mit dem LCVD-Verfahren können sowohl Beschichtungen auf planare Substrate als auch auf definierte 3D-Strukturen (z.B. Fasern [75]) aufgebracht werden. Zusätzlich erlaubt diese Technologie das in der Mikroelektronik eingesetzte sogenannte "laser direct writing", d.h. das Abscheiden definierter Strukturen (Leiterbahnen, Kondensatoren, Widerstände) durch eine angepasste Führung des Laserstrahls. Die Spurbreite und -dicke werden dabei über die Prozessparameter wie Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Gasdruck bestimmt und liegen im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  (für die Breite) bzw.  $\leq 1 \mu\text{m}$  (für die Dicke). Beim PLD-Prozess trifft ein Laserstrahl auf ein festes Target und erzeugt durch den hohen Laserenergieeintrag ein Plasma [71,72,76]. Das vom Target abgetragene Material kondensiert auf dem Substrat auf dem so ein dünner Film aufwächst.

Durch die stetige und rasante Weiterentwicklung in der Lasertechnik eröffnen sich immer wieder neue Anwendungsgebiete. Hier sei nur kurz die Entwicklung der Dioden-Laser erwähnt, die aufgrund ihrer Kompaktheit neue Einsatzmöglichkeiten bieten [77-79]. Weitere Entwicklungen bei der lasergestützten Materialbearbeitung können z.B. in [80-82] nachgelesen werden.

Im Zusammenhang dieser Arbeit wird die Laserstrahlung zur Eigenschaftsänderung von Werkstoffoberflächen, der sogenannten **lasergestützten Randschichtmodifikation** eingesetzt. Darunter versteht man eine lokale Veränderung der Eigenschaften einer Werkstoffoberfläche, welche durch die Einwirkung von Laserstrahlung hervorgerufen oder unterstützt wird [68]. Die Werkstoffoberfläche wird durch die Laserstrahlung bis in eine begrenzte Tiefe aufgewärmt. In Abhängigkeit von der Größe dieser Erwärmung unterscheidet man zwischen Bearbeitung in der festen Phase, bei der die Oberfläche des Materials nicht aufgeschmolzen wird, und Bearbeitung in der flüssigen Phase, bei der die Oberflächentemperatur durch den Laserenergieeintrag über die Schmelztemperatur hinaus erhöht wird. Ersteres gilt z.B. für das Umwandlungshärten oder das Anlassen. Bei der Änderung von Stoffeigenschaften durch **Umschmelzen**, **Legieren** oder **Dispergieren** wird dagegen die Schmelztemperatur des Werkstoffes überschritten. Bei noch größerem Energieeintrag in die Werkstoffoberfläche kommt es zum Verdampfen von Material, wodurch ein **Abtrag** erreicht werden kann und schließlich zur **Plasmaerzeugung**.

Für Metalle sind die genannten Verfahren schon länger bekannt und weit verbreitet [53,83,84]. In den letzten Jahren werden sie verstärkt auf die Bearbeitung von Keramiken übertragen. Aufgrund des Absorptionsverhaltens von Keramiken werden zu ihrer Bearbeitung hauptsächlich CO<sub>2</sub>-Laser eingesetzt. **Bild 1.4** zeigt das Absorptionsverhalten von Saphir als Beispiel für einen keramischen Werkstoff im Vergleich zu metallischem Kupfer und Polycarbonat. Bei der Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Lasers von 10,6 µm weisen Keramiken eine Absorption von 80% und mehr auf [64,85], wodurch ein hoher Umsatz der eingestrahlten Laserenergie erreicht wird. Metalle weisen dagegen eine deutlich schlechtere Absorption auf. Durch Oxidation oder keramisches Beschichten des Metalls kann dessen Absorptionskoeffizient aber deutlich erhöht werden [68].

Im Vergleich zu den Metallen ist bei der lasergestützten Modifizierung von Keramiken deren i. Allg. relativ kleine Thermoschockwiderstand zu beachten. Deshalb muss eine Vorheizung des keramischen Werkstücks erfolgen. Dabei hängt die zu wählende Vorheiztemperatur von der Thermoschockempfindlichkeit der Keramik ab, d.h. von ihrem Widerstand gegenüber thermischen Spannungen, die bei Aufheizen bzw. Abkühlen entstehen. Die Thermoschockempfindlichkeit kann in Abhängigkeit von den Randbedingungen über die sogenannten Wärmespannungsparameter beschrieben [4,87,88] werden und ist insbesondere abhängig von der Wärmedehnung und der Wärmeleitfähigkeit der Keramik.



**Bild 1.4:** Absorptionsverhalten verschiedener Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge (nach Herziger) [86].

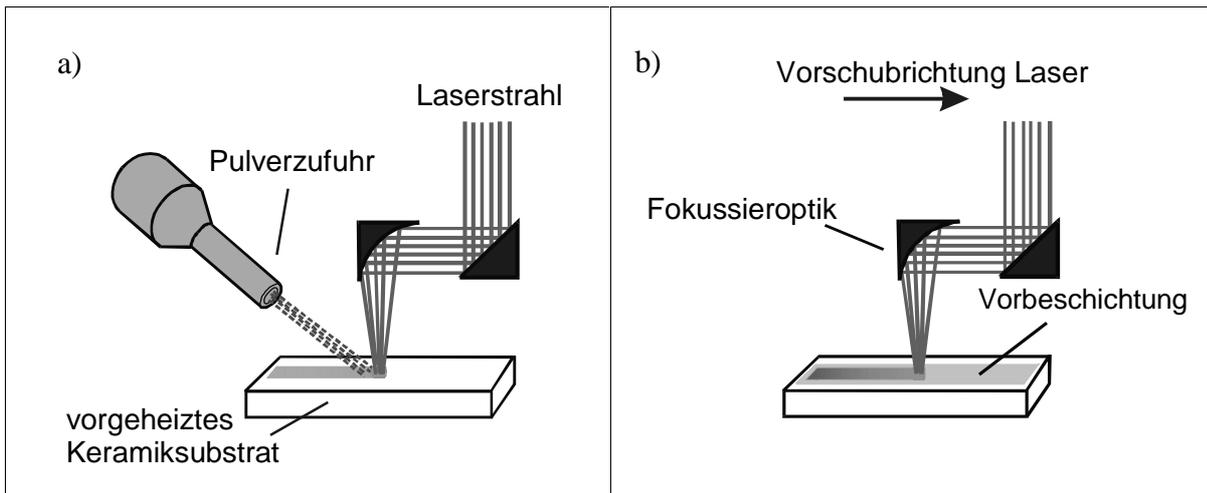
Die Oberflächenmodifizierung von Keramiken erfolgt heute insbesondere mit dem Ziel die Keramikoberflächen zu veredeln und die Keramiken so an die jeweiligen Anforderungen wie hohe mechanische Belastung oder geringen Verschleiß anzupassen. Durch die gezielte Veränderung der Oberflächeneigenschaften kann damit das Einsatzgebiet der an sich spröden Werkstoffe erweitert werden [89]. Wie bei den metallischen Werkstoffen unterscheidet man auch hier zwischen Umschmelzen, Legieren und Dispergieren.

Reines **Umschmelzen** führt im Allgemeinen zu einer Verdichtung der Keramik und damit zu einer deutlichen Verbesserung der Stoffeigenschaften. So zeigten Untersuchungen zum Umschmelzen von keramischen Vollkörpern aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  und Mullit eine Reduzierung der Porosität in der Keramikoberfläche und eine daraus resultierende Erhöhung der Härte [64,90,91]. Aus diesem Grund wird der Laser auch zum Nachverdichten und Versiegeln von thermisch gespritzten keramischen Schichten eingesetzt [92,93].

Beim **Legieren** bzw. **Dispergieren** wird ein Zusatzstoff in die vom Laser erzeugte Keramikschmelze eingebracht und so eine Schicht mit veränderten Eigenschaften auf das keramische Substrat aufgebracht. Im Falle des Legierens besitzt der Zusatzstoff eine kleinere Schmelztemperatur als das keramische Substrat und es kommt zu einer starken Durchmischung von Zusatz- und Grundwerkstoff. Beim Dispergieren werden dagegen hochschmelzende Zusatzstoffe eingesetzt. Für das Einbringen des Zusatzstoffes in die keramische Matrix, können zwei Verfahren angewendet werden [68,94-97], die in **Bild 1.5** schematisch dargestellt sind. Bei der einstufigen Prozessführung wird der gewählte Zusatzstoff direkt in die Wechselwirkungszone Laser-Werkstück gespritzt. Im Gegensatz dazu wird beim zweistufigen Prozess zunächst eine Vorbeschichtung (precoating) aus dem Zusatzstoff auf die Keramikoberfläche aufgebracht. In einem zweiten Arbeitsgang wird die Schicht dann mit dem Laser in die Keramik eingeschmolzen.

Unter Anwendung der einstufigen Prozessführung wurde Aluminiumoxid mit oxidischen Legierungskomponenten wie  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  modifiziert [98-102]. Die modifizierten Oberflächen zeigten deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften gegenüber der monolithischen Aluminiumoxidkeramik.

Auch das Dispergieren von Aluminiumoxid mit Hartstoffen wie TiN, TiC oder metallischem W führte zu einer Verbesserung der Oberflächeneigenschaften [96,103-105]. So konnte unter anderem der Verschleißwiderstand der Keramik unter ungeschmierter reversierender Gleitbeanspruchung erhöht und die Reibungszahl erniedrigt werden.



**Bild 1.5:** Schematische Darstellung der a) einstufigen und b) zweistufigen Prozessführung.

Im Gegensatz zu den eben vorgestellten Arbeiten, erfolgten die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit mit der Zielsetzung der lokalen Erhöhung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit der Cordierit-Keramik. Da beim lasergestützten Dispergieren der Grundwerkstoff innerhalb eines definierten Oberflächenbereichs aufgeschmolzen wird, erfolgt bei optimaler Prozessführung eine vollständige Durchmischung mit dem Zusatzstoff, die durch Strömungsvorgänge (Konvektion) in der Schmelze begünstigt wird. Nach Erstarrung liegt somit ein Composit aus Grund- und Zusatzstoff vor, das fest mit dem Grundmaterial verbunden ist. Durch den Einsatz eines Zusatzstoffes mit hoher elektrischer Leitfähigkeit können so Leitpfade hergestellt werden, die fest mit dem Substratmaterial verbunden sind. Im Gegensatz dazu beruht die Haftung einer mittels Dickschichttechnik aufgetragenen Schicht auf der durch Sinterprozesse hervorgerufenen Bindung zwischen dem in den Druckpasten enthaltenen Glas und der Oberfläche des Substrates. Sie ist damit nur auf einen sehr schmalen Oberflächenbereich begrenzt und weniger stark ausgeprägt.

Obwohl zahlreiche Arbeiten zur Oberflächenmodifizierung von Keramiken existieren, so ist jedoch das hier angestrebte Ziel, d.h. die lokale Veränderung von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit eines keramischen Werkstoffes, neu. Wobei hier eine klare Abgrenzung zu dem bereits beschriebenen in der Dünnschichttechnik angewandten lasergestützten Verfahren LCVD zu ziehen ist. Die über das "laser direct writing" erzeugten Strukturen weisen deutlich andere Eigenschaften auf (z.B. Schichtdicke) und es kann nicht von einer tatsächlichen

Veränderung der Randschicht des Substrates gesprochen werden, da nur eine Abscheidung des Zusatzstoffes auf die Oberfläche stattfindet.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen zur Laser-Aktivierung von Aluminiumnitridkeramik [106,107]. Hier wurde durch eine Lasermodifizierung ohne Zusatzstoff die elektrische Leitfähigkeit der Aluminiumnitridkeramik signifikant erhöht. Durch eine angepasste Modifizierung konnten auch in Aluminiumoxidkeramik elektrische Leitpfade hergestellt werden [108]. Die physikalischen Ursachen für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit sind allerdings noch nicht eindeutig geklärt. Möglich wäre eine durch die Lasermodifizierung hervorgerufenen Umstrukturierung des Bindungscharakters, so dass es zu einer Ausbildung kleiner leitfähiger Bereiche kommt. Zwischen diesen ist die Ausbildung eines Netzwerks und damit einer durchgehenden leitfähigen Phase möglich. Die lokale Erhöhung der Leitfähigkeit erlaubte eine anschließende aussenstromlose Kupfer-Deposition, wodurch die Leitfähigkeit der Strukturen weiter erhöht werden konnte.

## 1.5 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es Cordierit-Keramik hinsichtlich ihrer thermischen und elektrischen Eigenschaften lokal zu modifizieren. Dazu sollte die lasergestützte Randschicht-modifizierung eingesetzt werden. Die Cordierit-Keramik sollte mittels CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung aufgeschmolzen und mit metallischen Hartstoffen bzw. Metallen dispergiert werden. Auf diesem Weg sollten thermische und elektrische Leitpfade in der Keramikoberfläche erzeugt werden, die eine gute Haftung zum Substrat besitzen.

Dazu waren für die Lasermodifizierung geeignete Cordieritsubstrate nach einem angepassten Sinterprozess herzustellen.

Im Hinblick auf die Herstellung von Leiterbahnen mit möglichst geringen Strukturbreiten bis hinunter zu 200 µm sollten ein geeigneter Verfahrensweg gewählt und passende Prozessparameter für die Lasermodifizierung ermittelt werden. Die Prozesstechnik zur Umsetzung des lasergestützten Eindispersierens von oxidationsempfindlichen Materialien war zu entwickeln und anzuwenden.

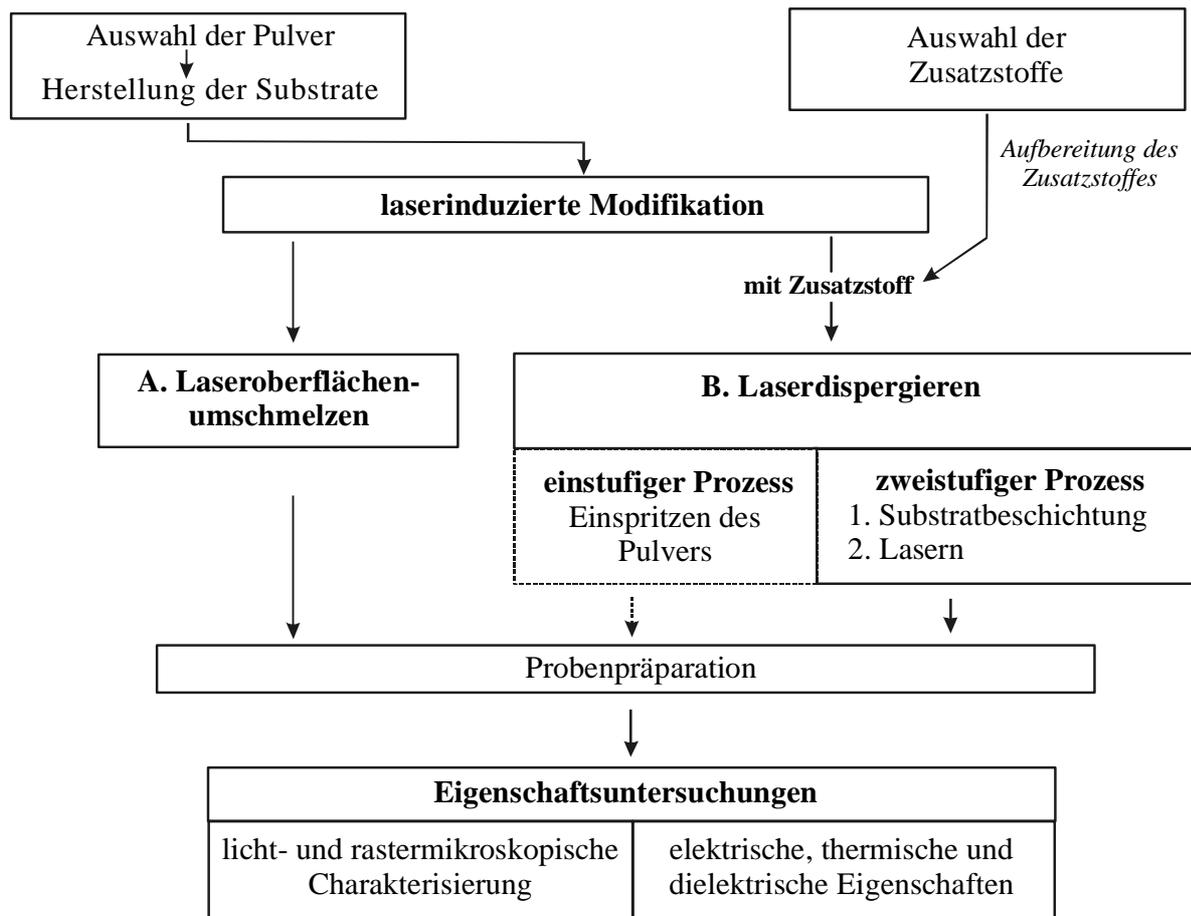
Der Einfluss der wichtigsten Prozessparameter wie auch unterschiedlicher Zusatzstoffe wie Titankarbid (TiC), Wolframkarbid (WC) und Wolfram (W) auf die entstehenden Gefüge und deren Eigenschaften sollte untersucht werden, wozu die modifizierten Cordierit-Keramik licht- und elektronenmikroskopisch charakterisiert werden musste. Durch weitere Untersuchungen sollte ermittelt werden, wie sich der laserinduzierte Modifikationsprozess auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Cordierit-Keramik auswirkte.

Zusätzlich sollte der Einfluss des Laserprozesses auf die dielektrischen Eigenschaften des Cordieritsubstrates überprüft werden.

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen sollten Informationen über eine geeignete Gefügestruktur gewonnen werden, welche die lokale Erhöhung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der günstigen Eigenschaften der Cordierit-Keramik gewährleistet.

## 2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die Prozesstechnik für die Randschichtmodifikation näher beschrieben als auch die Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften der erzeugten Strukturen erläutert. In **Bild 2.1** ist zum besseren Verständnis die Vorgehensweise von der Substratherstellung bis zur Charakterisierung der lasermodifizierten Proben anhand eines Flussdiagramms dargestellt.



**Bild 2.1:** Schematische Übersicht der experimentellen Arbeiten von der Probenherstellung bis zur Charakterisierung.

Die nach pulvermetallurgischen Methoden hergestellten Substrate wurden mit einem CO<sub>2</sub>-Laser modifiziert. Mit Hilfe von Umschmelzexperimenten ohne Zusatzstoff konnte ein Fenster geeigneter Prozessparameter für die Modifizierung der Cordierit-Keramik ermittelt werden. Das Laserdispergieren erfolgte in ersten Vorversuchen nach dem einstufigen Verfahren, d.h. durch das direkte Einspritzen des Pulvers in die Schmelze.

Die Hauptuntersuchungen befassten sich mit dem zweistufigen Laserdispergierprozess, der sich in die Substratvorbeschichtung und den eigentlichen Laserprozess unterteilen lässt. Als Voraussetzung zur Anwendung des zweistufigen Verfahrens musste ein Vakuumofen

aufgebaut werden, der das Aufheizen von Substraten mit einer oxidationsempfindlichen Beschichtung und die Laserbehandlung dieser Substrate erlaubt.

Nach der lasergestützten Modifizierung wurden die Proben für die unterschiedlichen Eigenschaftsuntersuchungen präpariert. Für die Untersuchungen mit dem Licht- und Rasterelektronenmikroskop wurden Quer- und Aufschliffe angefertigt. Nach einer gründlichen Reinigung der Probenkörper im Ultraschallbad in 2-Propanol erfolgten die Untersuchungen der elektrischen, thermischen und dielektrischen Eigenschaften.

## 2.1 Versuchsmaterialien

### 2.1.1 Herstellung der Cordieritsubstrate

Die Substratherstellung erfolgte über die Pulverroute, d.h. durch Sintern von Ausgangspulver auf Cordieritbasis.

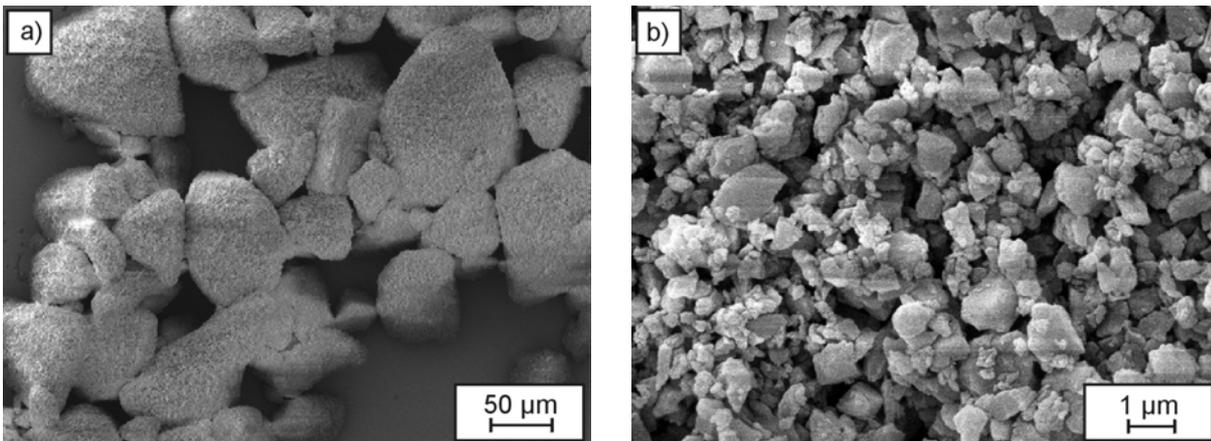
#### Ausgangspulver

Das verwendete Pulver war ein keramisiertes Cordieritpulver der Firma Schott Glaswerke Mainz (Schottcode: 31682). Dieses Pulver, das auch als MSGK-Pulver (Monolithische Sinter Glas Keramik) bezeichnet wird, besitzt eine von der stöchiometrischen Zusammensetzung leicht abweichende Zusammensetzung. Es wurde wegen der günstigen dielektrischen Eigenschaften gesinterter Proben ausgewählt [13]. Die chemische Analyse des Pulvers ist aus Tabelle 2.1 abzulesen.

stöchiometrische Zusammensetzung Cordierit: 2MgO 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5SiO <sub>2</sub>					chemische Analyse Pulver MSGK 31682	
					Ausgangsmaterial	nach Sinterprozess
Verbindung	Mol%	Masse%	Element	Masse%	Masse%	Masse%
MgO	22,2	13,78	Mg	8,31	8,92 ± 0,04	9,06 ± 0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,2	34,86	Al	18,45	18,26 ± 0,05	18,51 ± 0,03
SiO <sub>2</sub>	55,6	51,36	Si	24,01	23,16 ± 0,06	23,48 ± 0,10
			Verunreinigungen			
			Fe	<0,03	<0,03	
			Ca	0,076 ± 0,002	0,077 ± 0,001	
			K	0,019 ± 0,001	0,021 ± 0,001	
			Ti	<0,1	<0,1	
			C	0,037 ± 0,003	0,031 ± 0,0005	

**Tabelle 2.1:** Chemische Analyse der Cordierit-Keramik im Ausgangszustand und nach dem Sinterprozess (durchgeführt am IMF I, Chemische Analytik).

Nach Angaben des Herstellers lag das Pulver im Mahlschlicker mit einem mittleren Teilchendurchmesser von rund  $1\ \mu\text{m}$  vor. Nach Trocknung und Glühung kam es allerdings zu Agglomeraten von bis zu  $30\ \mu\text{m}$  (Granulometermessung). Eine REM-Aufnahme des Pulvers (**Bild 2.2a**) zeigt sogar noch größere Agglomerate, die aber anscheinend durch das Ultraschallbad bei der Partikelgrößenmessung zerschlagen werden konnten. In **Bild 2.2b** ist eine Vergrößerung zu sehen, in der eine Partikelgröße der Einzelpartikel von ca.  $1\ \mu\text{m}$  bestätigt wird.



**Bild 2.2:** REM-Aufnahmen des Cordieritpulvers: a) Agglomerate, b) Einzelpartikel.

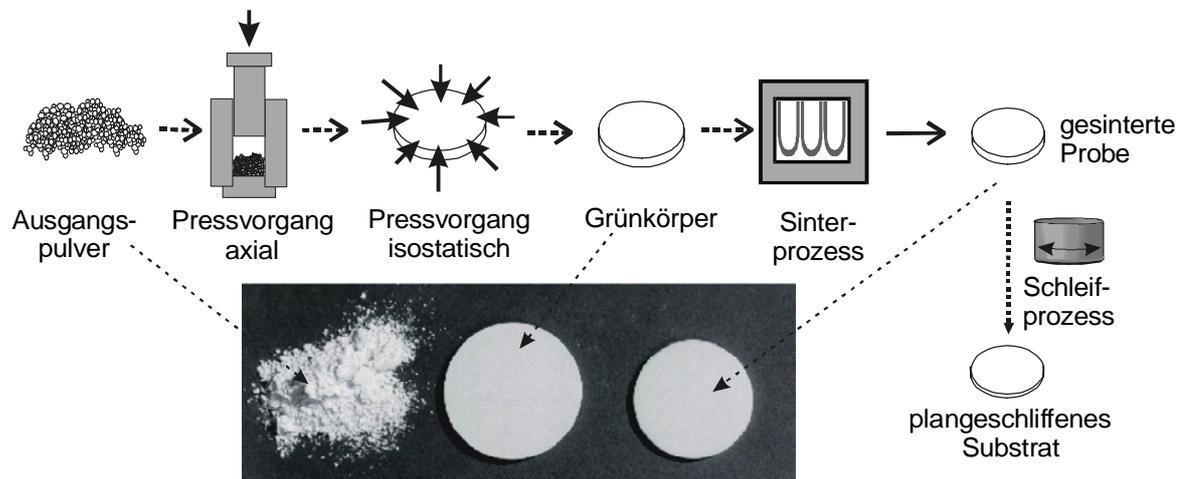
Die Charakterisierung des Ausgangspulvers wurde durch röntgenographische Untersuchungen (Pulverdiffraktometrie) ergänzt. Bei dem eingesetzten Röntgendiffraktometer (Siemens D500) erfolgt die Fokussierung nach Bragg-Bretano. Gearbeitet wurde mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, die über Blenden zur Probe geführt wurde. Das Diffraktometer war in seiner horizontalen Position aufgestellt. Somit traf der Röntgenstrahl auf eine senkrecht aufgestellte Probenhalterung, auf der das Pulver durch Anfeuchten mit 2-Propanol aufgebracht war. Über den Detektor (Szintillationszähler) konnte die Intensität der von der Probe reflektierten Strahlung in einem Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  gemessen werden. Die Winkel, bei denen Reflexionsmaxima auftraten, wurden über die Bragg'sche Bedingung in Netzebenenabstände umgerechnet. Die vorliegenden Phasen bzw. Kristallstrukturen konnten dann durch Vergleiche mit Daten aus der ASTM-Datei (American Society for Testing Materials) [109] ermittelt werden.

### Substratherstellung

Aus dem Ausgangspulver wurden scheibenförmige Substrate mit einem Durchmesser von 45 mm nach dem pulvertechnischen Verfahren hergestellt. Der Herstellungsprozess lässt sich in mehrere Einzelschritte unterteilen, die in **Bild 2.3** zusammengefasst dargestellt sind.

Die Vorbehandlung des Ausgangspulvers bestand in einem groben Siebprozess (Maschengröße  $250\ \mu\text{m}$ ) und einem anschließenden Granulierprozess, wodurch grobe Agglomerate entfernt und das Pulver gut schüttbar gemacht wurde. Danach wurden typischerweise 11 g des Pulvers eingewogen und in eine zylindrische Matrice mit einem

Innendurchmesser von 60 mm gefüllt und gleichmäßig verteilt. Mit einem Druck von 14 MPa erfolgte in einem axialen Pressvorgang die Vorverdichtung des Pulvers. Nach vorsichtigem Entfernen der entstandenen Pulvertablette aus der Matrize, erfolgte ein luftdichtes Einschweißen der Probe in Folie. Durch kaltisostatisches Pressen mit einer hydraulisch betriebenen Ölpresse (Fa. Weber: KIP 300 E) wurden die Pulverpresslinge anschließend mit Drücken bis zu 440 MPa nachverdichtet. Die so hergestellten Grünlinge besaßen ca. 65 % der theoretischen Dichte. Das Sintern der Grünlinge fand in einem Kammerofen (Nabertherm,  $T_{\max} = 1800^{\circ}\text{C}$ ) statt. Der Ablauf eines geeigneten Sinterzyklus wurde durch dilatometrische Voruntersuchungen ermittelt, auf die im Anschluss noch genauer eingegangen wird. Während eines Heizprozesses erfolgte das Sintern von vier Substraten. Diese lagen zum Schutz vor Verunreinigungen auf einem im Ofen befindlichen Platinblech. Zur Überprüfung der Sinterqualität fanden an ausgewählten Proben Dichtemessungen nach dem Auftriebsverfahren statt. Als Auftriebsmedium diente 2-Propanol, dessen Dichte vor und nach jeder Messreihe über eine Referenzprobe aus einkristallinem Aluminiumoxid bestimmt wurde.



**Bild 2.3:** Ablauf der Substratherstellung.

Zur Vorbereitung für die Laserversuche erfolgte ein Planschleifen der nach dem Sinterprozess teilweise unebenen Probenscheiben mit einer Topfschleifmaschine. Durch einen Grobschliff mit einer Diamantschleifscheibe der Körnung D91 und einen Feinschliff mit der Körnung D46 wurden die Scheiben planparallel auf eine Dicke von 2 mm abgeschliffen. Der letzte Schritt der Probenherstellung bestand in einem Reinigungsprozess und diente dem Entfernen von Schleifrückständen.

### Dilatometrische Untersuchungen

Das Sinterverhalten der Proben wurde durch Messungen mit einem Schubstangendilatometer (Netsch 402 ES) untersucht. Dieses erlaubt die Messung der Längenänderung einer kleinen stabförmigen Probe bei Aufheizung und Abkühlung. Die Dilatometerproben wurden durch Heraussägen aus den gepressten Grünlingen hergestellt und besaßen eine Länge von 20 mm und einen Durchmesser von 4 mm. Mit dem Ziel geeignete Sinterparameter (Heizraten,

Sintertemperatur, Haltezeiten) zu ermitteln, wurden die Proben unterschiedlichen Temperaturprogrammen ausgesetzt und das Sinterverhalten jeweils rechnergesteuert aufgenommen. Im Anschluss an die Messungen erfolgte eine Gefügecharakterisierung der Dilatometerproben, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Porosität lag.

### 2.1.2 Zusatzstoffe

Bei den eingesetzten pulverförmigen Dispergierstoffen handelte es sich um die hochschmelzenden Hartstoffe **Titankarbid** (TiC) und **Wolframkarbid** (WC) und das Metall **Wolfram** (W). Die Auswahl der Zusatzstoffe erfolgte aufgrund ihrer gegenüber Cordierit erhöhten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Eigenschaftskennwerte der drei Stoffe zusammengefasst und den Werten für Cordierit gegenübergestellt.

Da das Pulver beim einstufigen Verfahren über eine Düse direkt dem Schmelzbad zugeführt wurde, mussten zur Gewährleistung der Förderbarkeit Pulver mit größeren Partikeln  $\text{TiC}_{\text{grob}}$  (H.C. Starck: mittlere Partikelgröße APS = 20  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{TiC}_{\text{mittel}}$  (APS = 6  $\mu\text{m}$ ) verwendet werden. Für die weiteren Versuche nach der zweistufigen Prozessführung kamen ein feineres Pulver  $\text{TiC}_{\text{fein}}$  (H.C. Starck: APS = 1-1,5  $\mu\text{m}$ ) sowie ein feinkörniges WC-Pulver (Alfa, Partikel < 1  $\mu\text{m}$ ) zum Einsatz. Für den Großteil der Experimente nach dem zweistufigen Verfahren wurde ein Wolframpulver (Alfa) mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

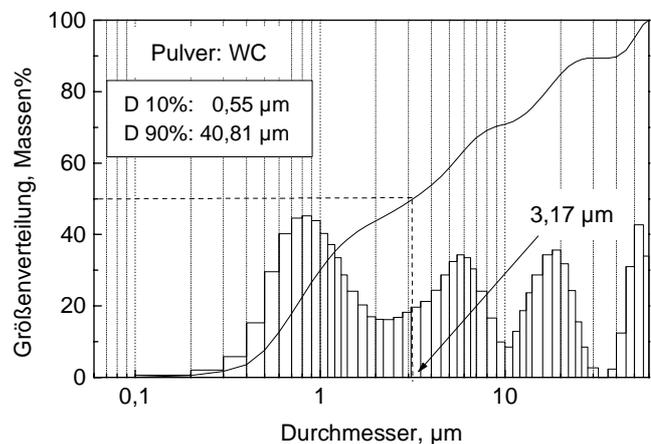
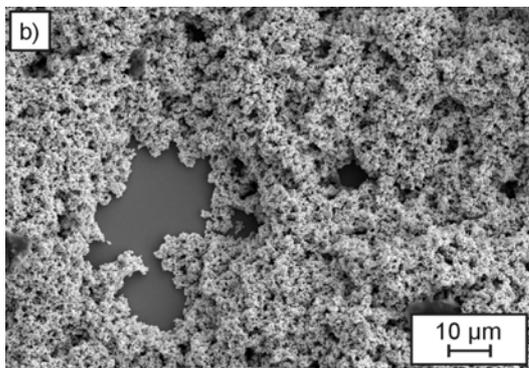
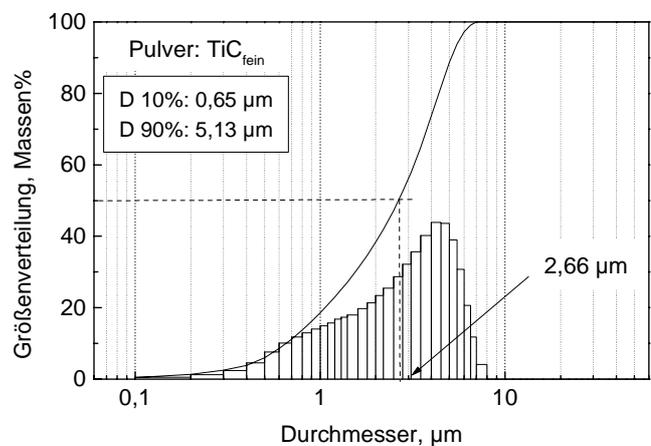
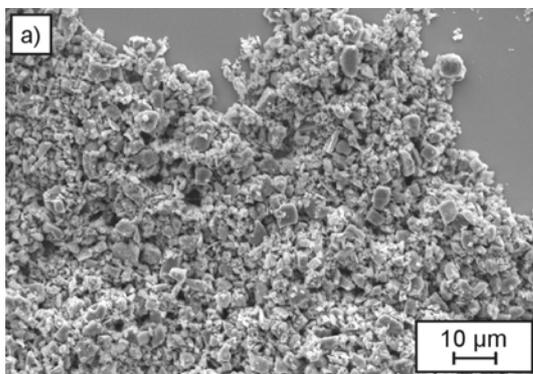
	TiC	WC	W	Cordierit
Dichte $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	4,93	15,7	19,3	2,51 ( $\alpha$ -Cordierit)
Schmelztemperatur $T_s$ , °C	3160	2630	3410	1465
lin. therm. Ausdehnungs- koeffizient $\alpha$ , $10^{-6} \text{K}^{-1}$	6,7-8,6	3,8-7,3	4,59	1-2
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{therm}}$ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	21 [113] 17-35 [111]	30-90 [113] 29- (129) [111] 30 [112]	162 [113] 178 [112] 174 [114]	3-5
spez. elektr. Widerstand $\rho_{\text{elektr.}}$ , $10^{-6} \Omega\text{m}$	0,52	0,17-0,53	0,055	$>10^{15}$

**Tabelle 2.2:** Wichtige Eigenschaftskennwerte der eingesetzten Zusatzstoffe [110-114] im Vergleich zu Cordierit-Keramiken (eigene Messung und nach [12]).

**Bild 2.4** zeigt REM-Aufnahmen der für den zweistufigen Prozess verwendeten TiC- und WC-Pulver. Für eine bessere Charakterisierung der Partikel fanden ergänzend zu den Herstellerangaben eigene Messungen der Partikelgröße statt. Die Ergebnisse dieser

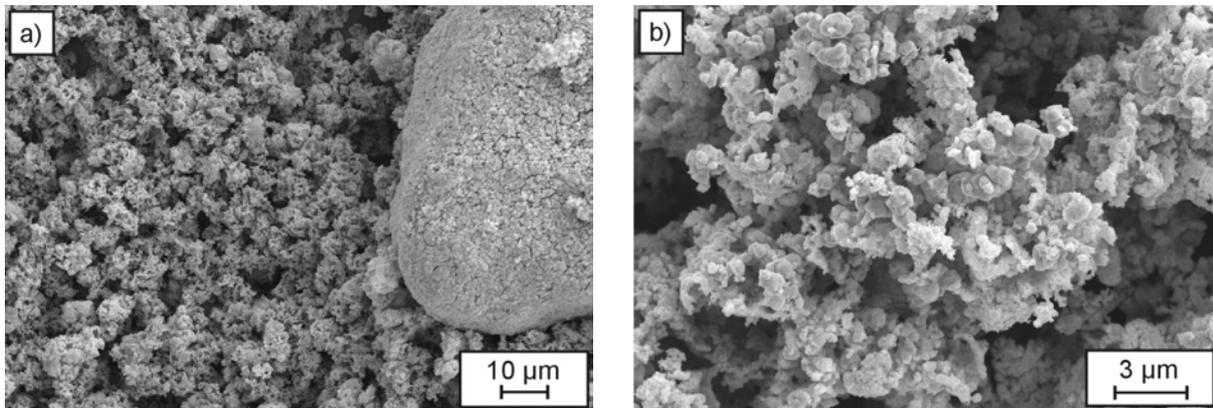
Messungen, die mit einem CILAS-Granulometer (Typ 850) nach dem Röntgenbeugungsverfahren durchgeführt wurden, sind ebenfalls in **Bild 2.4** zu sehen.

In der REM-Aufnahme des  $\text{TiC}_{\text{fein}}$ -Pulvers sind Partikel mit einer Größe bis zu  $7\ \mu\text{m}$  zu erkennen, die auch durch die Granulometermessung identifiziert wurden. Der Großteil der Partikel wies eine Größe von  $1\text{-}1,5\ \mu\text{m}$  auf (leichter Buckel in der Partikelverteilung), was der Herstellerangabe entsprach. Das WC-Pulver war durch eine starke Pulveragglomeration gekennzeichnet. Auch durch die Zugabe eines Dispergierhilfsmittels (Tensid) während der CILAS-Messung konnten die Agglomerate nicht vollständig aufgelöst werden. In den REM-Aufnahmen waren keine Einzelpartikel größer  $5\ \mu\text{m}$  sichtbar. Da die Partikelgrößenverteilung bei ca.  $1\ \mu\text{m}$  ein deutliches Maxima aufwies und aufgrund der REM-Aufnahmen des Pulvers wurde die mittlere Einzelpartikelgröße auf ca.  $1\ \mu\text{m}$  geschätzt.



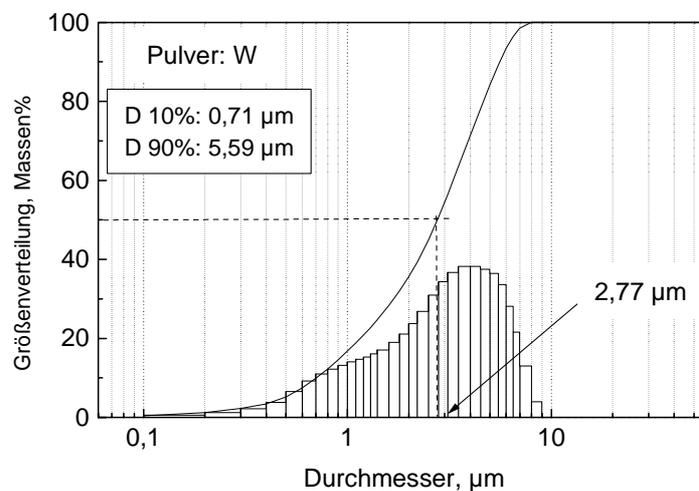
**Bild 2.4:** REM-Aufnahmen und Partikelgrößenanalysen eingesetzter Pulver:  
a)  $\text{TiC}_{\text{fein}}$ , b) WC.

Auch das verwendete W-Pulver war durch starke Agglomeration gekennzeichnet. Dies wird anhand der REM-Aufnahmen des Pulvers in **Bild 2.5** deutlich.



**Bild 2.5:** REM-Aufnahmen des W-Pulvers: a) Übersichtsaufnahme: Pulverteilchen und großes Pulveragglomerat, b) Vergrößerung der Einzelpartikel.

Der Vergleich von REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung (**Bild 2.6**) macht deutlich, dass die Agglomerate auch durch den Einsatz des Ultraschallbades bei der Granulometermessung nicht vollständig zerlegt werden konnten. Der gemessene Mittelwert von ca. 2,8 µm entsprach nicht dem tatsächlichen Mittelwert der Partikelgröße. Die Einzelpartikelgröße lag eher im Bereich  $< 1\mu\text{m}$ , was durch einen leichten Buckel in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen ist (vgl. **Bild 2.6**) und auch durch die REM-Aufnahme in **Bild 2.6b** bestätigt wird.



**Bild 2.6:** Partikelgrößenverteilung des W-Pulvers.

## 2.2 Lokale Oberflächenmodifikation mit dem CO<sub>2</sub>-Laser

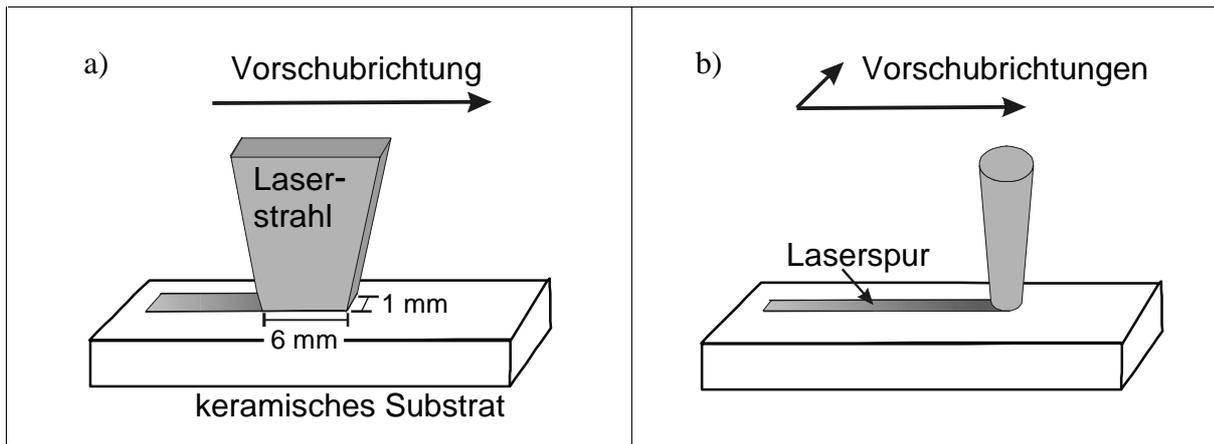
### 2.2.1 Lasersysteme und zur Probenaufheizung eingesetzte Öfen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zwei CO<sub>2</sub>-Lasersysteme eingesetzt.

Der Laser vom Typ TLF 3500 der Fa. **TRUMPF** besitzt eine Maximalleistung von etwa 4 kW. Er arbeitet nach dem Prinzip der schnellen Gasströmung (fast axial flow) und ist HF-angeregt. Die Kurzbezeichnung TLF steht für **T**rumpf **L**ängsgeströmt und **F**requenzangeregt. Der Laser wurde mit einer Tastfrequenz von 20 kHz betrieben, was einem Betrieb im quasi-cw-Mode entspricht. Die vom Laser erzeugte Hybridmode **TEM<sub>01\*</sub>-Mode** ("dough-nut"-Mode) besitzt eine ringförmige Intensitätsverteilung und wurde mittels eines **Facettenspiegels** auf eine Rechteckfläche von 1 x 6 mm<sup>2</sup> fokussiert. Diese Fokussierungsoptik wird im Folgenden auch als **Linienfokus** ( $f_{\text{Linie}}$ ) bezeichnet. Aufgrund der Zielsetzung, Strukturen mit geringer Breite zu erzeugen, erfolgte der Vorschub parallel zur 6 mm langen Seite der Brennfläche, so dass ein Schmelzbad mit einer Breite in der Größenordnung von 1 mm entstand (vgl. **Bild 2.7a**). Der Laser wurde im unteren Leistungsbereich mit Leistungen von 100 W bis hinunter zur Minimalleistung von ca. 30 W betrieben. In diesem Leistungsbereich arbeitete der CO<sub>2</sub>-Laser nicht optimal, was zu Leistungsschwankungen ( $\geq 10$  W) führte.

Deshalb wurde auch ein CO<sub>2</sub>-Laser der Firma **FEHA** (Feinmechanische Werke Halle) vom Typ SM 400P eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen axial angeregten (DC-Anregung) Niederdruckgasentladungslaser mit langsamem Gasdurchfluss (slow-flow-Prinzip). Dieser Laser, der im Folgenden einfach als FEHA-Laser bezeichnet wird, arbeitet überwiegend im **Single-Mode** mit der **TEM<sub>00</sub>** Grundmode. Mit dem FEHA-Laser, der bei optimaler Einstellung mit Leistungen bis zu maximal 500 W betrieben werden kann, sind insbesondere Leistungen bis hinunter zu wenigen Watt reproduzierbar einstellbar. Gearbeitet wurde im cw-Betrieb. Auch hier wurde zur Fokussierung der Facettenspiegel ( $f_{\text{Linie}}$ ) eingesetzt. Zusätzlich war jedoch aufgrund der Reduzierung der Laserleistung auch die Fokussierung auf einen kreisförmigen Querschnitt mit kleinem Durchmesser möglich. Eingesetzt wurden zwei Fokussierspiegel mit Brennweiten von 150 mm (**f150**) bzw. 100 mm (**f100**). Die erreichbaren Durchmesser im Brennpunkt beider Spiegel wurden anhand von Plexiglas- und Papiereinbränden bestimmt und lagen bei ca. 300  $\mu\text{m}$  bzw. 250  $\mu\text{m}$ .

Der FEHA-Laser wurde in das bestehende Bearbeitungszentrum der TRUMPF-Laseranlage über Spiegel eingekoppelt. Für beide Lasersysteme erfolgte die Steuerung der Laserbewegung, d.h. der Bewegung des Laserkopfes in y- und z-Richtung und des Bearbeitungstisches in x-Richtung mit einer CNC-Steuerung (**Bild 2.8**). Im Falle des Einsatzes des Facettenspiegels wurde die Vorschubbewegung ausschließlich vom Laserkopf in y-Richtung ausgeführt. Für die Spiegel mit kreisförmigem Brennfleck konnte sowohl die Bewegung in x- als auch in y-Richtung ausgenutzt werden (**Bild 2.7b**).



**Bild 2.7:** Schematische Darstellung der Laserbewegung über die keramische Probe:  
 a) Linienfokus  $f_{\text{Linie}}$ , b) kreisförmiger Fokus  $f_{100}$  bzw.  $f_{150}$ .

Die Laserbehandlung der keramischer Cordieritsubstrate musste aufgrund ihrer Thermoschockempfindlichkeit an vorgeheizten Proben erfolgen. Zum Aufheizen der Substrate wurden verschiedene Öfen eingesetzt.

Die nach der einstufigen Prozessführung modifizierten Proben wurden vor der Laserbehandlung in einem **Kammerofen** (Fa. GERO, Typ HTK,  $T_{\text{max}}$ : 1700°C) auf Temperaturen bis zu 1350°C aufgeheizt. Für die Lasermodifizierung mussten die Proben aus dem Ofen genommen werden.

Für die Umschmelzversuche wurde ein Ofen mit Kanthal Widerstandsheizern (Fa. GERO, Typ RETTH-KS,  $T_{\text{max}}$ : 1500°C) eingesetzt, der in die Laserbearbeitungskammer integriert war. Der Ofen wurde unter Umgebungsbedingungen, d.h. an Luft betrieben, weshalb er auch als **in-situ-Luftofen** bezeichnet wird. Er erlaubte die Laserbehandlung weiterhin beheizter Substrate, was durch das kurzzeitige Abnehmen eines Ofendeckels ermöglicht wurde.

Die Laserbehandlung der mit den oxidationsempfindlichen Zusatzstoffen vorbeschichteten Cordieritsubstraten fand in einem **in-situ-Vakuumofen** statt, der ebenfalls in die Laserbearbeitungskammer integriert wurde. Bei dem Ofen, der im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Firma LINN-High-Therm konzipiert und aufgebaut wurde, handelt es sich um einen Induktionsofen. Die Probe wird auf einer Wolframscheibe positioniert, die als Suszeptor dient und durch Induktion erhitzt wird. Der Ofen ist mit einem Laserfenster ausgestattet und erlaubt die Laserbehandlung unter definierter Atmosphäre. Eine ausführlichere Beschreibung des Vakuumofens, der eine wichtige Vorbedingung für die Lasermodifizierung darstellt, erfolgt im Ergebnisteil in Kap. 3.

### 2.2.2 Laseroberflächenumschmelzen

Zur Charakterisierung der Wirkung von CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung auf die Cordierit-Keramiken wurden Substratoberflächen lokal umgeschmolzen, wobei beide Lasersysteme zum Einsatz kamen. Ermittelt werden sollte dabei der Einfluss der Laserparameter auf die Größe und Form des Aufschmelzbereiches, die Gefügeausbildung sowie die Rissentstehung. Auf diesem Weg

sollten geeignete Prozessparameter für die späteren Dispergierexperimente gewonnen werden. Neben der Variation der Laserparameter Vorschubgeschwindigkeit  $v_L$  und Laserleistung  $P_L$  erfolgte auch die Untersuchung des Einflusses der Vorheiztemperatur  $T_p$  der keramischen Substrate. Das Aufheizen der Substrate fand sowohl im Widerstands- als auch im Vakuumofen statt, die beide die in-situ-Laserbehandlung der Cordierit-Keramiken erlaubten. Während des Aufheizprozesses im **in-situ-Luftofen**, der typischerweise mit einer Heizrate von  $600^\circ\text{C/h}$  und einer Haltezeit von 30 min bei der Endtemperatur durchgeführt wurde, befanden sich die Proben in dem vollständig geschlossenen Ofen. Die Heizelemente waren dabei unterhalb der Proben angebracht. Durch Abheben des Ofendeckels wurde der zu modifizierende Bereich auf der Probe freigelegt und die Laserbehandlung konnte durchgeführt werden. Direkt im Anschluss wurde der Ofen wieder geschlossen und die Endtemperatur für eine weitere halbe Stunde gehalten. Anschließend erfolgte eine definierte Abkühlung der Substrate mit  $600^\circ\text{C/h}$ . Die Endtemperaturen, bei denen die Laserprozesse stattfanden, variierten zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$ .

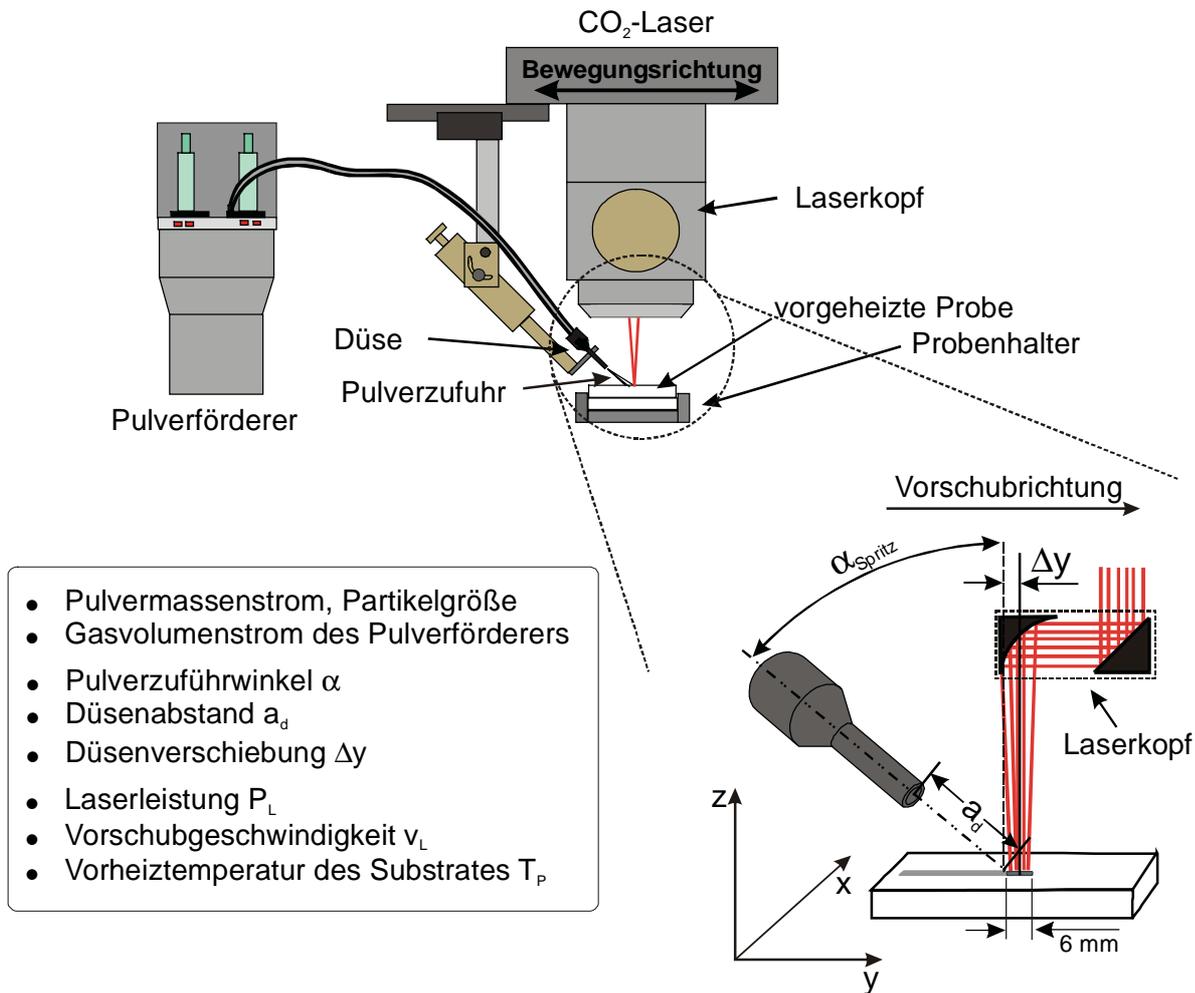
Die Versuchsdurchführung der Umschmelzversuche im **in-situ-Vakuumofen** entsprach im Prinzip der im oben genannten. Nach einem definierten Aufheizprozess und einer Haltezeit bei Endtemperatur wurde der lasergestützte Umschmelzvorgang durchgeführt. Im Gegensatz zum in-situ-Luftofen, wo der zu modifizierende Bereich durch kurzfristiges Öffnen des Ofens zugänglich gemacht wurde, erfolgte bei diesem Ofen die Einkopplung des Laserstrahls über das Laserfenster, so dass der Heizprozess nicht gestört wurde. Auch hier wurde die Vorheiztemperatur variiert und deren Einfluss auf die entstandenen Umschmelzbereiche untersucht.

### 2.2.3 Laserdispergieren nach der einstufigen Prozessführung

Die Vorgehensweise bei der einstufigen Laserbehandlung wird nur in Kurzform vorgestellt, da sie nur für einen kleinen Teil der Untersuchungen angewandt wurde und anschließend vergleichend bewertet werden soll.

In **Bild 2.8** ist eine Prinzipskizze der Versuchseinrichtung zu sehen. Sie bestand aus den Komponenten des  $\text{CO}_2$ -Lasersystems, einer Pulverfördereinheit (Typ Twin 10C, Fa. Plasma-Technik AG) und einer Düsenhalterung. Weiterhin sind in **Bild 2.8** die verschiedenen Parameter zusammengefasst, die den Prozess erheblich beeinflussten und die es zu kontrollieren galt. Für die Experimente nach einstufiger Prozessführung kam ausschließlich der TRUMPF-Laser zum Einsatz, wobei die Leistung zwischen 30 und 100 W variiert wurde. Die Fokussierung des Laserstrahls erfolgte mit dem Facettenspiegel mit Linienfokus  $f_{\text{Linie}}$ . Da die Zusatzstoffe bei diesem Verfahren direkt in die Schmelze eingebracht werden, werden Versuche nach der einstufigen Prozessführung im Folgenden auch als Laserversuche mit **Einspritztechnik** bezeichnet. Eine negative Düsenverschiebung  $\Delta y$  entsprach dem Einspritzen in den hinteren Teil der 6 mm langen Brennfläche (vgl. Detailaufnahme in **Bild 2.8**, die Mitte der Brennfläche entsprach  $\Delta y = 0$ ). Als Pulverzusätze kamen das  $\text{TiC}_{\text{grob}}$ - und das  $\text{TiC}_{\text{mittel}}$ -Pulver (vgl. Kap. 2.1.2) zum Einsatz. Die Cordieritsubstrate wurden im Kammerofen mit  $600^\circ\text{C/h}$  auf  $1350^\circ\text{C}$  aufgeheizt und mussten für die Laserbehandlung aus

dem Ofen herausgenommen und unter dem Laserkopf positioniert werden. Die Abkühlung der Proben nach der Laserbehandlung erfolgte in einem mit Argon gefluteten Behälter.



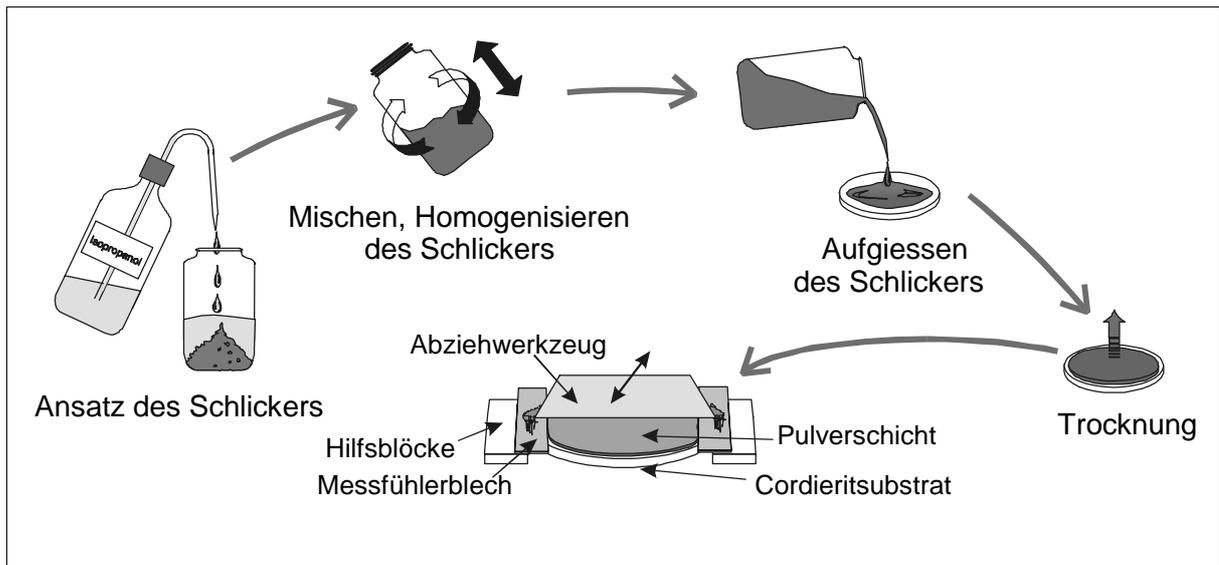
**Bild 2.8:** Versuchseinrichtung und Prozessparameter bei der einstufigen Laserbehandlung.

### 2.2.4 Laserdispergieren nach der zweistufigen Prozessführung

Der Großteil der Untersuchungen befasste sich mit der Modifizierung mittels zweistufiger Laserbehandlung. Vorversuche hatten gezeigt, dass die nötige Probenvorheizung nicht an Luft stattfinden konnte, da es zur vollständigen Oxidation der Beschichtungen kam. Deshalb wurde der bereits beschriebene Vakuumofen zum Aufheizen der Substrate eingesetzt. Der tatsächliche Prozessablauf lässt sich in den folgenden Stufen charakterisieren:

- Vorbeschichtung der Substrate
- Aufheizen im Vakuumofen
- Laserprozess
- Abkühlen des modifizierten Substrates.

Die für die **Vorbeschichtung** eingesetzten Zusatzstoffe (TiC, WC und W) wurden jeweils so mit 2-Propanol gemischt, dass ein dickflüssiger Schlicker entstand, der anschließend für 10 min im Taumelmischer homogenisiert wurde. Der Schlicker wurde dann großflächig über die Cordieritproben gegossen. Nach einer Trocknung des 2-Propanol-Pulver-Gemisches von mindestens 2 h an Luft erfolgte die Einstellung einer definierten Schichthöhe  $d_{\text{Pulver}}$  mittels eines Abziehwerkzeugs (Rakel) und Messfühlerblechen. Die Dicke der eingesetzten Messfühlerbleche lagen bei 50 und 100  $\mu\text{m}$ . Der Ablauf bei der Herstellung der Pulverbeschichtung ist in **Bild 2.9** skizziert.

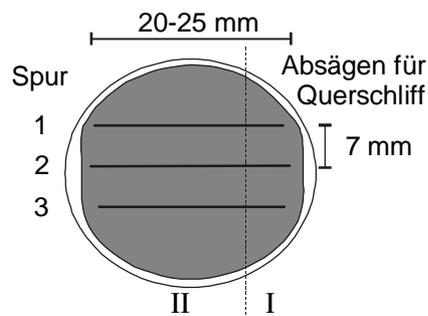


**Bild 2.9:** Vorgehensweise bei der Herstellung der Pulvervorbeschichtung.

Für die nachfolgende Laserbehandlung wurden die vorbeschichteten Substrate zum **Aufheizen** in den in-situ-Vakuufofen, d.h. auf den beheizbaren Wolframszeptor gelegt. Nach Schließen der Ofenkammer erfolgte deren Evakuierung bis zu Drücken  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Anschließend wurde unter weiterem Abpumpen der Heizprozess durch Zuschalten des Hochfrequenzgenerators gestartet. Das Aufheizen der Probe auf Endtemperatur, welche zwischen 800°C und 1350°C variiert wurde, erfolgte nach einem definierten Heizzyklus mit Rampen und Haltezeiten. Direkt vor der Laserbehandlung wurden die Proben zur Gewährleistung des Temperaturgleichgewichtes für ca. 30 min auf Endtemperatur gehalten. Der Kammerdruck lag dann typischerweise im Bereich von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. Während des Aufheizens erfolgte auch das Hochfahren des entsprechenden Lasers und das Überprüfen der Laserleistungen durch Testfahrten bei geschlossener Strahlfalle. Auf einer vorbeschichteten Probe wurden standardmäßig drei Spuren gelasert (vgl. **Bild 2.10**). Das Lasern der drei Spuren erfolgte unabhängig voneinander und nacheinander. Dabei wurden die Laserparameter Laserleistung  $P_L$  und Vorschubgeschwindigkeit  $v_L$  variiert. Außerdem kamen die verschiedenen Fokussierspiegel ( $f_{\text{Linie}}$ , f150, f100) zum Einsatz. Im Anschluss an die Laserbehandlung wurde die Cordieritprobe noch für eine halbe Stunde auf Endtemperatur gehalten, bevor der Abkühlprozess eingeleitet wurde. Um die Oxidation des Wolfram-

suszeptors bzw. der modifizierten Proben zu vermeiden, wurden der Druckausgleich erst nach Abkühlung auf Temperaturen  $< 200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Auch die im Vakuumofen durchgeführten Experimente zum reinen Umschmelzen ohne Zusatzstoff erfolgten nach diesem Versuchsablauf. Neben geradlinigen Spuren, wurden zu Testzwecken mäanderförmige Spuren mit Wolframzusätzen hergestellt. Dazu kamen die Fokussierspiegel mit kreisförmigem Brennfleck ( $f150$ :  $D \sim 300 \mu\text{m}$ ,  $f100$ :  $D \sim 250 \mu\text{m}$ ) zum Einsatz.



**Bild 2.10:** Anordnung der Laserspuren auf dem Substrat.

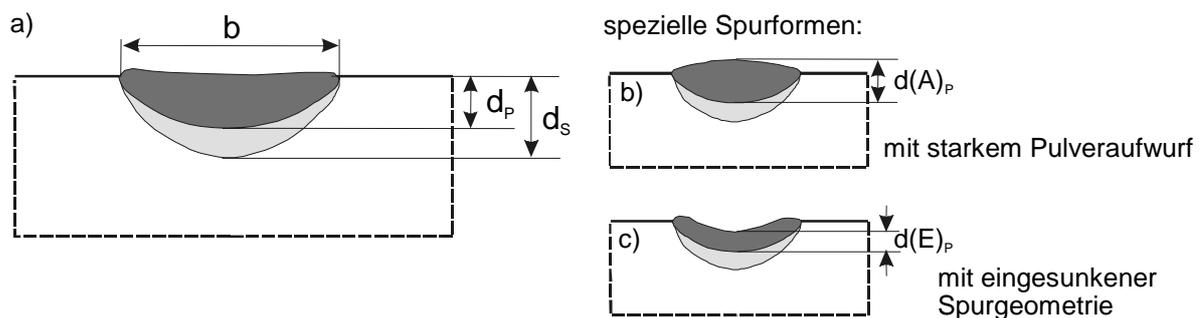
### 2.3 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Nach der Laserbehandlung wurden die Substrate zunächst vom überschüssigen Pulver der Vorbeschichtung befreit. Während dazu beim TiC und WC ein leichtes Abschaben der Schicht nötig war, konnte das W-Pulver einfach abgewischt werden. Bevor die Proben für die Herstellung von Querschliffen zersägt wurden, erfolgte eine Reinigung im Ultraschallbad mit 2-Propanol. Anschließend wurde eine Makroaufnahme der Probe mit dem Mikroskop angefertigt und die elektrischen Widerstände der einzelnen Spuren mit dem Multimeter gemessen.

Der für den Querschliff bestimmte Probenteil (vgl. I in **Bild 2.10**) wurde mit einer Diamantsäge abgetrennt und nach nochmaliger Reinigung und Trocknung bei leichtem Unterdruck in Epoxidharz eingebettet. Nach Aushärtung fand die **Präparation** der eingebetteten Proben für die mikroskopischen Untersuchungen statt. Nach Einspannen der Proben in einen Halter erfolgte das Planschleifen auf einer Diamantschleifscheibe der Körnung  $20 \mu\text{m}$  und das Polieren der Proben mit Diamantpaste bzw. Diamantspray der Körnungen  $15$ ,  $6$ ,  $3$  und  $1 \mu\text{m}$  halbautomatisch. Die Zeit für die einzelnen Polierschritte lag zwischen  $20$  und  $5$  min. Ausgewählte Proben wurden in Anschluss an das Polieren in Natronlauge geätzt, wodurch den Probenoberflächen ein Relief aufgeprägt wurde. Die Probenpräparation wurde mit einer Reinigungsprozess der Querschliffe im Ultraschallbad abgeschlossen.

Für die Untersuchung der polierten Proben kamen ein **Lichtmikroskop** der Fa. Reichert-Jung (Typ Polyvar2 MET) und ein **Rasterelektronenmikroskop** der Fa. Jeol (Typ JSM 840) zum Einsatz.

Der Schwerpunkt der lichtmikroskopischen Untersuchungen lag in der Ermittlung der Größe und der Geometrie der modifizierten Bereiche. Dazu wurden die entsprechenden Probenausschnitte mit 100- bzw. 200-facher Vergrößerung mittels einer am Mikroskop angeschlossenen Digitalkamera aufgenommen. Da der ohne Zusatzstoff umgeschmolzene Bereich im Hellfeld des Lichtmikroskops nur sehr schwer zu erkennen war, wurden auch Dunkelfeldaufnahmen durchgeführt. Mit Hilfe einer Bildauswertesoftware (AnalySIS) erfolgte das Ausmessen von Breite und Tiefe der modifizierten Bereiche (vgl. **Bild 2.11**). Dabei wurde unterschieden zwischen dem Gesamtbereich, der umgeschmolzen wurde ( $d_s$ ) und der Zone, in der nach der Erstarrung Pulverpartikel zu finden waren ( $d_p$ ). Damit beschreibt  $d_p$  die maximale Dispergiertiefe während mit  $d_s$  die maximale Tiefe des Schmelzbades beschrieben wird. Im Falle eines starken Pulveraufwurfs auf der Substratoberfläche bzw. einer stark eingesenkende Spurgeometrie wurde für die Dispergiertiefe  $d_p$  eine zusätzliche Kennzeichnung  $d(A)_p$  bzw.  $d(E)_p$  eingeführt (vgl. **Bild 2.11b** bzw. c). Mit Hilfe der Bildauswertesoftware erfolgte weiterhin die Bestimmung des Phasenanteils der eingebrachten Partikel.



**Bild 2.11:** Ausmessen der Spurgeometrien: a) Standardgeometrie, b) u. c) spezielle Spurformen gekennzeichnet durch einen starken Pulveraufwurf bzw. eine eingesunkene Spurgeometrie.

Der Schwerpunkt der Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop lag in der Untersuchungen einzelner Gefügebestandteile wie eingebrachter Partikel oder eventueller Phasen auf den Korngrenzen. Dazu wurden von mit Kohlenstoff besputterten Proben Sekundärelektronen- oder Rückstreuelektronenbilder aufgenommen. Die Untersuchungen wurden durch EDX-Analysen ergänzt.

Auch die Existenz von Rissen und Poren wurde anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen von Querschliffen und Probenoberflächen untersucht werden. Die Qualität der erzeugten Spuren, d.h. deren Haftung zum Substrat und die elektrische Leitfähigkeit wird durch Risse stark beeinflusst, weshalb der Untersuchung der Rissbildung eine entscheidende Bedeutung zu kam. Sowohl das Substrat als auch die modifizierte Spur selbst wurden auf Risse hin untersucht. Dabei wurde unterschieden zwischen Rissen sichtbar in den

Querschliffen und Rissen (z.B. Querrisse) sichtbar in Spuroberflächen. Eine quantitative Erfassung der Risse erfolgte für auftretende Querrisse durch Auszählen der Rissanzahl pro Spurlänge. Dazu wurden die Spuroberflächen von Probenteilen, die nicht für die Anfertigung der Querschliffe benutzt wurden (**Bild 2.10** Teilstück II), angeschliffen. Durch Polieren mit Diamantpaste der Körnungen 15 und 6 µm konnten die Risse sichtbar gemacht werden. Teilweise wurden die Untersuchungen durch die Anwendung eines Farbeindringverfahrens ergänzt. An ausgewählten Proben erfolgte nach erster Rissanalyse ein weiteres Abschleifen in größere Tiefe. Nach einem anschließenden Polierschritt konnte so die Rissausbreitung in die Tiefe genauer charakterisiert werden.

## 2.4 Eigenschaftsuntersuchungen an den erzeugten Leitpfaden

Ausschlaggebend für die Funktionalität der erzeugten Leiterbahnen waren die durch den laserinduzierten Modifikationsprozess veränderten elektrischen und thermischen Eigenschaften. Zur Charakterisierung des Verhaltens der Spuren unter mechanischer Belastung wurden außerdem exemplarisch Ritztests durchgeführt.

### 2.4.1 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Die Messung des ohmschen Widerstandes (DC-Widerstand) der Spuren wurde mit einem LCD-Digital-Multimeter (Typ M-4660 A) durchgeführt. Die Kontaktierung der Spuren erfolgte über verschiedene Prüfspitzen, die sich in der Spitzenbreite unterschieden und per Hand auf die Spuren aufgesetzt wurden. Von einer Messung des Widerstandes nach der Vier-Punkt-Methode wurde abgesehen. Bei der Größe der gemessenen Widerstände war der Fehler durch die Messleitung zu vernachlässigen. Die Messung der Widerstände der einzelnen Spuren erfolgte sowohl an den ungeschliffenen Proben als auch an den nachbehandelten, d.h. geschliffenen und polierten Proben. Typischerweise wurden die Messungen über eine Strecke von 20 bzw. 10 mm durchgeführt. Dabei wurde die Messung dreimal wiederholt und daraus ein Mittelwert ermittelt. Durch die Normierung auf die Messlänge konnten unterschiedlich lange Spuren miteinander verglichen werden.

Unter Einbeziehung der aus den Querschliffen ermittelten Geometrien der Spuren wurde aus dem gemessenen ohmschen Widerstand  $R$  der spezifische Widerstand  $\rho_{\text{elektr.}}$  ermittelt.

$$\rho_{\text{elektr.}} = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.1)$$

mit A: Querschnittsfläche des Leitpfades  
l: Abstand der Messspitzen

Weiterhin wird in der Dick- und Dünnschichttechnologie der Widerstand einer Schicht typischerweise als sogenannter Schichtwiderstand  $R_{\square}$  angegeben [115-117], wobei gilt:

$$R_{\square} = R \cdot \frac{b}{l} = \frac{\rho_{\text{elektr.}}}{d} \quad (2.2)$$

mit d: Dicke der Schicht  
b: Breite der Schicht

Somit stand im Weiteren mit dem Schichtwiderstand, der dem Widerstand einer quadratischen Fläche entspricht und in der Einheit  $\Omega$  angegeben wird, ein Parameter zur Verfügung, der eine vergleichende Bewertung der einzelnen Spuren zuließ.

## 2.4.2 Bestimmung der thermischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit wurde ein photothermisches Verfahren eingesetzt. Dabei werden durch Einstrahlung von intensitätsmoduliertem Licht auf die Probenoberfläche thermische Wellen in der zu prüfenden Probe erzeugt, deren Laufzeitverhalten nachfolgend detektiert wird [118]. Der Messaufbau des Systems zur Gewinnung der photothermischen Abbildungen ist in **Bild 2.12** schematisch dargestellt. Bei den Untersuchungen lassen sich durch Fokussierung des eingestrahlenen Lichtes orts aufgelöste Messungen durchführen, da nur im Fokus thermische Wellen erzeugt werden. Somit trägt ausschließlich der durch die Einstrahlung beheizte Bereich zum Messsignal bei.

Für die Versuche wurde ein Argon-Ionen-Laser verwendet, dessen Strahl nach Modulierung fokussiert und auf die Probe umgelenkt wurde. Die Probe selbst konnte über eine X-Y-Steuerung bewegt und somit vom Laserstrahl abgerastert werden. Die Detektion der thermischen Wellen erfolgte nach dem Prinzip der photothermischen Radiometrie, d.h. die von der thermischen Welle ausgehende Infrarotstrahlung wurde über einen Infrarotdetektor registriert. Sowohl die Phase wie auch die Amplitude der thermischen Wellen wurden orts aufgelöst bestimmt. Aus den gewonnenen photothermischen Abbildungen konnten dann die Änderungen in der Wärmeleitfähigkeit abgelesen werden. Über die Variation der Modulationsfrequenz des Lasers konnte die Eindringtiefe in das zu untersuchende Material beeinflusst werden. Kleinere Frequenzen führen dabei zu einer größeren Eindringtiefe. Mit der beschriebenen Methode können demnach Änderungen in der Wärmeleitfähigkeit und damit innerhalb gewisser Grenzen auch Fehlstellen wie z.B. Risse nachgewiesen werden auch wenn diese unterhalb der Oberfläche lokalisiert sind.

Photothermische Abbildungen wurden von ausgewählten Proben angefertigt, wobei eine Abrasterung verschieden großer Bereiche auf den Proben erfolgte.

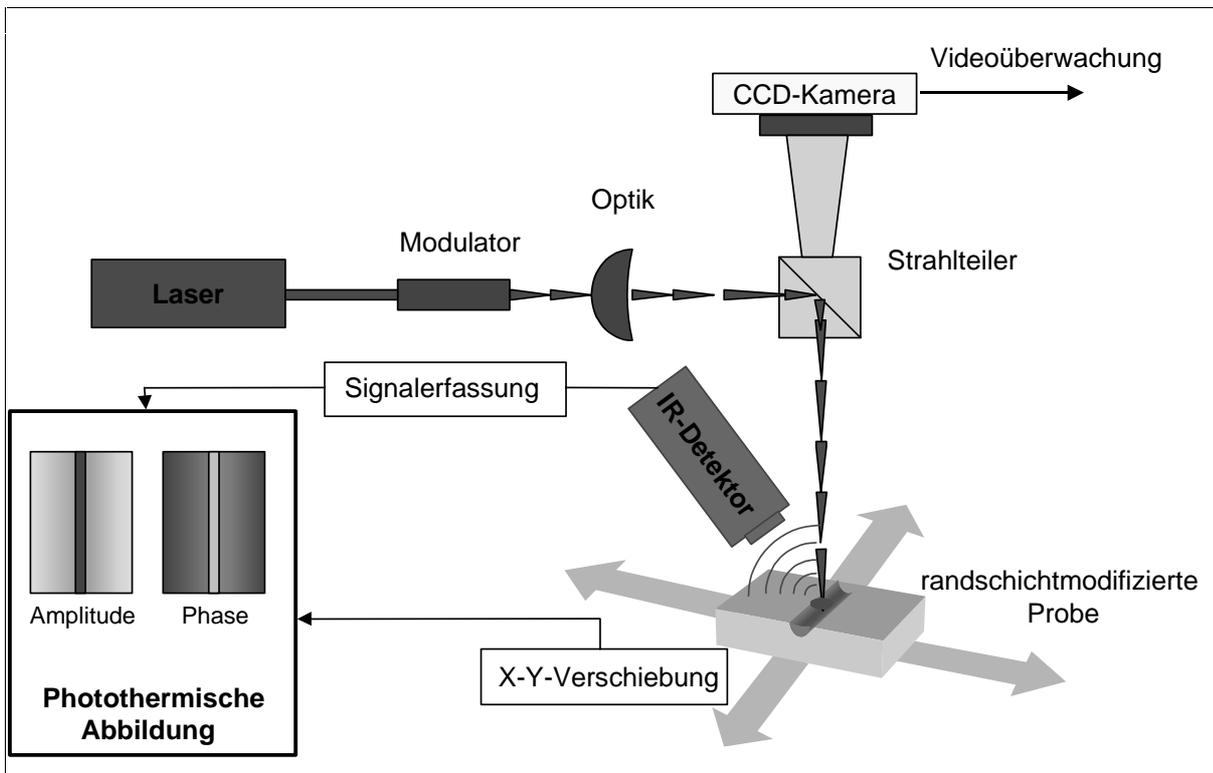
Zur Ermittlung des Absolutwertes der Wärmeleitfähigkeit des Substrates wurde die Laser-Flash-Methode eingesetzt [119-121]. Die genutzte Messapparatur war ein Gerät der Firma Theta Industries Inc. (New York USA). Mit Hilfe eines Nd-Glaslasers wird ein kurzer Wärmepuls auf die Vorderseite einer kleinen zylindrischen Probe aufgebracht. Der zeitliche

Verlauf des Temperaturanstiegs auf der Rückseite der Probe wird mittels eines InSb-Infrarotdetektors gemessen. Die Temperaturleitfähigkeit kann dann über den Standardformalismus des eindimensionalen Wärmeflusses berechnet werden [119].

Aus der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha_T$  lässt sich wiederum die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{therm}}$  der Probe berechnen:

$$\lambda_{\text{therm}} = \alpha_T c_p \rho \quad (2.3)$$

mit  $c_p$  : spezifische Wärme  
 $\rho$  : Dichte  
 $\alpha_T$ : Temperaturleitfähigkeit



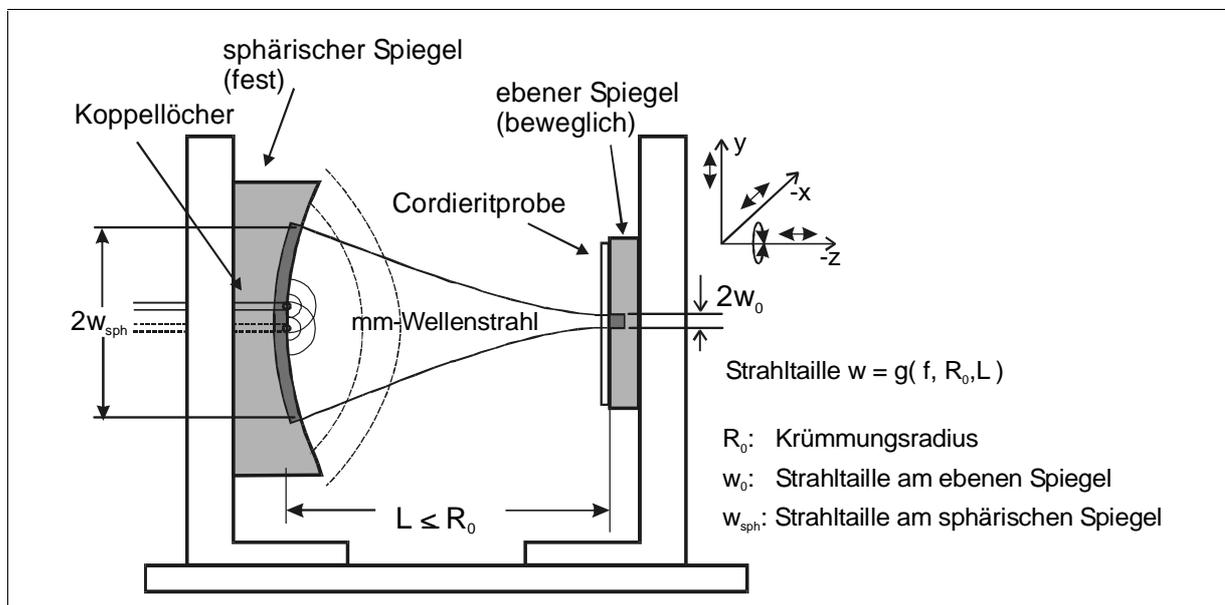
**Bild 2.12:** Messaufbau zur Probencharakterisierung nach der photothermischen Methode.

### 2.4.3 Messung der dielektrischen Eigenschaften

Die Auswahl des Substratmaterials Cordierit erfolgte hauptsächlich aufgrund der günstigen dielektrischen Eigenschaften, insbesondere der niedrigen relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ . Deshalb sollte mit Hilfe von orts aufgelösten Messungen der dielektrischen Parameter  $\epsilon_r$  und  $\tan \delta$  der Einfluss der laserinduzierte Modifizierung auf diese Materialparameter untersucht werden. Das genutzte Messsystem (CRS-Scan) wurde am IMF I entwickelt und basiert auf dem Einsatz eines offenen Resonators (quasi-hemisphärischer Fabry-Perot Resonator). In **Bild 2.13** ist der Aufbau des Resonators schematisch dargestellt. Der offene Resonator besteht aus einem sphärischen Spiegel, an dem ein Hochfrequenz-Signal (HF-Signal) ein- und

ausgekoppelt wird und einem ebenen Spiegel, auf dem die Probe befestigt ist. In beiden Fällen handelt es sich um hochpolierte Kupferspiegel.

Das beschriebene System arbeitet in einem Frequenzbereich von 144-146 GHz. Aufgrund der Fokussierbarkeit des Millimeter- (MM-) Wellenstrahls können kleine Probenbereiche untersucht werden. Durch eine Positionierung der Probe über elektrisch betriebene Stellelemente ist zusätzlich die Abrasterung einer größeren Probenoberfläche (scanning) möglich. Die primären Messgrößen des beschriebenen Systems sind die Werte für die Resonanzfrequenz  $f_0$  und die Güte  $Q_{\text{exp}}$  für die  $TEM_{00q}$ -Moden des offenen Resonators, die eine gaußförmige radiale Feldverteilung besitzen. Durch das Einbringen einer Probe in den Resonator kommt es aufgrund der dadurch modifizierten elektrischen Länge des Resonators zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Aus dieser Verschiebung lässt sich für dielektrische Materialien deren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  bestimmen. Außerdem führt das Einbringen eines Dielektrikums in den Resonator zu einer Absenkung des Q-Faktors. Durch den Vergleich der Messgrößen des leeren und des gefüllten Resonators kann dann der Verlusttangens  $\tan \delta$  berechnet werden. Wird eine elektrisch leitfähige Probe (z.B. eine supraleitende Schicht) in den Resonator eingebracht, d.h. auf dem ebenen Spiegel befestigt, wirkt diese als Spiegel und führt ebenfalls zu einer Veränderung (Verringerung) der Güte  $Q$ . Aus den gewonnenen Daten kann dann der Oberflächenwiderstand  $R_s$  der Probe ortsaufgelöst bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Strahlintensität in der jeweils zu untersuchenden Fläche (ortsaufgelöster Messpunkt) nicht als homogen anzusehen ist, sondern eine Intensitätsverteilung mit gaußscher Struktur besitzt.



**Bild 2.13:** Prinzipskizze des Resonatoraufbaus zur ortsaufgelösten Messung der dielektrischen Eigenschaften und des Oberflächenwiderstandes [122-124].

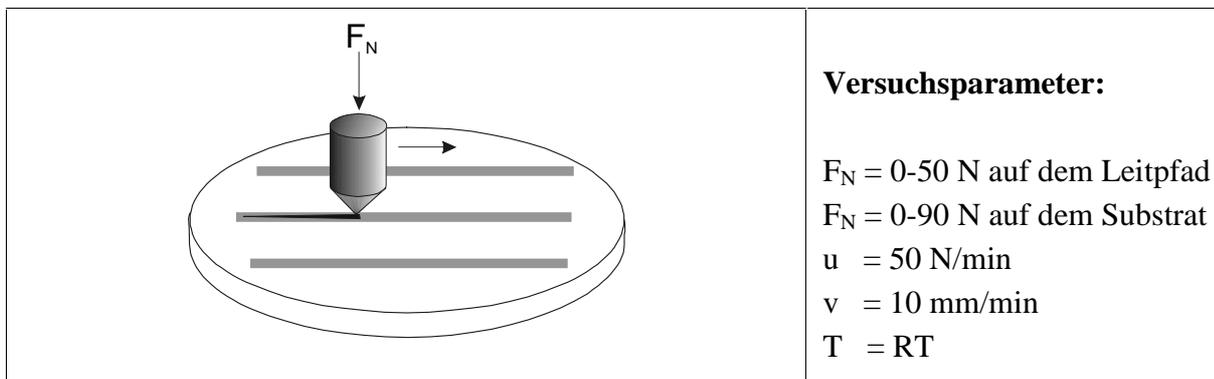
Auf die Vorstellung der genauen Auswerteformalismen, in die verschiedene Korrektur- und Geometriefaktoren eingehen, soll hier mit dem Hinweis auf Literatur [122] verzichtet werden.

Zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes der in die Cordierit-Keramik eingebrachten leitfähigen Spuren wurden die Substrate so in den Resonator eingebaut, dass die Spuren auf dem ebenen Spiegel auflagen. Das Substrat stellte somit eine in den Resonator eingebrachte dielektrische Probe dar und die Spuren selbst stellten eine Modifikation des Kupferspiegels dar.

#### 2.4.4 Ritztest

Mit Hilfe des Ritztests sollte eine qualitative Aussage über die Haftung der Leitpfade auf dem Substrat ermöglicht werden. Außerdem sollten eventuelle Schwachstellen, die bei Belastung zum Versagen der Spuren führen, erkannt werden.

Die Ritztests wurden an ausgewählten Wolframleitpfaden in Cordierit, bzw. zum Vergleich an der nicht modifizierten Substratoberfläche durchgeführt. Als Gegenkörper diente ein Rockwelldiamant mit einem Spitzenradius  $r$  von  $200\ \mu\text{m}$  und einem Kegelwinkel von  $120^\circ$ . In **Bild 2.14** ist das Versuchsprinzip skizziert.



**Bild 2.14:** Versuchsanordnung und Versuchsparameter beim Ritztest

Nach Aufsetzen der Diamantspitze auf den polierten Leitpfad wurde diese mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10\ \text{mm/min}$  über die Probenoberfläche bewegt, wobei die Last mit einer Belastungsgeschwindigkeit von  $u = 50\ \text{N/min}$  von  $0\ \text{N}$  auf die Endlast erhöht wurde. Die vorgewählte Maximallast wurde über eine Strecke von  $10\ \text{mm}$  konstant gehalten, bevor am Ende das Abheben der Diamantspitze von der Probe erfolgte. Während des Versuches wurden sowohl die Normalkraft wie auch die Tangentialkraft aufgenommen. Im Anschluss erfolgten licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Ritzspuren.

#### 2.4.5 Untersuchungen zum Aufheizverhalten von Teststrukturen

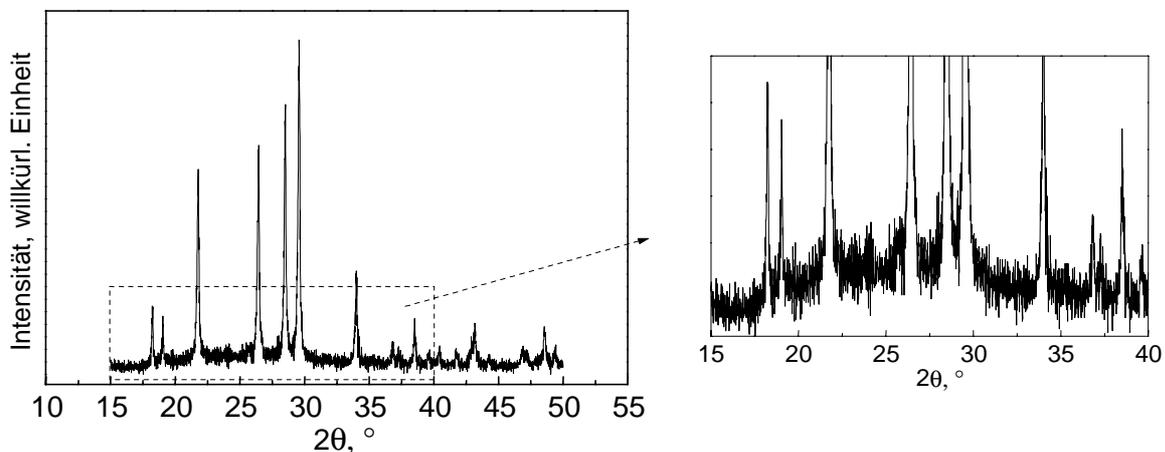
Wie in Kap. 2.2.4 dargestellt, wurden neben den geradlinigen Spuren auch mäanderförmige Teststrukturen mit Hilfe des zweistufigen Verfahrens auf Cordierit aufgebracht. Als Zusatzstoff kam ausschließlich Wolfram zum Einsatz. Der Laserstrahl wurde punktförmig fokussiert, so dass über die CNC-Lasersteuerung kurvenförmige Spurbereiche gefahren werden konnten.

An diesen Strukturen fanden neben der Widerstandsmessung Aufheiz- und Abkühlversuche statt. Zum Einen wurde das gesamte Cordieritsubstrat inklusive Struktur aufgeheizt und das Abkühlverhalten mit einer Thermokamera (Thermocam Typ PM 190 inframetrix) registriert. Zum Anderen erfolgte eine elektrische Kontaktierung einer einzelnen mäanderförmigen Spur und ihr Aufheizen durch Anlegen einer Spannung. Das Aufheizverhalten der Spur und des angrenzenden Substratmaterials wurde mittels Thermokamera überwacht. Eine Erhöhung der Spannung erfolgte in 5 bzw. 10 V Schritten bis auf max. 50 V. Zu jedem Spannungsschritt wurde nach einer Minute Haltezeit der zugehörige Strom gemessen, so dass der elektrische Widerstand temperaturabhängig bestimmt werden konnte.

### 3 Versuchsergebnisse

#### 3.1 Cordierit-Ausgangspulver und gesinterte Cordierit-Keramik

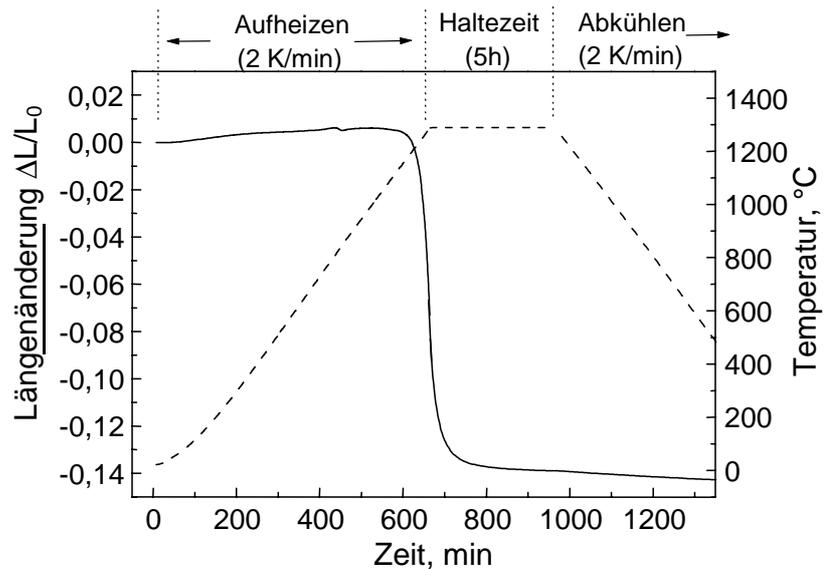
Das Cordierit-Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie genauer charakterisiert. Die Intensität der von der Probe reflektierten Röntgenstrahlung wurde in einem Winkelbereich von  $15^\circ$ - $55^\circ$  aufgenommen. Das resultierende Röntgendiffraktogramm ist in **Bild 3.1** zu sehen. Bei dem Cordieritpulver handelte es sich um ein kristallines Pulver, wobei die einzelnen Intensitätsmaxima der kristallinen Phase des Hochcordierits zugewiesen werden konnten. Anteile anderer kristalliner Phasen, wie z.B. des  $\mu$ -Cordierits konnten nicht nachgewiesen werden. Der leichte Buckel im Bereich zwischen  $20^\circ$  und  $35^\circ$  könnte auf einen geringen Anteil einer Restglasphase hindeuten, welcher allerdings nicht eindeutig zu identifizieren war.



**Bild 3.1:** Röntgendiffraktometrische Aufnahme des Cordierit-Ausgangspulvers.

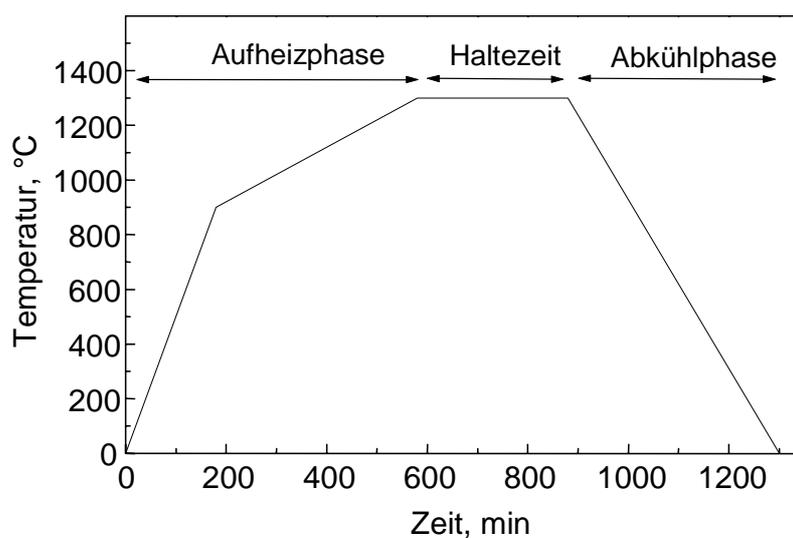
Geeignete Sinterparameter für die Herstellung der Cordieritsubstrate aus dem beschriebenen Pulver wurden mit Hilfe von dilatometrischen Untersuchungen (vgl. Kap. 2.1.1) ermittelt.

In **Bild 3.2** ist die Längenänderung ( $\Delta L/L_0$ ) einer stabförmigen Dilatometerprobe während des Sinterns aufgetragen. Der Grünling besaß ca. 65% der theoretischen Dichte und wurde, wie aus dem zusätzlich aufgetragenen Temperaturprogramm ersichtlich, mit 2 K/min auf  $1300^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Verdichtungsprozess setzte bei Temperaturen im Bereich von  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$  ein und erreichte sein Maximum bei ca.  $1250^\circ\text{C}$ . Während in der ersten Hälfte der Haltezeit zunächst noch ein Fortgang des Schrumpfungsprozesses zu bemerken war, konnte im weiteren Verlauf nur noch eine sehr geringe Weiterverdichtung festgestellt werden. Nach Versuchsende lag insgesamt eine Schrumpfung von ca. 14 % vor. Dilatometrische Untersuchungen zum Einfluss der Sintertemperatur auf den Verdichtungsprozess zeigten, dass eine Reduzierung der Sintertemperatur in einer Verringerung der Enddichte resultierte und teilweise zu offener Porosität führte. Durch eine Erhöhung der Sintertemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  auf  $1350^\circ\text{C}$  wurde keine signifikante Erhöhung der Enddichte erreicht.



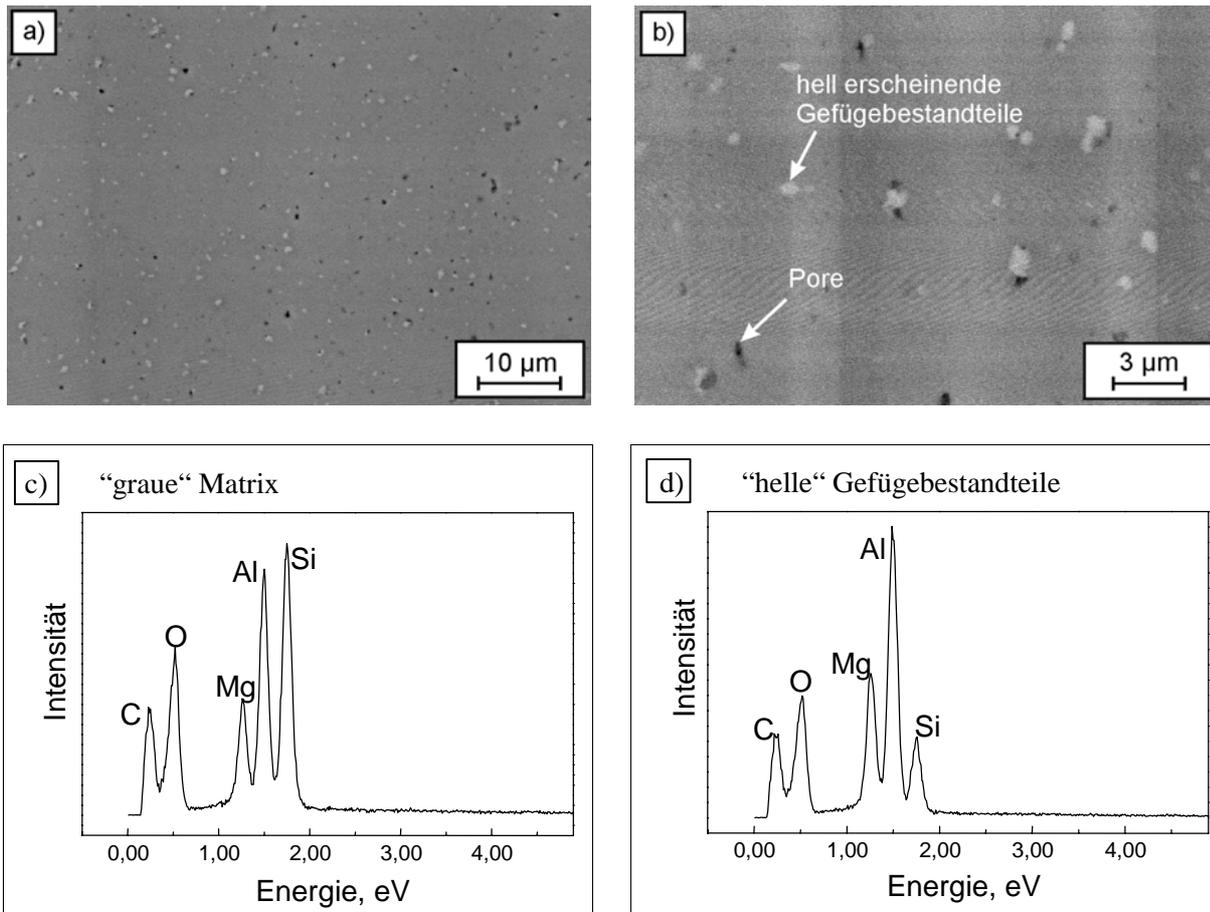
**Bild 3.2:** Schrumpfungsverhalten einer Dilatometerprobe aus Cordierit beim Sintern.

Anhand dieser Ergebnisse wurde ein Standardsinterprozess für die Herstellung der scheibenförmigen Cordieritsubstrate definiert. Der Heizzyklus beim Sintern erfuhr gegenüber dem oben beschriebenen Dilatometerversuch eine geringfügige Änderung. Da unterhalb 900°C keine Verdichtung festzustellen war, wurde die Heizrate bis zu dieser Temperatur von 2 K/min auf 5 K/min erhöht. Im Temperaturintervall 900°C- 1300°C betrug die Heizrate danach 1 K/min. Diese verringerte Heizrate ermöglichte im für die Verdichtung entscheidenden Temperaturbereich einen Temperatenausgleich innerhalb der scheibenförmigen Substrate und damit eine gleichmäßige Verdichtung. Zur Veranschaulichung ist der Ablauf des verwendeten Sinterprozesses in **Bild 3.3** graphisch dargestellt.



**Bild 3.3:** Zeitlicher Ablauf des Sinterprozesses der Cordierit-Keramik (Standardbedingung).

Die Dichte der gesinterten Cordierit-Keramik lag bei  $2,50 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ , was nahezu 99% der theoretischen Dichte des Hochcordierits ( $\rho_{\text{HC}} = 2,52 \text{ g/cm}^3$ ) entspricht. Neben der Charakterisierung der Proben über die Dichte erfolgten auch mikrostrukturelle Untersuchungen der gesinterten Cordierit-Keramik mit dem Licht- und Elektronenmikroskop. In **Bild 3.4a** und **b** sind REM-Aufnahmen eines nach Standardbedingungen (**Bild 3.3**) gesinterten Substrates zu sehen. In den Aufnahmen sind verschiedene Gefügebestandteile sichtbar. So ist ein Restanteil an Poren (im Bild dunkel) von etwa 1 % erkennbar. Diese wenigen noch vorhandenen Poren waren gleichmäßig im Gefüge verteilt und besaßen i. Allg. eine Größe  $< 1 \mu\text{m}$ .



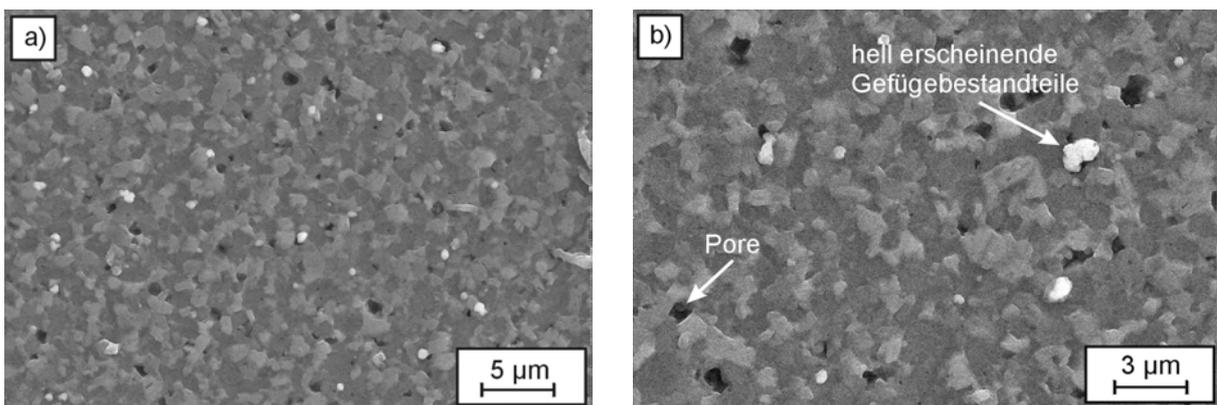
**Bild 3.4:** Gesinterte Cordierit-Keramik: (a) und (b) REM-Aufnahmen; (c) EDX-Analysen der Matrix und (d) der hell erscheinenden Gefügebestandteile.

Weiterhin traten hellere Bereiche in der grauen Matrix auf. Diese waren ebenfalls gleichmäßig im Gefüge verteilt und besaßen eine Größe zwischen  $0,5$  und  $1,5 \mu\text{m}$ . Um diese Phase genauer zu charakterisieren, wurden die mikroskopischen Untersuchungen durch EDX-Analysen ergänzt. Die Matrix selbst zeigte eine Zusammensetzung, wie sie in **Bild 3.4c** wiedergegeben ist. Der Anteil an Kohlenstoff ist auf das Besputtern der Probe zurückzuführen, welches aufgrund der fehlenden Leitfähigkeit des Cordierits durchzuführen war. Das Verhältnis von  $\text{Mg} : \text{Al} : \text{Si}$  konnte aus den Messungen zu etwa  $2 : 4,4 : 5,8$  bestimmt werden, was etwa der chemischen Analyse der Pulverzusammensetzung (vgl. Tabelle 2.1;  $\text{Mg} : \text{Al} : \text{Si}$  wie  $2 : 4,2 : 5,2$ ) entspricht. Da quantitative Auswertungen der durchgeführten

EDX-Analysen als eher kritisch zu betrachten sind, werden die EDX-Analysen verschiedener Phasen im Weiteren nur qualitativ miteinander verglichen.

**Bild 3.4d** zeigt die Analyse der im Bild hell erscheinenden Gefügebestandteile. Sie sind gekennzeichnet durch eine deutliche Reduzierung des Siliziumanteils gegenüber der Matrix. Mit Hilfe der Bildauswertesoftware wurde der entsprechende Anteil im Gefüge zu etwa 2 % bestimmt.

Durch chemisches Ätzen der Probe in Natronlauge konnten weitere Informationen gewonnen werden. **Bild 3.5** zeigt zwei Aufnahmen des geätzten Gefüges. Wiederum sind die Poren im Gefüge sichtbar. Die EDX-Analysen der hellen Gefügebestandteile bestätigten deren reduzierten Si-Anteil. Durch die Ätzung wurde der Probenoberfläche ein Relief aufgeprägt und die Kornstruktur teilweise sichtbar gemacht. Sowohl die hellgrauen als auch die dunkelgrauen Gefügebestandteile wiesen die Cordieritzusammensetzung auf und waren nur aufgrund des Höhenunterschiedes voneinander zu trennen. Da die Grenzen aber nicht scharf waren, werden Aussagen über die tatsächliche Korngröße erschwert, so dass nur eine Abschätzung erfolgen konnte. Unter Verwendung des Linienschnittverfahrens wurde anhand der Aufnahmen eine mittlere Korngröße von 1-2  $\mu\text{m}$  ermittelt.

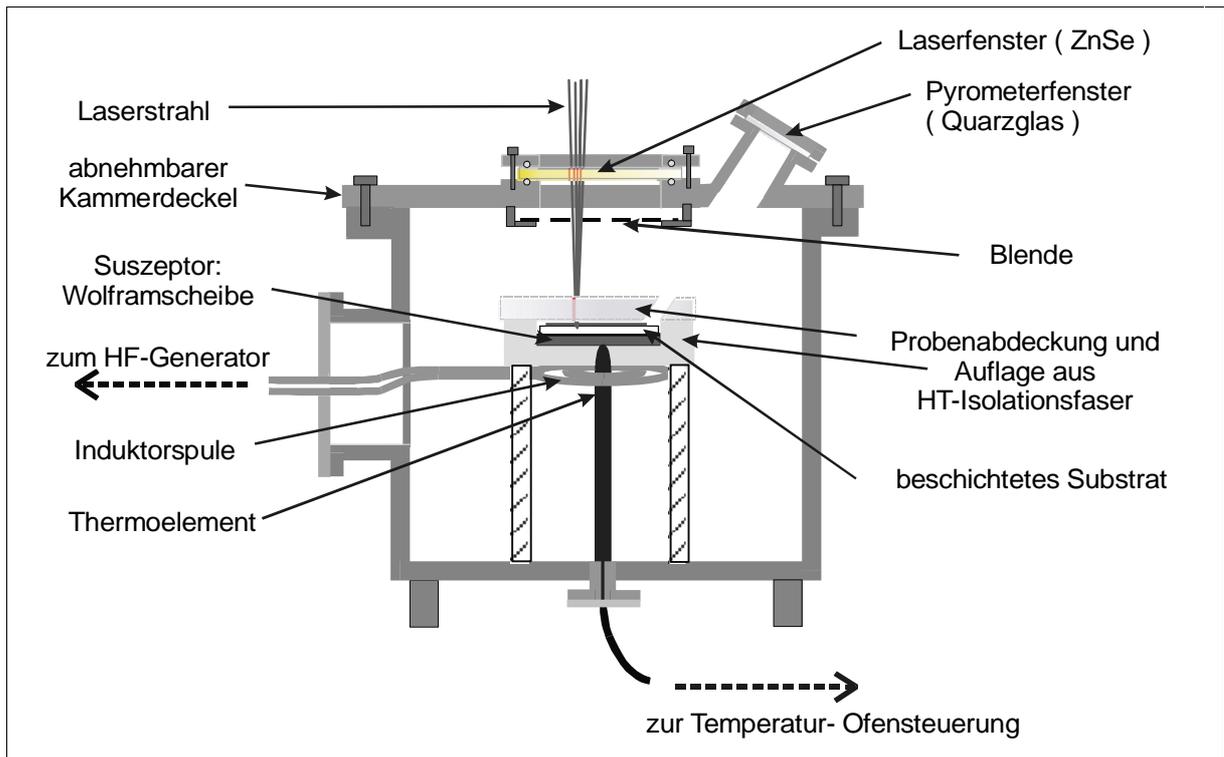


**Bild 3.5:** REM-Aufnahmen von in Natronlauge geätzten Gefügen.

### 3.2 Konzipierung, Aufbau und Inbetriebnahme eines in-situ-Vakuumofens

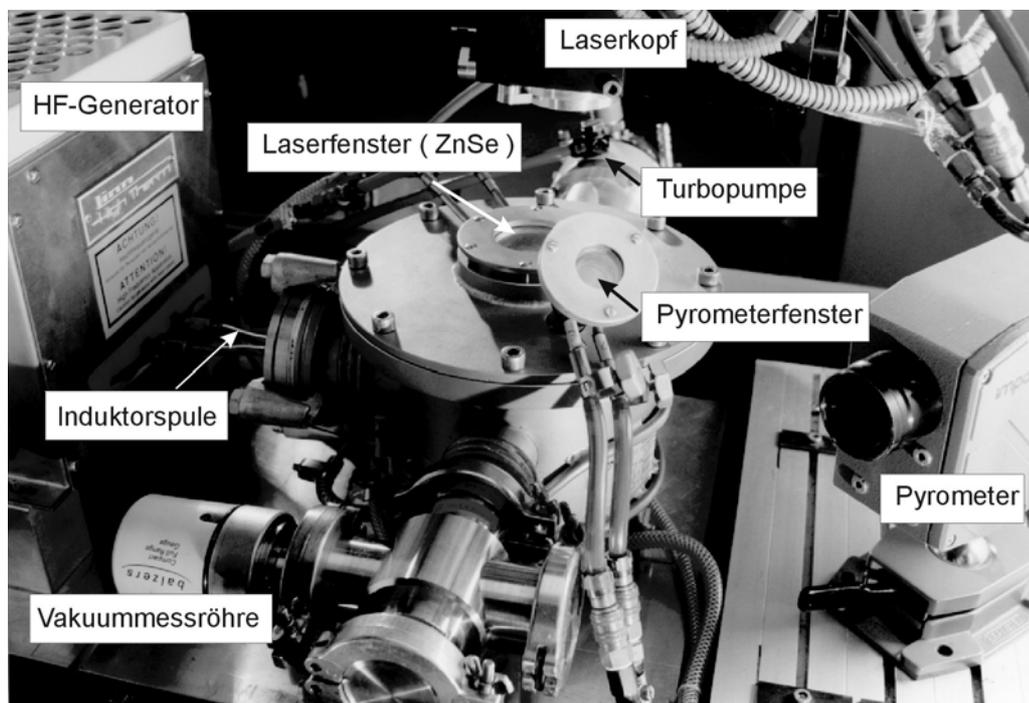
Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der auf den Substraten aufgetragenen Beschichtung war ein optimales Ergebnis der Lasermodifizierung nur bei Aufheizen des Substrates unter Ausschluss von Sauerstoff zu erwarten. Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit der Firma LINN-High-Therm ein **in-situ-Vakuumofen** konzipiert und aufgebaut, der die Laserbehandlung unter Vakuum oder Schutzgas erlaubt und damit als Voraussetzung für die lasergestützte Modifizierung von Proben nach dem zweistufigen Verfahren anzusehen ist. Der Laserstrahl wird über ein Fenster in eine induktiv beheizbare Vakuumkammer eingekoppelt. Die Substrate können langsam und definiert aufgeheizt und nach der Modifizierung entsprechen abgekühlt werden. Das Prinzip des Ofens ist in **Bild 3.6** skizziert.

Die in der Regel scheibenförmigen Cordieritsubstrate lagen auf einer Wolframscheibe. Diese diente als Suszeptor und wurde induktiv erwärmt. Die Induktorspule aus Kupfer, die kurz unterhalb der Wolframscheibe positioniert war, wurde über einen Flansch aus der Vakuumkammer heraus zum Hochfrequenzgenerator (HTG-3000/0,4) geführt. Die Kontrolle der Temperaturen und die Ofensteuerung erfolgte über ein an der Unterseite des Suszeptors angebrachtes Thermoelement, das mit einem Eurothermregler (Eurotherm 2408) verbunden war. Wolframscheibe und Cordieritsubstrat selbst lagen auf einer Probenaufnahme aus HT-Faser-Material, so dass ein definierter und für den Leistungseintrag optimierter Abstand zur Induktorspule gewährleistet war. Die Evakuierung der Ofenkammer erfolgte über eine Vorpumpe und eine direkt an die Kammer angeflanschte Turbopumpe. Über eine an einem weiteren Flansch angebrachte Vakuum-Messröhre wurde der Kammerdruck kontrolliert. Im vollständig abnehmbaren Deckel befanden sich zwei Fenster. Direkt oberhalb der Probe war das Laserfenster angebracht, welches über einen im Flansch befindlichen Wasserkanal gekühlt wurde. Als Laserfenster für CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung können prinzipiell hochpolierte Scheiben aus KCl, BaF<sub>2</sub> oder ZnSe eingesetzt werden. Untersuchungen zur Fensterauswahl ergaben, dass Fenster aus KCl wegen ihrer starken Hygroskopie ungeeignet sind. Fenster aus BaF<sub>2</sub> erwiesen sich als deutlich empfindlicher als jene aus ZnSe und versagten teilweise schon bei geringem Laserenergieeintrag, d.h. es kam zur Rissbildung im Fenster. Scheiben aus ZnSe zeigten dagegen eine hohe Stabilität, weshalb sie als Fenstermaterial gewählt wurden. Über das zweite Fenster im Deckel aus Quarzglas konnte mittels eines Pyrometers die Oberflächentemperatur der Probe bzw. der Wolframscheibe (berührungslos) gemessen werden. Untersuchungen zum Temperaturverhalten der Substrate beim Aufheizen zeigten die Notwendigkeit einer Reduzierung der von der Cordierit-Keramik ausgehenden Wärmestrahlung nach oben. Deshalb erfolgte eine teilweise Abdeckung der Probe. Die zu modifizierenden Bereiche wurden dabei freigelassen. Durch die Abdeckung konnten sowohl die für eine bestimmte Probenoberflächentemperatur nötige Temperatur der Wolframscheibe wie auch der Temperaturgradient innerhalb der Probe deutlich herabgesetzt werden. Außerdem schützte die Abdeckung aus HT-Fasermaterial das Fenster vor eventuellen Abdampfungen aus der Beschichtung der Probe, die während des Aufheizens oder des Laserprozesses auftreten konnten.



**Bild 3.6:** Prinzipskizze: in-situ-Vakuumofen.

Die Vakuumkammer und der Hochfrequenzgenerator wurden auf dem über die CNC-Steuerung bewegbaren Tisch im Laserbearbeitungsraum positioniert, während sich die Regel- und Steereinheit außerhalb befand. In **Bild 3.7** ist ein Foto der Anlage zu sehen. Oberhalb der Vakuumkammer befindet sich der in y- und z-Richtung bewegliche Laserkopf.



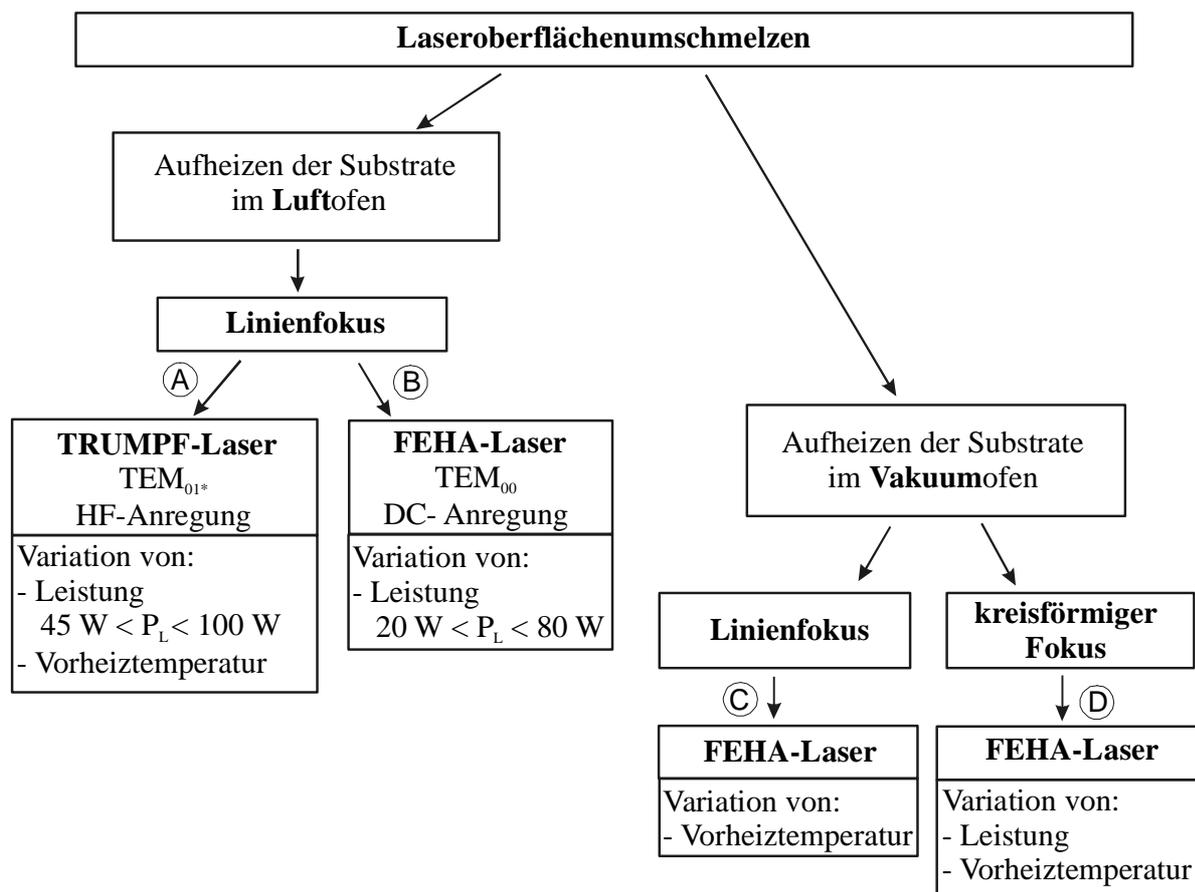
**Bild 3.7:** Fotografische Aufnahme des in-situ-Vakuumofens.

Mit dem dargestellten Vakuumofen ist prinzipiell eine starke Erwärmung der Proben innerhalb kürzester Zeit möglich. Die tatsächlichen Prozesszeiten beinhalteten jedoch zusätzlich die Zeit, die zur Evakuierung der Kammer nötig war. Außerdem wurde von einer zu schnellen Aufheizung der keramischen Substrate abgesehen, um hohe Temperaturgradienten zu vermeiden. Bei Endtemperatur wurde eine Haltezeit eingeführt, um ein Temperaturgleichgewicht in der Probe zu gewährleisten.

### 3.3 Lasermodifizierte Cordierit-Keramiken: Laserspuren und Gefüge

#### 3.3.1 Laserumschmelzen

Die Experimente, die sich mit dem reinen Umschmelzen von Cordierit beschäftigten, wurden sowohl mit dem TRUMPF- als auch mit dem FEHA-Laser durchgeführt. Das Vorheizen der Substrate erfolgte im in-situ-Luftofen und im in-situ-Vakuumofen. In **Bild 3.8** ist skizziert, welche Untersuchungen unter welchen Bedingungen durchgeführt wurden und in welcher Reihenfolge die Ergebnisse vorgestellt werden.



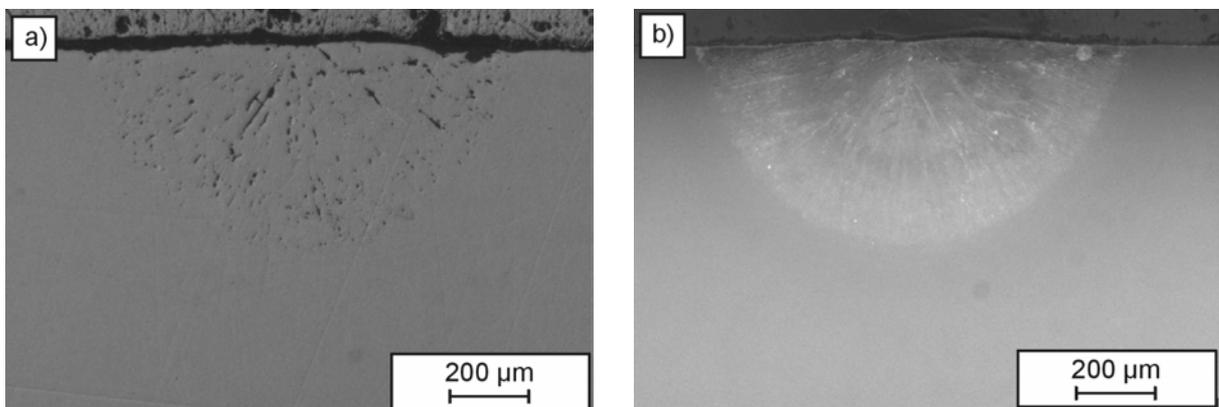
**Bild 3.8:** Ablauf der Darstellung der Ergebnisse der Umschmelzversuche.

Beginnend mit den Umschmelzexperimenten an Luft wird auf die Modifizierung mit dem TRUMPF-Laser, dessen Strahl als Linie auf die Probe fokussiert war, eingegangen (A).

Dargestellt wird welchen Einfluss Laserleistung  $P_L$  und Vorheiztemperatur  $T_P$  auf das entstehende Gefüge hatten. Als Vergleich hierzu erfolgt die Präsentation der Ergebnisse zum Oberflächenumschmelzen mit dem FEHA-Laser (B). Dabei ist zu beachten, dass durch den Einsatz des FEHA-Lasers der betrachtete Leistungsbereich in Richtung niedrigerer Leistungen erweitert werden konnte. Anschließend soll auf die Umschmelzprozesse im Vakuumofen eingegangen werden, da diese die Grundlage für die Laserdispergierprozesse darstellen. Hierbei erfolgt eine Betrachtung der mit dem Linienfokus erzielten Ergebnisse. Der Einfluss der Aufheizung der Proben (Luft- oder Vakuumofen) auf die entstehenden Gefüge wird untersucht (C). Abgeschlossen werden die Ausführungen zum reinen Umschmelzen mit den Ergebnissen der Experimente mit dem FEHA-Laser unter Einsatz der Fokussierspiegel mit punktförmigem Fokus (D).

#### A) *Laseroberflächenumschmelzen im in-situ-Luftofen: TRUMPF-Laser/Linienfokus*

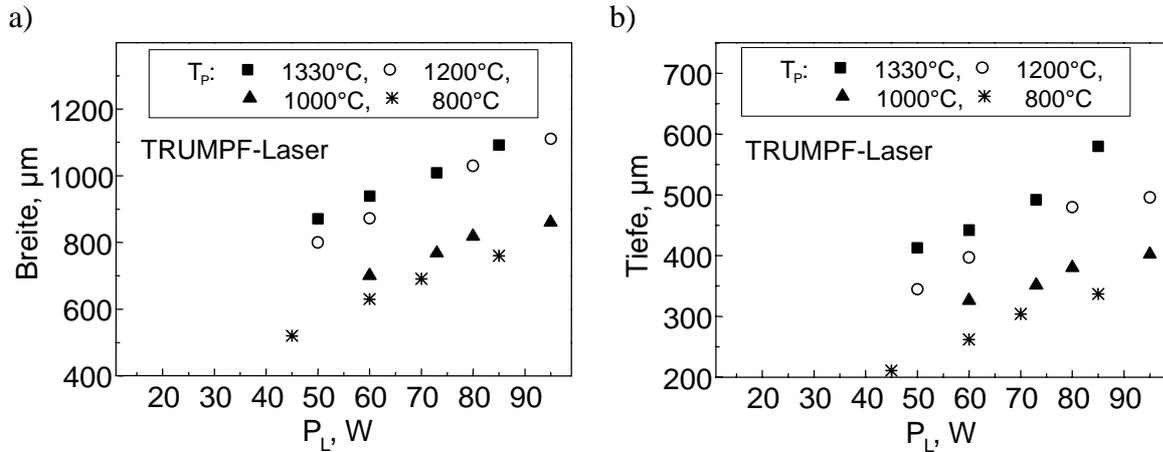
Die Experimente wurden mit einer Laservorschubgeschwindigkeit von  $v_L = 750$  mm/min durchgeführt und die Variation der Laserleistung erfolgte zwischen 45 und 100 W. Insgesamt wurden vier verschiedene Vorheiztemperaturen im Bereich von  $800^\circ\text{C}$  bis  $1300^\circ\text{C}$  eingestellt. Als Beispiel ist in **Bild 3.9** der Querschliff einer Spur zu sehen, die bei  $T_p = 1330^\circ\text{C}$  mit einer Laserleistung von  $P_L \approx 85$  W umgeschmolzen wurde. In der lichtmikroskopischen Hellfeldaufnahme (**Bild 3.9a**) ist die Kontur des modifizierten Bereiches nicht eindeutig zu erkennen. In der Dunkelfeldaufnahme (**Bild 3.9b**) ist der aufgeschmolzene und wieder erstarrte Oberflächenbereich der gelaserten Spur dagegen deutlich zu sehen.



**Bild 3.9:** LM-Aufnahmen eines Querschliffes einer mit dem TRUMPF-Laser umgeschmolzenen Spur: a) Hellfeld-, b) Dunkelfeld-Aufnahme, ( $f_{\text{Linie}}$ ,  $P_L \sim 85$  W,  $v_L = 750$  mm/min,  $T_p = 1330^\circ\text{C}$  in-situ-Luftofen)

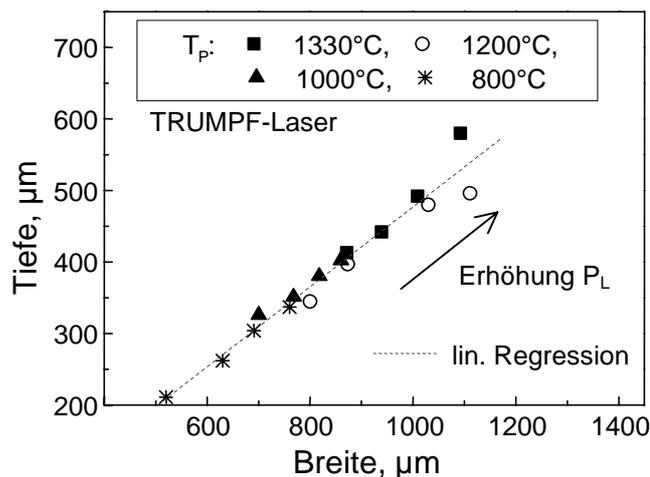
In **Bild 3.10** sind die Ergebnisse der Versuchsreihe, für die  $v_L = 750$  mm/min betrug, hinsichtlich der Entwicklung der Spurgeometrie zusammengefasst. Für alle vier Vorheiztemperaturen sind sowohl die Breite  $b$  als auch die Tiefe  $d$  des erstarrten Schmelzbades gegen die Laserleistung aufgetragen. Es zeigte sich ein Anstieg von Breite und Tiefe der Spuren mit steigender Laserleistung. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Größe des Schmelzbades mit Reduzierung der Vorheiztemperatur abnahm. Allerdings war der Unterschied in der

Spurbreite im Falle der Vorheiztemperaturen von  $T_p = 1330^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  nur gering. Bei weiterer Reduzierung auf  $1000^\circ\text{C}$  wurden die Schmelzspuren jedoch deutlich schmaler.



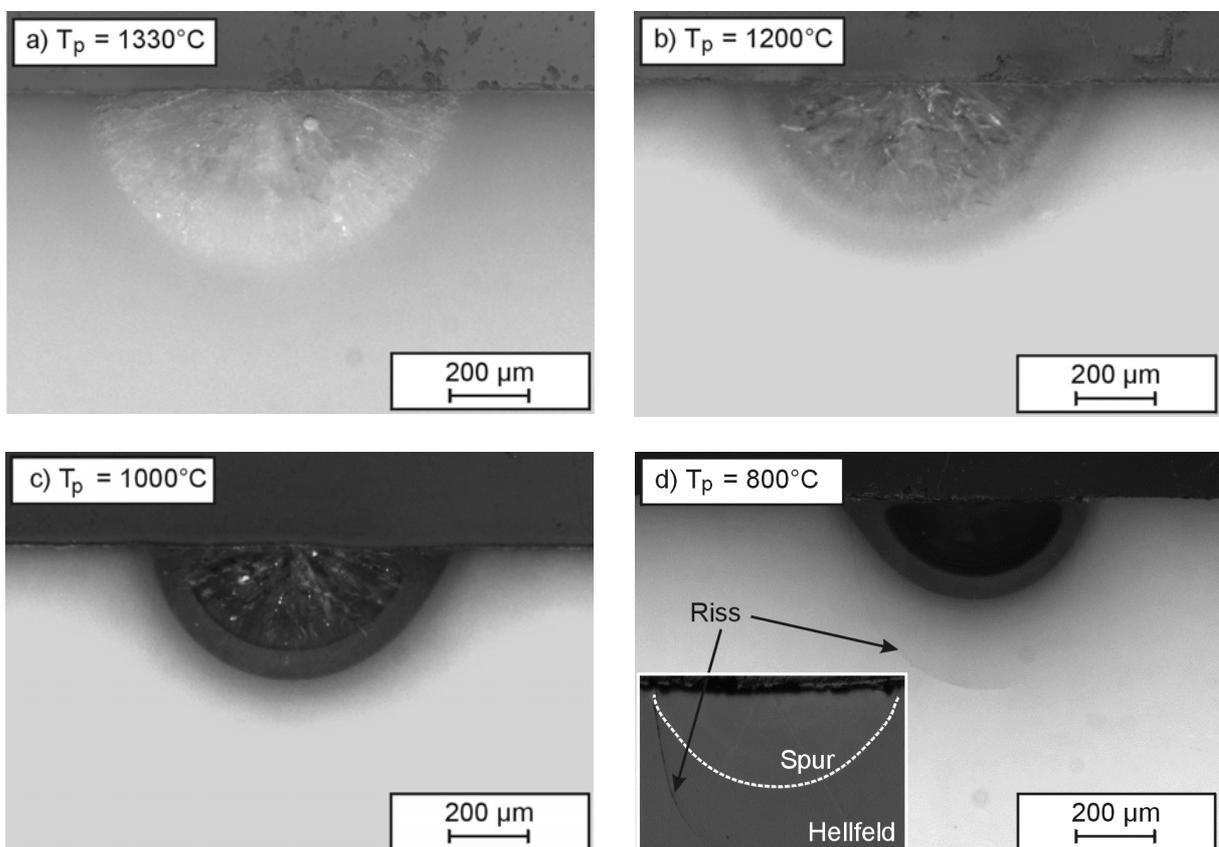
**Bild 3.10:** Breite (a) und Tiefe (b) umgeschmolzener Spuren in Abhängigkeit von der Laserleistung für verschiedene Vorheiztemperaturen und  $v_L = 750$  mm/min.

Insgesamt stiegen Spurbreite und -tiefe sowohl mit der Laserleistung als auch mit der Vorheiztemperatur an. Zwischen Breite und Tiefe ergab sich ein definierter Zusammenhang, der in **Bild 3.11** graphisch dargestellt ist. Unabhängig von der Vorheiztemperatur konnte eine Erfassung der Messpunkte durch lineare Regression erfolgen. Die Regressionsgerade besitzt eine Steigung von  $m = 0,56$  und beschreibt die Daten gut (Korrelationsfaktor  $r_{\text{Korr.}} = 0,978$ ). Nur im oberen Bereich zeigen sich leichte Abweichungen. Das Verhältnis von Breite zu Tiefe war etwas größer als 2, wodurch sich ein nahezu halbkreisförmiger Spurquerschnitt ergab, wie er in den lichtmikroskopischen Dunkelfeld-Aufnahmen in **Bild 3.12** zu sehen ist.



**Bild 3.11:** Zusammenhang zwischen Spurtiefe und -breite für umgeschmolzene Spuren in für verschiedene Vorheiztemperaturen bei  $v_L = 750$  mm/min.

Die Absenkung der Vorheiztemperatur hatte neben der Verkleinerung des Schmelzbades auch einen Einfluss auf die Gefügeausbildung. **Bild 3.12** zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Spuren, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. Das Umschmelzen der Cordierit-Keramik erfolgte mit  $P_L \sim 60 \text{ W}$  und mit  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ . Während in **Bild 3.12a** und **b** deutlich Kristallite zu sehen sind, die vom Spurrand radial zur Spurmittle gerichtet sind, treten in **Bild 3.12c** solche nur noch vereinzelt auf. In **Bild 3.12d** sind dagegen keine einzelnen Kristallite zu erkennen. Die Experimente zeigten, dass beim Umschmelzen bei Vorheiztemperaturen  $\geq 1200^\circ\text{C}$  nach Abkühlung ein vorwiegend kristallines Gefüge vorlag. Im Temperaturbereich zwischen  $900$  und  $1200^\circ\text{C}$  kam es zur Bildung einer Mischung aus kristalliner und glasiger Phase. Für Temperaturen unterhalb  $900^\circ\text{C}$  erstarrte das Gefüge glasig, wobei die Ausbildung von Mikrokristallen allerdings nicht vollständig auszuschließen ist.

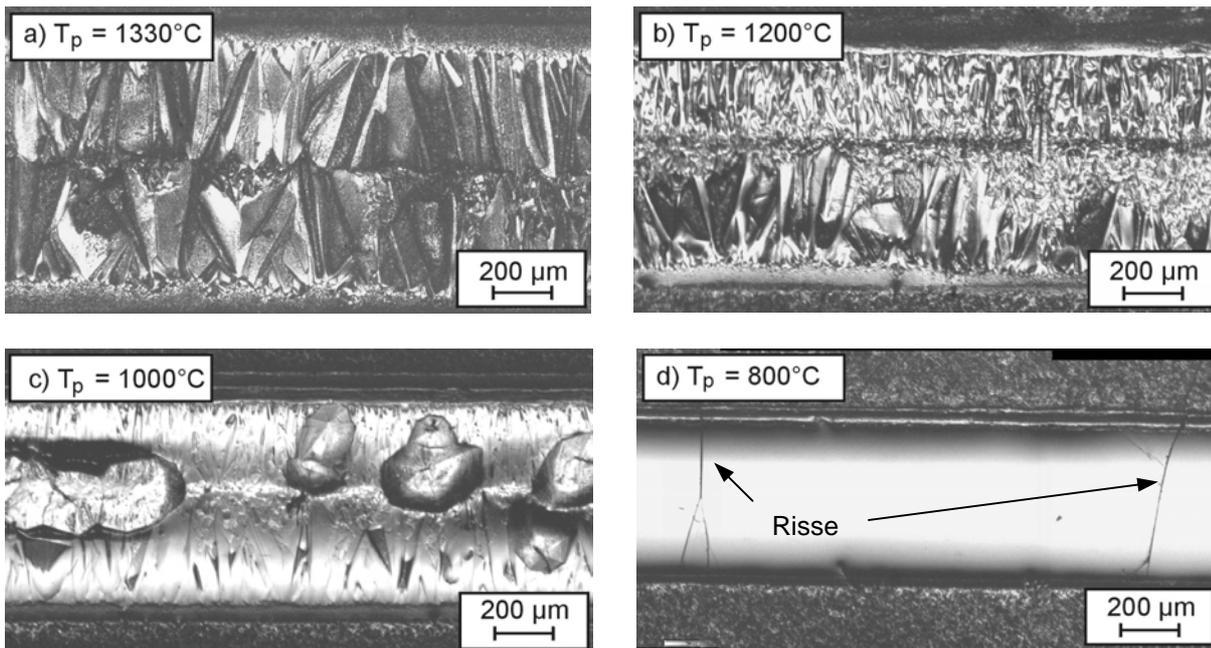


**Bild 3.12:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen von Querschliffen umgeschmolzener Proben hergestellt bei verschiedenen Vorheiztemperaturen ( $P_L \sim 60 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ).

Besonders deutlich werden die unterschiedlichen Gefüge anhand von LM-Aufnahmen von umgeschmolzenen Spuroberflächen. Bei den Aufnahmen in **Bild 3.13** handelt es sich um Hellfeldaufnahmen von Proben, die nach dem Laserprozess nicht präpariert wurden. In **Bild 3.13a** sind hauptsächlich große Kristallite zu erkennen, die von außen in die Mitte der Spur gewachsen sind und dort zusammentreffen. In **Bild 3.13b** ist eine Mischung von relativ

großen und kleinen Kristalliten zu sehen. **Bild 3.13c** zeigt nur vereinzelt Kristallite. Die für die höheren Temperaturen typischen länglichen Kristallite senkrecht zur Laservorschubrichtung treten nicht oder nur vereinzelt auf. **Bild 3.13d** zeigt eine teilweise von Rissen durchzogene Spuroberfläche ohne ein Anzeichen von Körnern.

Die Untersuchungen zeigten deutlich, dass neben dem Einfluss der Laserleistung auch der Effekt der Vorheiztemperatur nicht zu vernachlässigen war. Eine Herabsetzung der Vorheiztemperatur führte nicht nur zum erhöhten Risiko der Rissentstehung, sondern auch zur Unterdrückung der Kristallisation und damit zu einem stark veränderten Gefüge.



**Bild 3.13:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen der Oberflächen umgeschmolzener Spuren in Cordierit hergestellt bei verschiedenen Vorheiztemperaturen ( $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 60 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ).

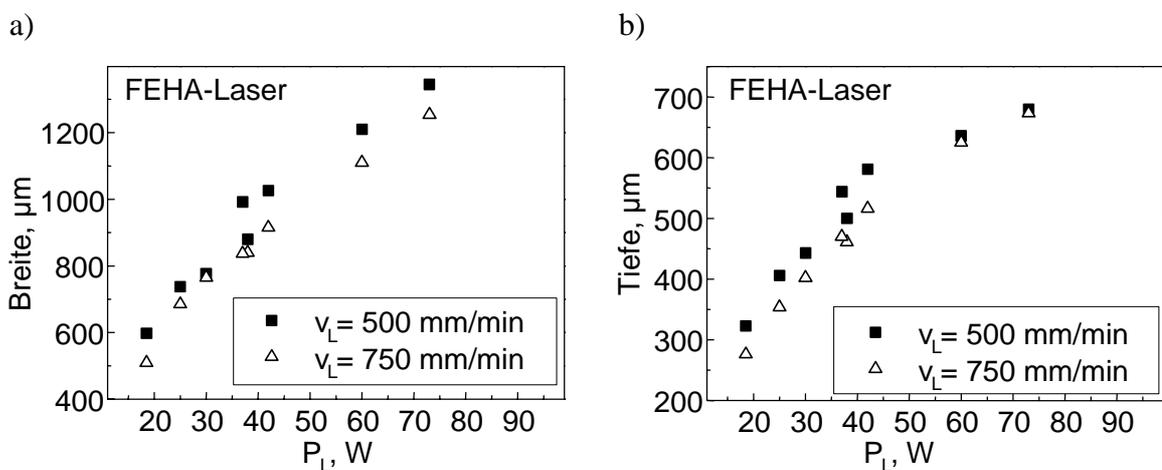
### **B) Umschmelzen im in-situ-Luftofen: FEHA-Laser/Linienfokus**

Die mit dem FEHA-Laser durchgeführten Experimente beschränkten sich auf Untersuchungen bei einer konstanten Vorheiztemperatur von  $T_p = 1330^\circ\text{C}$ . Wie bei den Versuchen mit dem TRUMPF-Laser zeigte sich eine Abhängigkeit der Spurgeometrie von der Laserleistung. Das Verhalten ist in **Bild 3.14** für zwei unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten ( $v_L = 500 \text{ mm/min}$  und  $750 \text{ mm/min}$ ) dargestellt. Mit steigender Leistung kam es zu einer Erhöhung von Spurbreite und -tiefe. Die Größe des Anstiegs wurde jeweils durch eine Gerade angenähert. Sowohl Breite als auch Tiefe wiesen für die kleinere Vorschubgeschwindigkeit von  $v_L = 500 \text{ mm/min}$  höhere Werte auf als für  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ .

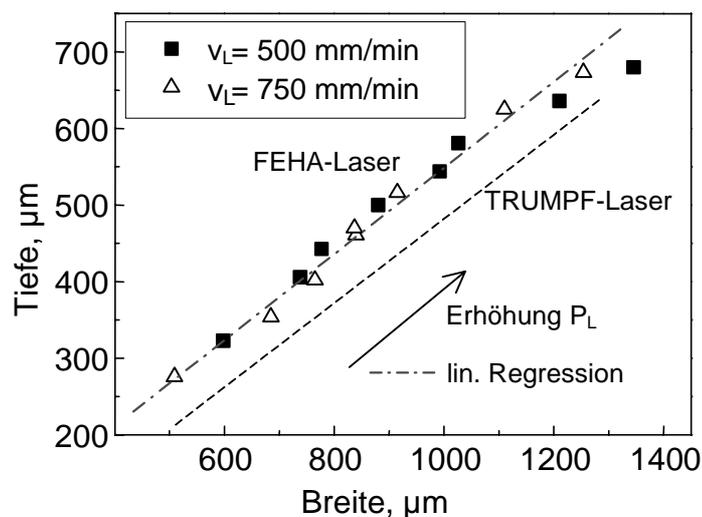
Der Zusammenhang zwischen Spurbreite und -tiefe im Falle des FEHA-Lasers ist in **Bild 3.15** graphisch dargestellt. Zwischen den beiden Geschwindigkeiten ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die vorhandenen Messpunkte wurden für beide Geschwindigkeiten durch lineare Regression sehr gut erfasst. Es lag nur eine sehr geringe Streuung der Mess-

punkte um die errechnete Gerade vor (Korrelationsfaktor  $r_{\text{Korr.}} = 0,99395$ ), die eine Steigung von  $m = 0,56$  besaß.

Ein Vergleich mit den Messwerten, die mit dem TRUMPF-Laser erzielt wurden, zeigte insgesamt eine Vergrößerung des Schmelzbades. Während die Spurbreite bei einer vergleichbaren Laserleistung prozentual nur gering anstieg, wies die Spurtiefe eine deutliche Zunahme auf. So veränderte sich das Verhältnis von Breite zu Tiefe bei einer Laserleistung von  $P_L \sim 60 \text{ W}$  von 2,1:1 für den TRUMPF-Laser zu 1,7:1 für den FEHA-Laser. Dies wird auch anhand von **Bild 3.15** deutlich, in dem zusätzlich die Regressionsgerade, die die Daten des TRUMPF-Lasers erfasst, eingezeichnet ist. Der Wechsel der Laserstrahlquelle hatte demnach einen signifikanten Einfluss auf den Umschmelzprozess. Bei Einsatz des FEHA-Lasers bildete sich ein tieferes Schmelzbad aus.

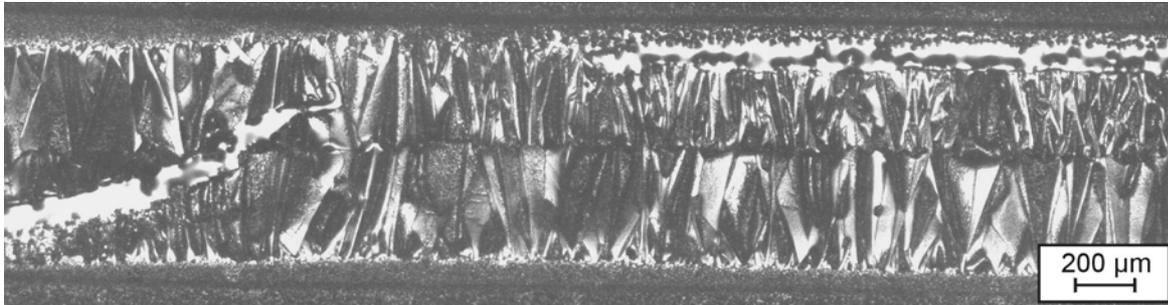


**Bild 3.14:** Breite (a) und Tiefe (b) umgeschmolzener Spuren in Abhängigkeit von der Laserleistung für  $v_L = 500 \text{ mm/min}$  und  $v_L = 750 \text{ mm/min}$  bei einer Vorheiztemperatur  $T_P = 1330^\circ\text{C}$ .



**Bild 3.15:** Zusammenhang zwischen Spurtiefe und -breite für umgeschmolzene Spuren in Cordierit bei  $v_L = 500 \text{ mm/min}$  und  $v_L = 750 \text{ mm/min}$  bei  $T_P = 1330^\circ\text{C}$ .

In **Bild 3.16** ist die Oberfläche der bei  $1330^{\circ}\text{C}$  mit dem FEHA-Laser umgeschmolzenen Cordierit-Keramik zu sehen. Vergleichbar mit der bei der gleichen Temperatur mit dem TRUMPF-Laser umgeschmolzenen Keramik (**Bild 3.13a**) zeigten sich große Körner, die vom Spurrand zur Spurmittle hin ausgerichtet waren und dort aufeinander trafen.

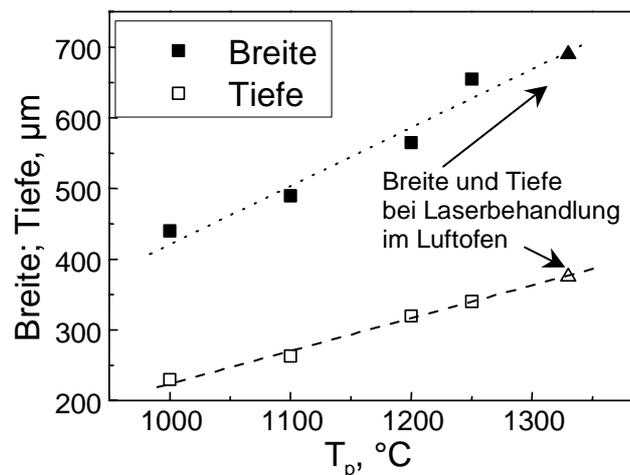


**Bild 3.16:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahme der Oberfläche der mit dem FEHA-Laser umgeschmolzenen Cordierit-Keramik ( $P_L = 38 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1330^{\circ}\text{C}$ ).

### C) Umschmelzen im in-situ-Vakuumofen: FEHA-Laser/Linienfokus

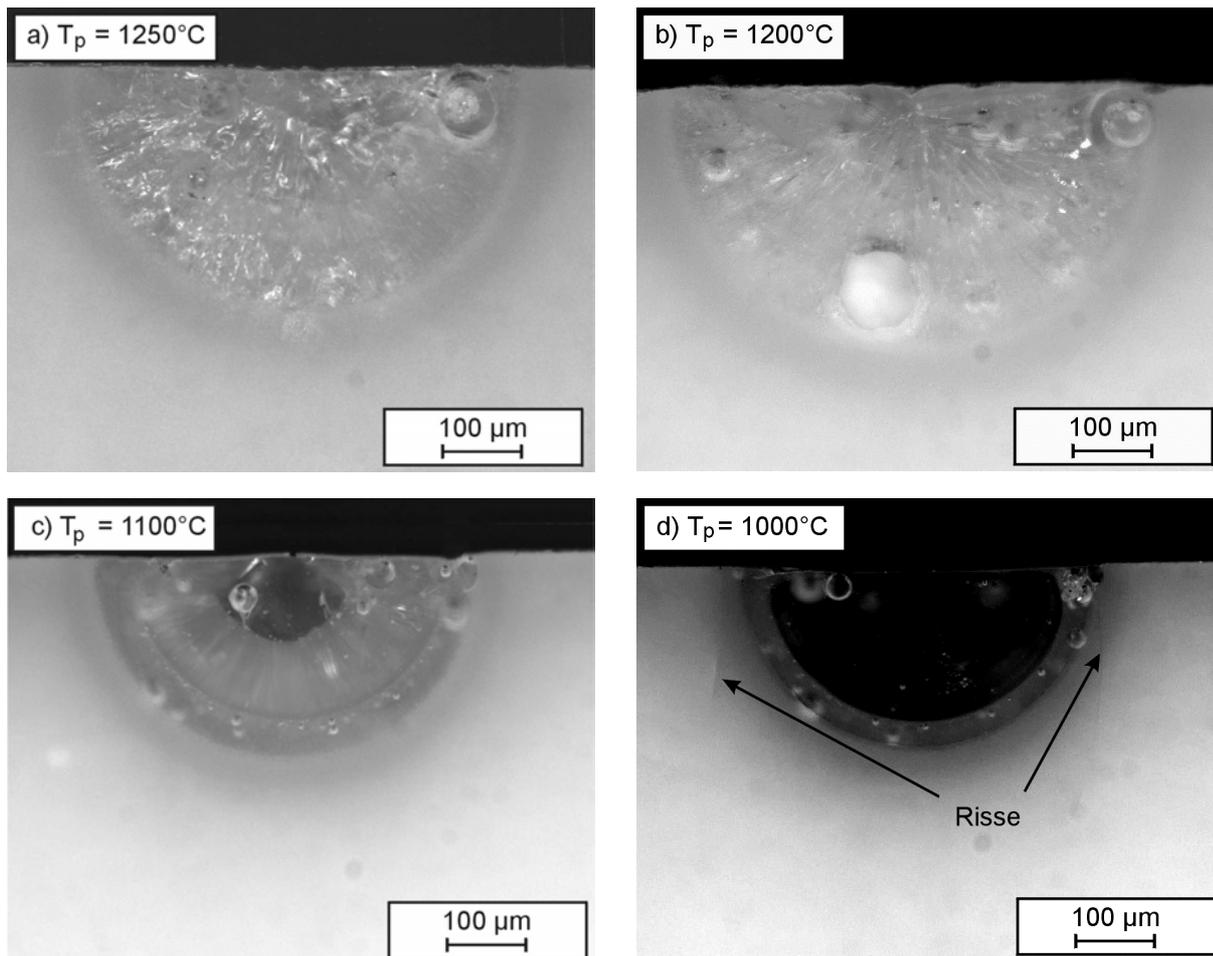
Im Folgenden wird das reine Umschmelzen im in-situ-Vakuumofen näher betrachtet, da auch die Dispergierexperimente nach dem zweistufigen Verfahren in diesem Ofen erfolgten. Die Untersuchungen wurden auf Experimente mit dem FEHA-Laser beschränkt, da bei der Modifikation mit Zusatzstoff hauptsächlich dieser Laser eingesetzt wurde.

In den Versuchen mit dem Linienfokus wurde unter anderem der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit untersucht. Bei einer mittleren Laserleistung von  $P_L = 27,5 \text{ W}$  und einer Vorheiztemperatur von  $T_p = 1200^{\circ}\text{C}$  erfolgten Versuche bei Laservorschubgeschwindigkeiten von 250, 500 und 750 mm/min. Mit Erhöhung von  $v_L$  nahm insbesondere die Spurbreite deutlich ab. Weiterhin erfolgten bei der selben Leistung von 27,5 W und einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von  $v_L = 750 \text{ mm/min}$  Experimente bei Vorheiztemperaturen zwischen  $1000^{\circ}\text{C}$  und  $1250^{\circ}\text{C}$ . In **Bild 3.17** ist die Abhängigkeit der Spurbreite und -tiefe von der Vorheiztemperatur dargestellt. Die Reduzierung derselben war gekennzeichnet durch eine Abnahme der Schmelzbadgröße. Die Abhängigkeit konnte sowohl für die Spurtiefe als auch -breite durch eine Gerade annähernd beschrieben werden. In **Bild 3.17** sind zusätzlich zwei entsprechende Werte für Breite und Tiefe im Falle der Behandlung im Luftofen bei  $1330^{\circ}\text{C}$  ( $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ,  $P_L = 28 \text{ W}$ ) eingetragen. Diese passen gut in den durch die lineare Regression beschriebenen Zusammenhang, was darauf hinweist, dass der Übergang vom Luftofen zum Vakuumofen zu keiner erheblichen Änderung führte.



**Bild 3.17:** Spurbreite und -tiefe in Abhängigkeit von  $T_p$  für die Aufheizung im Vakuumofen und unter Verwendung des Linienfokus ( $P_L = 27,5$  W FEHA-Laser,  $v_L = 750$  mm/min); zum Vergleich entsprechende Werte für Aufheizung im Luftofen bei  $T_p = 1330^\circ\text{C}$ .

Analog zu den Experimenten im Luftofen lagen bei den unterschiedlichen Vorheiztemperaturen auch unterschiedliche Gefüge hinsichtlich des Kristallisationsgrades vor. In **Bild 3.18** sind die entsprechenden LM-Aufnahmen der Querschliffe umgeschmolzener Spuren zu sehen. Die Laserleistung betrug nur 27,5 W, weshalb die modifizierten Bereiche deutlich kleiner sind als in **Bild 3.12**. Bei Temperaturen  $\geq 1200^\circ\text{C}$  lag ein kristallines Gefüge vor, während mit Verringerung der Vorheiztemperatur der Anteil der kristallinen Phase abnahm. In **Bild 3.18d** ist die bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$  umgeschmolzene Spur zu sehen. Abgesehen von den durch die Erstarrung eingeschlossenen Poren wies sie eine gleichmäßige Oberfläche ohne sichtbare Kristallite auf. Neben der Spur waren Risse zu identifizieren, die in das Substrat hineinliefen. Im Gegensatz zu den Umschmelzexperimenten an Luft wiesen die im Vakuumofen umgeschmolzenen Spuren vereinzelt Poren bzw. Lunker auf.



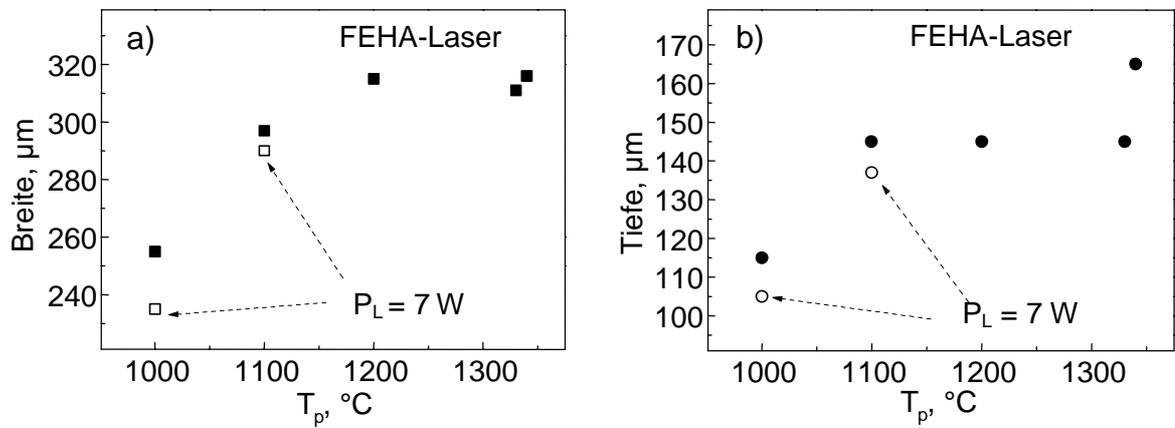
**Bild 3.18:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Querschliffen laserumgeschmolzener Spuren in Cordierit hergestellt bei verschiedenen Vorheiztemperaturen ( $P_L(\text{FEHA}) = 27,5 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ).

#### **D) Umschmelzen im in-situ-Vakuuofen: FEHA-Laser/kreisförmiger Fokus**

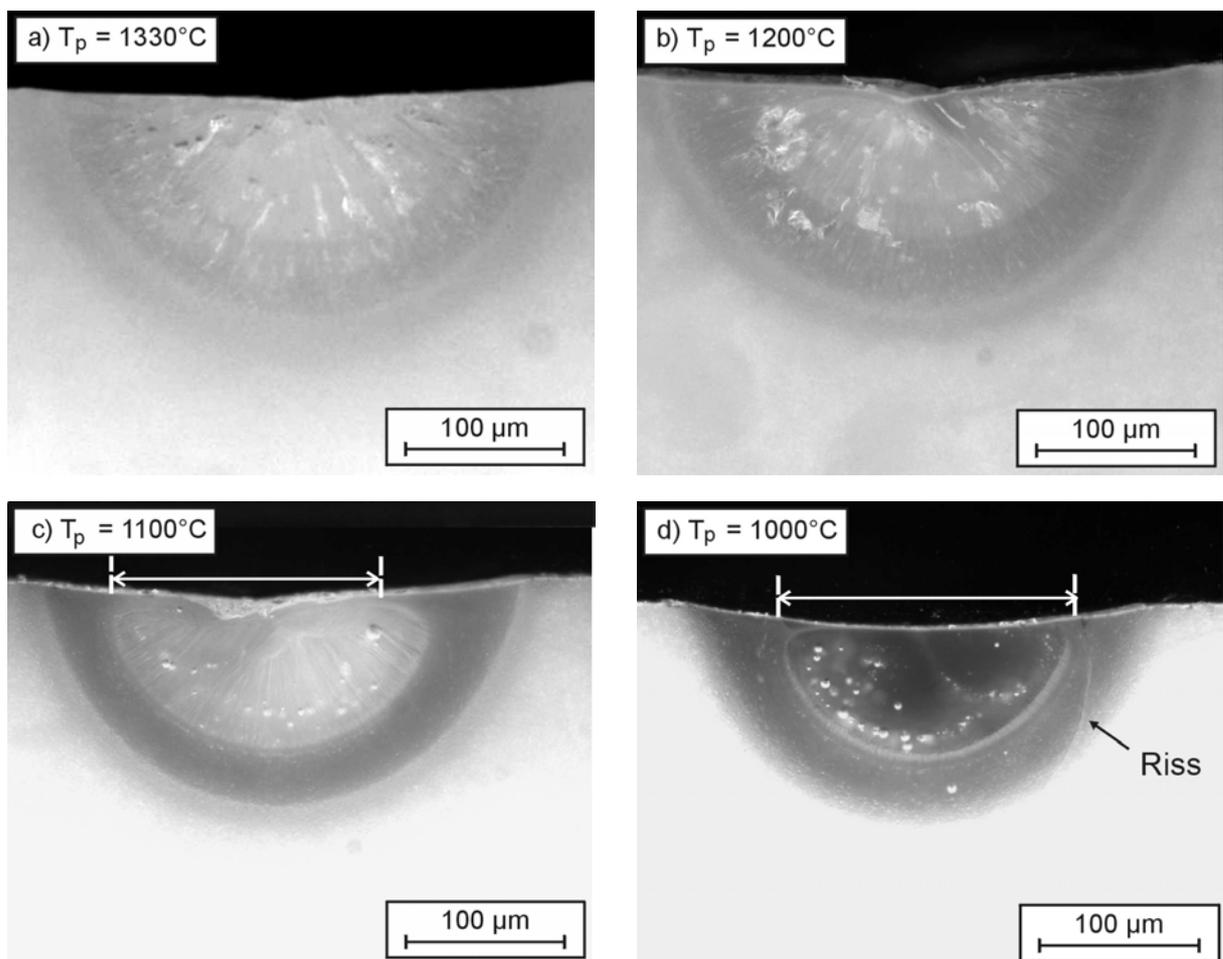
Mit dem FEHA-Laser wurden unter Einsatz der Spiegel mit kreisförmigem Brennfleck Untersuchungen zum Einfluss der Vorheiztemperatur und der Laserleistung durchgeführt. Die Laservorschubgeschwindigkeit wurde auf  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$  festgelegt. Aufgrund der starken Fokussierung durch die Spiegel mit punktförmigem Brennfleck konnte die Leistung auf wenige Watt reduziert werden.

In **Bild 3.19** sind die Werte für die temperaturabhängige Breite und Tiefe des Schmelzbades aufgetragen. Bei einer Laserleistung von 7 bzw. 7,5 W wurde die Vorheiztemperatur zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1330^\circ\text{C}$  variiert. Sowohl für die Spurbreite als auch -tiefe zeigte sich zunächst eine starke Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur. Ab einer Proben temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  konnte jedoch kein signifikanter Einfluss mehr festgestellt werden. Eine Vorheiztemperatur  $\geq 1200^\circ\text{C}$  führte zu dem gewünschten kristallinen Gefüge, während für kleinere Temperaturen Gefüge mit glasigem Anteil bzw. rein glasige Gefüge vorlagen. **Bild 3.20** zeigt die zugehörigen Aufnahmen von Querschliffen und **Bild 3.21** die Aufnahmen von Spur-

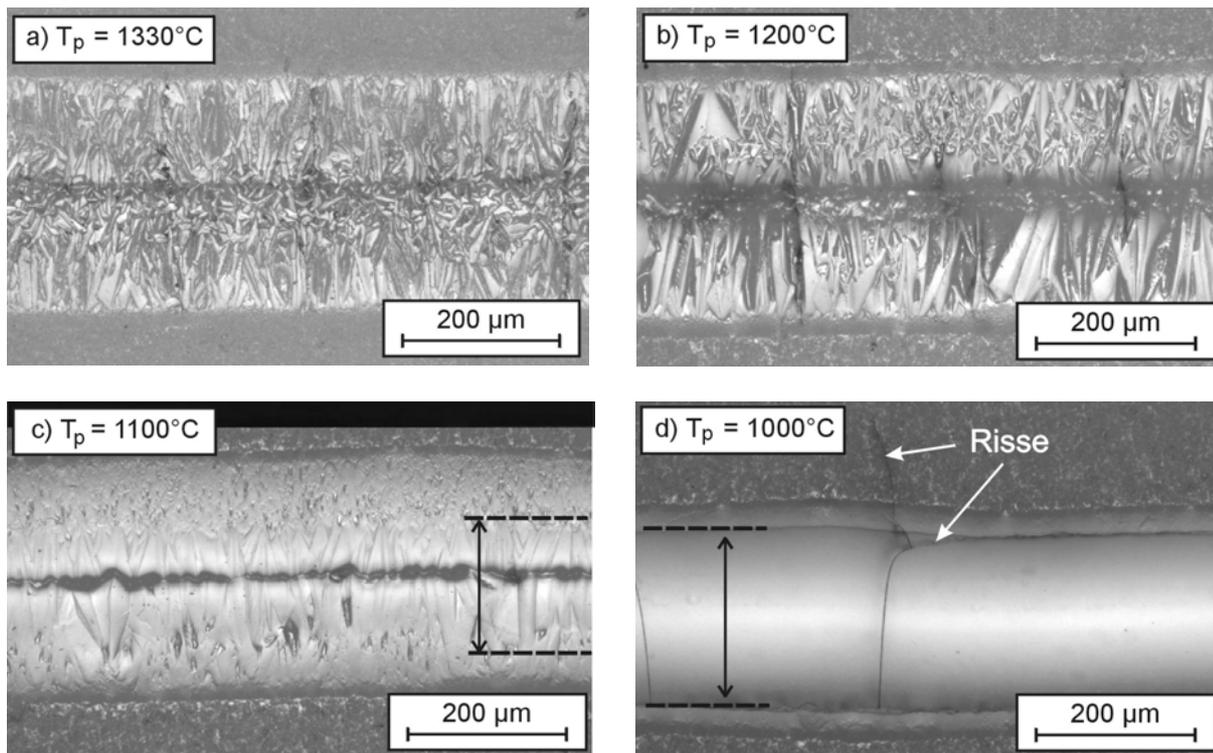
oberflächen. In den Querschliffen wird jeweils eine Trennung des erstarrten Schmelzbades in zwei Bereiche sichtbar.



**Bild 3.19:** Breite (a) und Tiefe (b) der umgeschmolzenen Spuren in Cordierit in Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur  $T_p$  (in-situ-Vakuumofen) ( $P_L = 7,5 \text{ W}$  bzw.  $7 \text{ W}$ ).



**Bild 3.20:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Querschliffen laserumgeschmolzener Spuren in Cordierit hergestellt bei verschiedenen Vorheiztemperaturen ( $P_L(\text{FEHA}) = 7 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ).



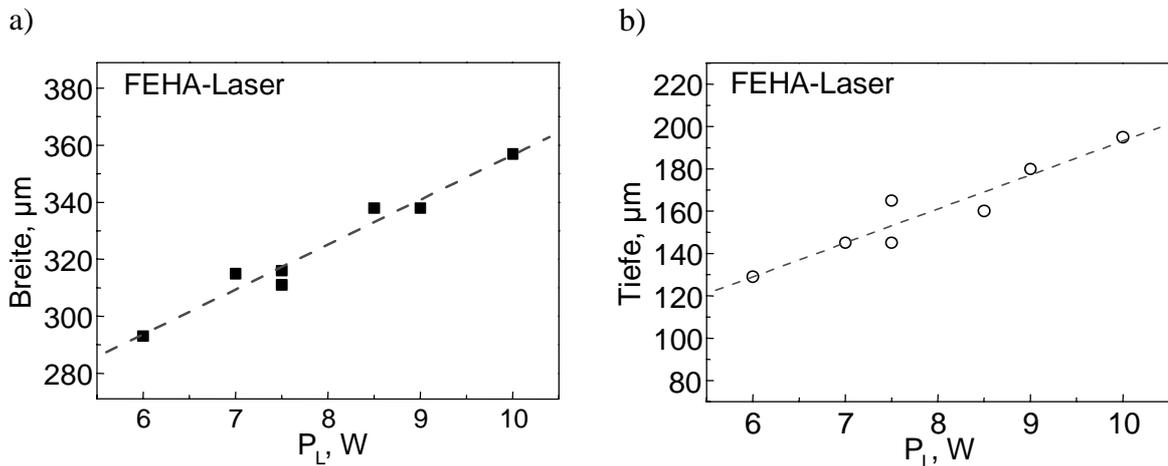
**Bild 3.21:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen laserumgeschmolzener Oberflächen von Cordieritproben hergestellt bei verschiedenen Vorheiztemperaturen ( $P_L(\text{FEHA}) = 7 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ).

Besonders in **Bild 3.20c** und **d** erkennt man neben der Wärmeeinflusszone deutlich einen inneren und einen äußeren Spurbereich. In **Bild 3.20c** weist der innere Bereich noch Körner auf, während im äußeren Bereich keine deutliche Ausbildung von Kristalliten sichtbar ist. Diese Trennung ist auch in den Aufnahmen der Spuroberflächen zu erkennen. In **Bild 3.21c** und **d** sind zur Kennzeichnung Hilfslinien eingezeichnet.

Wie schon anhand der Grafik in **Bild 3.19** deutlich wurde, führte die Reduzierung der Vorheiztemperatur zu einer Verkleinerung des Schmelzbades. Bei genauerer Betrachtung der Querschliffe in **Bild 3.20** ist außerdem festzustellen, dass die Oberfläche der bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$  hergestellte Spur gegenüber der nicht modifizierten Substratoberfläche deutlich eingefallen war. Bei  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  bzw.  $1330^\circ\text{C}$  konnte dagegen nur eine leichte Abweichung von der unbeeinflussten Oberfläche festgestellt werden. Zusätzlich traten bei der mit der kleinsten Vorheiztemperatur hergestellten Schmelzspur Risse auf. Diese Risse liefen teilweise in das Substrat hinein und führten zu einer starken Schädigung (vgl. **Bild 3.20d**, **Bild 3.21d**). Aufgrund dieses Erstarrungs- und Kristallisationsverhaltens wurde die Standardvorheiztemperatur auf Werte  $\geq 1200^\circ\text{C}$  festgelegt.

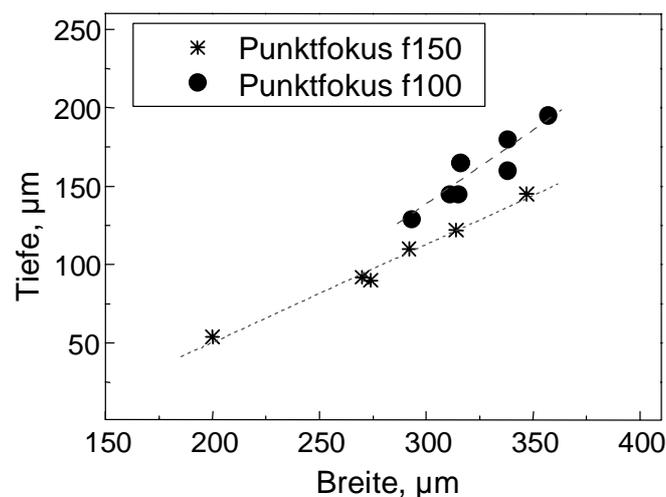
Neben dem Einfluss der Vorheiztemperatur wurde auch der Einfluss der Laserleistung auf die Schmelzbadgeometrie untersucht. Da das Ziel in der Herstellung schmaler Spuren lag, wurde die Laserleistung zwischen 6 und 12 W variiert. In **Bild 3.22** sind die Spurbreite und -tiefe für bei  $T_p = 1330^\circ\text{C}$  mit dem Punktfokus  $f100$  ( $D \sim 250 \mu\text{m}$ ) hergestellte Spuren in Abhängigkeit von der Laserleistung aufgetragen, wobei der Spiegel im Fokus genutzt wurde. Auch bei diesen kleinen Werten der Laserleistung führte eine Erhöhung derselben zu einer

signifikanten Vergrößerung des Schmelzbades. Wiederum konnte das Anstiegsverhalten von Breite und Tiefe durch lineare Regression erfasst werden. Die Abweichungen von der Geraden sind möglicherweise auf Ungenauigkeiten beim Ausmessen der Spurgeometrien zurückzuführen. Messfehler von  $20\ \mu\text{m}$  für die Breite bzw.  $10\ \mu\text{m}$  für die Tiefe sind als realistisch anzusehen, da zum einen die Grenzen zum Substrat nicht immer eindeutig zu identifizieren waren und zum anderen eine Fehlmessung durch einen leicht schrägen Probenanschliff nicht vollständig auszuschließen ist.



**Bild 3.22:** Spurbreite (a) und -tiefe (b) in Abhängigkeit von der Laserleistung  $P_L$  ( $f100$ ,  $T_p = 1330^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000\ \text{mm/min}$ ).

**Bild 3.23** zeigt den Zusammenhang zwischen Spurbreite und -tiefe. In der Grafik sind zusätzlich die Werte eingetragen, die aus Umschmelzversuchen mit dem Fokussierspiegel  $f150$  ( $D \sim 300\ \mu\text{m}$ ) gewonnen wurden. Insgesamt ergaben sich für beide Spiegel vergleichbare Abhängigkeiten, mit dem Unterschied, dass mit dem hochfokussierenderen Spiegel  $f100$  ( $f = 100\ \text{mm}$ ) bei gleicher Spurbreite etwas größere Spurtiefen erreicht wurden.



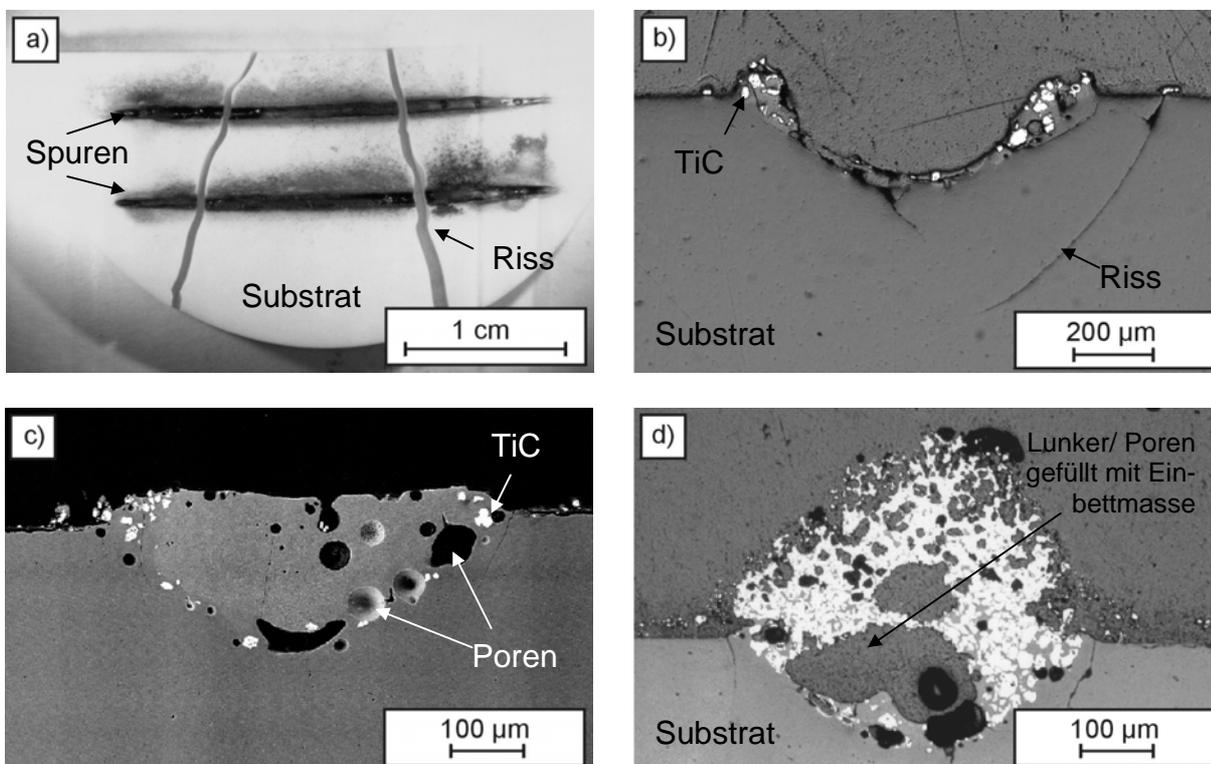
**Bild 3.23:** Zusammenhang zwischen Spurtiefe und -breite für die Fokussierspiegel mit  $f = 150\ \text{mm}$  und  $f = 100\ \text{mm}$  ( $T_p = 1330^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000\ \text{mm/min}$ ).

### 3.3.2 Laserdispergierte Titankarbid-Spuren nach dem einstufigen Verfahren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur laserinduzierten Oberflächenmodifikation nach dem einstufigen Verfahren vorgestellt. Dabei sollen insbesondere die Grenzen dieses Verfahrens aufgezeigt werden. Eingesetzt wurden ausschließlich TiC-Pulver, die, wie in Kap. 2.2.3 beschrieben, über eine Düse direkt in die vom TRUMPF-Laser (Linienfokus, Vorschubbewegung in y-Richtung, vgl. **Bild 2.8**) erzeugte Schmelze eingespritzt wurden.

#### A) Herstellungsbedingte Problemfelder

Die einstufige Prozessführung ist gekennzeichnet durch eine große Anzahl von Prozessparametern (vgl. **Bild 2.8**). Diese müssen geeignet gewählt und während der Prozessführung kontrolliert werden. Eine Vielzahl von Versuchen machte deutlich, welche Parameter als besonders kritisch anzusehen waren. In **Bild 3.24** wird anhand von LM- und REM-Aufnahmen aufgezeigt, welche Probleme bei der Herstellung auftraten.



**Bild 3.24:** Problemfelder beim Laserdispergieren nach dem einstufigen Verfahren (TiC/ Cordierit): a) Risse, die zum vollständigen Auseinanderbrechen des Cordieritsubstrates führen, b) Risse, die zum Ausbruch des Spurbereichs führen, c) geringer Partikeleintrag und Porenbildung und d) starke Poren- u. Lunkerbildung und starker Pulveraufwurf.

**Bild 3.24a** zeigt eine Probe mit zwei laserdispergierten Spuren. Trotz Vorheizen des Substrates im Kammerofen ( $T_p = 1350^\circ\text{C}$ ) außerhalb der Laserbearbeitungskammer kam es während des Laserprozesses zur Risschädigung, die zum Auseinanderbrechen der Probe führte. Rissbildung wurde auch innerhalb und unterhalb des modifizierten Bereiches

beobachtet und konnte zu einem vollständigen Ablösen der Spur vom Substrat führen (vgl. **Bild 3.24b**). Als kritisch stellte sich auch das Einbringen des Zusatzstoffes heraus. **Bild 3.24c** zeigt den Querschnitt einer mit TiC dispergierten Spur. Nur im Randbereich der Spur sind vereinzelt Hartstoffpartikel zu sehen (helle Phase), obwohl ein hoher Pulvermassenstrom eingestellt war. Die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellte Spur in **Bild 3.24d** weist dagegen ein großes Volumen an TiC-Dispersoiden auf. Gleichzeitig traten verstärkt Lunker auf, so dass sowohl eine Haftung zum Substrat als auch eine elektrische Leitfähigkeit nicht gewährleistet waren.

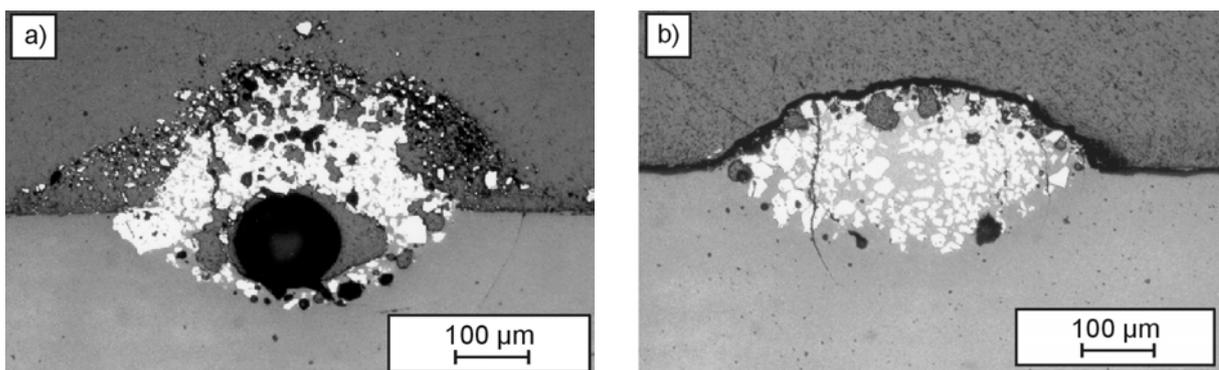
Mit Hilfe von Parameterstudien musste daher ein geeigneter Parametersatz für die Herstellung möglichst fehlerfreier Spuren ermittelt werden.

### **B) Optimierung des Herstellungsprozesses**

Im Folgenden soll gezeigt werden, durch welche Maßnahmen eine Reduzierung der dargestellten Probleme erreicht wurde und wie sich die Parameterwahl auf die Gefügeeigenschaften auswirkte. Dabei wird der Einfluss der Parameter Pulvermassenstrom  $\dot{m}$ , Laservorschubgeschwindigkeit  $v_L$  und Laserleistung  $P_L$  näher betrachtet.

Das in **Bild 3.24a** dargestellte Problem des vollständigen Probenbruchs wurde durch die Reduzierung der Abkühlgeschwindigkeit der Probe verhindert. Das Aufheizen der Cordierit-substrate erfolgte in einer Ummantelung aus HT-Isolationsfasermaterial, wodurch eine deutliche Verlangsamung der Abkühlung der Probe nach Herausnehmen aus dem Kammerofen sowie während und nach dem Laserprozess erreicht wurde.

Eine geeignete Parameterwahl bei der Pulverförderung und der Düsenpositionierung verringerte die Bildung von Poren und Lunkern. Eine vollständige Verhinderung konnte jedoch nicht erreicht werden. **Bild 3.25** zeigt Querschliffe zweier Spuren, bei denen das Pulver mit unterschiedlichem Düsenabstand  $a_d$  in die Schmelze eingespritzt wurde.



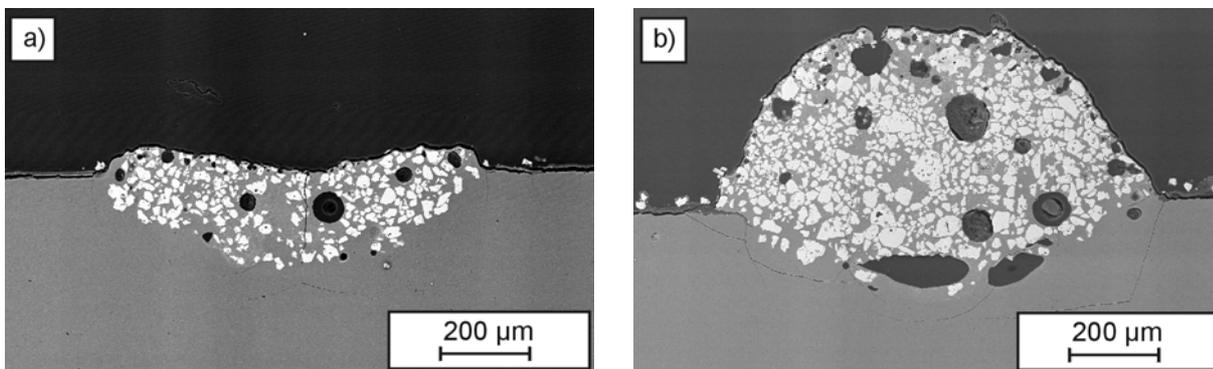
**Bild 3.25:** LM-Aufnahmen von Querschliffen (TiC/ Cordierit) : Einfluss des Düsenabstandes  $a_d$ : a)  $a_d = 0,5$  cm, b)  $a_d = 1,5$  cm,  $P_L \sim 45$  W,  $v_L = 250$  mm/min,  $\alpha = 40^\circ$ ,  $\Delta y = -2$  mm, Pulvermassenstrom  $\dot{m} = 0,6$  g/min, Gasvolumenstrom  $\dot{g} = 0,4$  l/min (Bezeichnungen siehe **Bild 2.8**).

Während die mit kleinem Düsenabstand hergestellte Spur in **Bild 3.25a** durch starken Pulveraufwurf und Porenbildung gekennzeichnet war, zeigte sich bei größerem Düsenabstand

ein gleichmäßigeres und dichteres Gefüge. Ebenso wie eine Erhöhung des Düsenabstands begünstigte auch ein geringerer Gasvolumenstrom des Fördergases (Argon) die Bildung porenfreier Gefüge.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein Düsenabstand von  $a_d = 1,5 - 1,7$  cm und ein Gasvolumenstrom  $\dot{g}$  von 0,2 l/min gewählt. Außerdem erwiesen sich Pulverzuführwinkel  $\alpha$  zwischen  $30^\circ$  und  $40^\circ$  und eine Düsenverschiebung von  $\Delta y = -1,5$  mm (Einspritzung in den hinteren Teil des 6 mm-Linienfokus) als günstig.

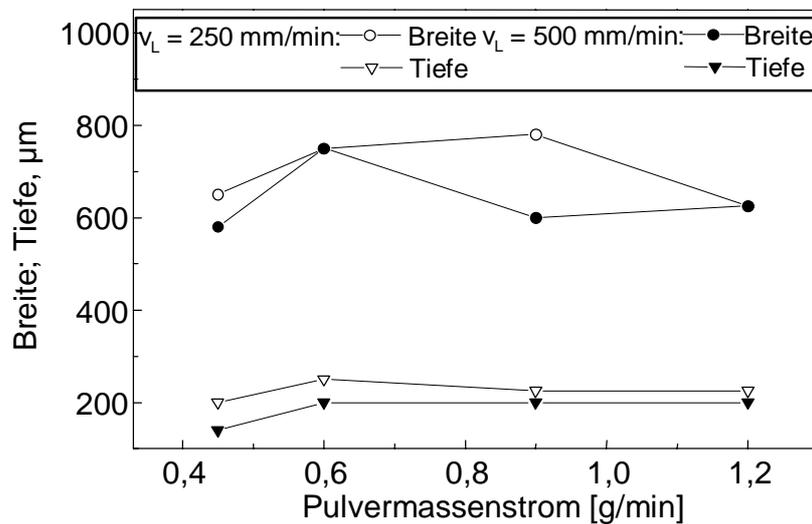
Versuche zum Einfluss der Laservorschubgeschwindigkeit erfolgten durch Variation von  $v_L$  zwischen 250 und 1000 mm/min. In **Bild 3.26** sind Querschliffe zweier Spuren zu sehen, die, abgesehen von  $v_L$ , mit identischen Prozessparametern hergestellt wurden. Die mit  $v_L = 250$  mm/min erzeugte Spur (**Bild 3.26b**) wies eine geringfügig größere Breite auf als die mit 500 mm/min hergestellte Spur (**Bild 3.26a**). Die gegenüber der Substratoberfläche gemessenen Dispergiertiefen  $d_p$  (vgl. Skizze Spurformen in **Bild 2.11**) unterschieden sich kaum. Die tatsächlichen Spurdicken  $d(A)_p$  waren aber sehr unterschiedlich, da die bei geringerem  $v_L$  hergestellte Spur durch einen starken Pulveraufwurf gekennzeichnet war. Signifikant war insbesondere der Unterschied im eingebundenen TiC-Pulvervolumen. Obwohl eine Halbierung der Vorschubgeschwindigkeit (bei gleichbleibendem Pulvermassenstrom) zum doppelten Pulvervolumen hätte führen sollen, wies die Spur in **Bild 3.26b** mehr als die 3-fache Pulvermenge auf. Dies zeigt, dass der Pulvermassenstrom eine kritische Prozessgröße war.



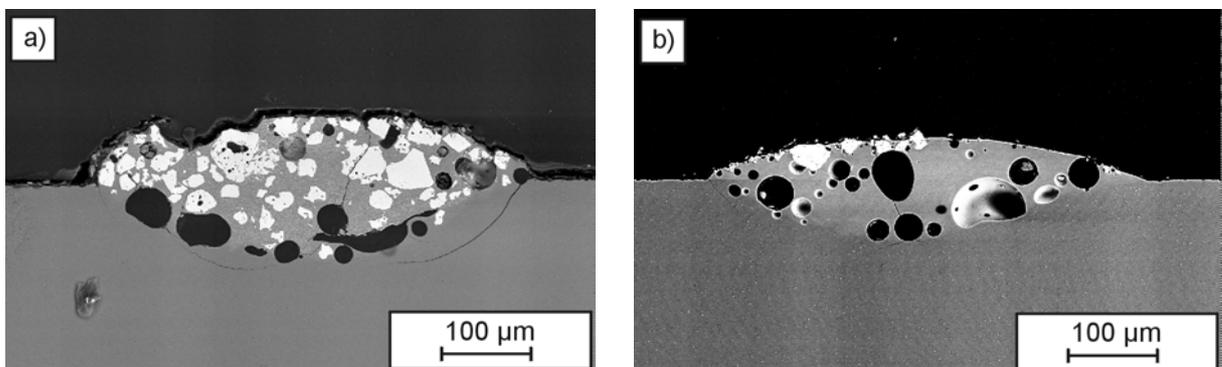
**Bild 3.26:** REM-Aufnahmen von Querschliffen: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit  $v_L$ :  
 a)  $v_L = 500$  mm/min, b)  $v_L = 250$  mm/min ( $P_L \sim 40$  W,  $\alpha = 32^\circ$ ,  $\Delta y = -1,5$  mm,  
 $a_d = 1,7$  cm, Pulvermassenstrom  $\dot{m} = 0,9$  g/min, Gasvolumenstrom  $\dot{g} = 0,2$  l/min).

In **Bild 3.27** ist der Zusammenhang zwischen Pulvermassenstrom und Spurbreite bzw. -tiefe dargestellt. Mit Erhöhung des Pulvermassenstroms von 0,45 auf 0,6 g/min vergrößerte sich der Dispergierbereich leicht, aber eine weitere Erhöhung wirkte sich nicht signifikant aus. Auch die Tatsache, dass sich die Spurbreiten für  $v_L = 250$  bzw. 500 mm/min bei Pulvermassenströmen von 0,6 und 1,2 g/min nicht unterschieden, wies auf eine ungleichmäßige Pulverfördermenge hin. Diese Problematik kam im Besonderen auch bei dem Versuch, die Spurabmessungen zu reduzieren, zum Tragen. Mit dem Ziel, Spurbreiten  $< 500$  µm zu erreichen, wurde die Laserleistung reduziert und die Vorschubgeschwindigkeit

erhöht. **Bild 3.28** zeigt zwei mit  $P_L \sim 30\text{-}35\text{ W}$  (Minimalleistung des TRUMPF-Lasers) hergestellte Spuren. Durch eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf  $750\text{ mm/min}$  (**Bild 3.28b**) wurde eine minimale Spurbreite von ca.  $400\text{ }\mu\text{m}$  erreicht. Die Spuren wiesen aber viele Risse und Poren auf. Außerdem war der Hartstoffanteil TiC im modifizierten Gefüge nur gering und unterlag starken Schwankungen innerhalb der gesamten Spur.



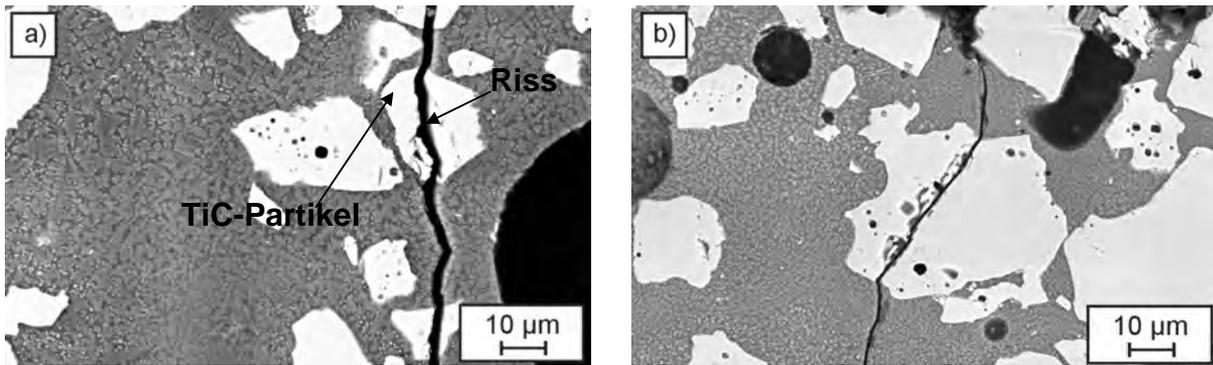
**Bild 3.27:** Breite und Tiefe von TiC-Spuren in Cordierit in Abhängigkeit vom eingestellten Pulvermassenstrom für von  $v_L = 250$  und  $500\text{ mm/min}$ .



**Bild 3.28:** REM-Aufnahmen von Querschliffen: Bei Minimalleistung des TRUMPF-Lasers  $P_L = 30\text{-}35\text{ W}$  hergestellte Spuren: a)  $v_L = 500\text{ mm/min}$ ,  $\alpha = 38^\circ$ ,  $\Delta y = -1,5\text{ mm}$ ,  $a_d = 1,7\text{ cm}$  b)  $v_L = 750\text{ mm/min}$ ,  $\alpha = 40^\circ$ ,  $\Delta y = -2\text{ mm}$ ,  $a_d = 1,5\text{ cm}$  (Pulvermassenstrom  $\dot{m} = 0,6\text{ g/min}$ , Gasvolumenstrom  $\dot{g} = 0,2\text{ l/min}$ ).

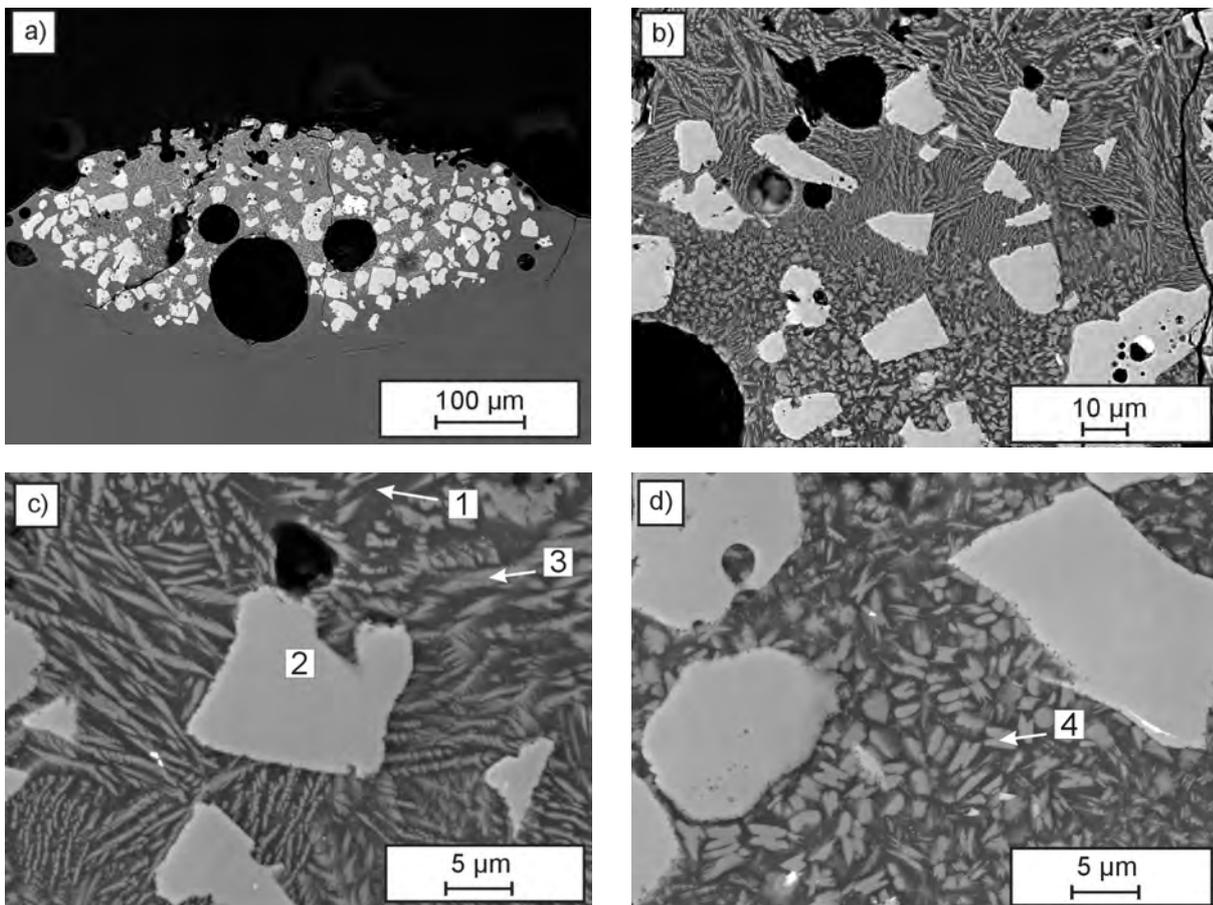
### C) Gefüge der mit TiC laserdispertierten Cordierit-Keramik

An ausgewählten Proben erfolgten Gefügeuntersuchungen. **Bild 3.29** zeigt Gefügebildungen der mit Hartstoff dispergierten Cordierit-Keramik. Zwischen Hartstoff und keramischer Phase konnten keine Spalte festgestellt werden, was auf eine enge Einbettung der TiC-Dispersoide hinwies. Vorhandene Risse liefen durch die Hartstoffpartikel hindurch, was zusätzlich auf eine starke Bindung zwischen Partikeln und keramischer Matrix hindeutete.



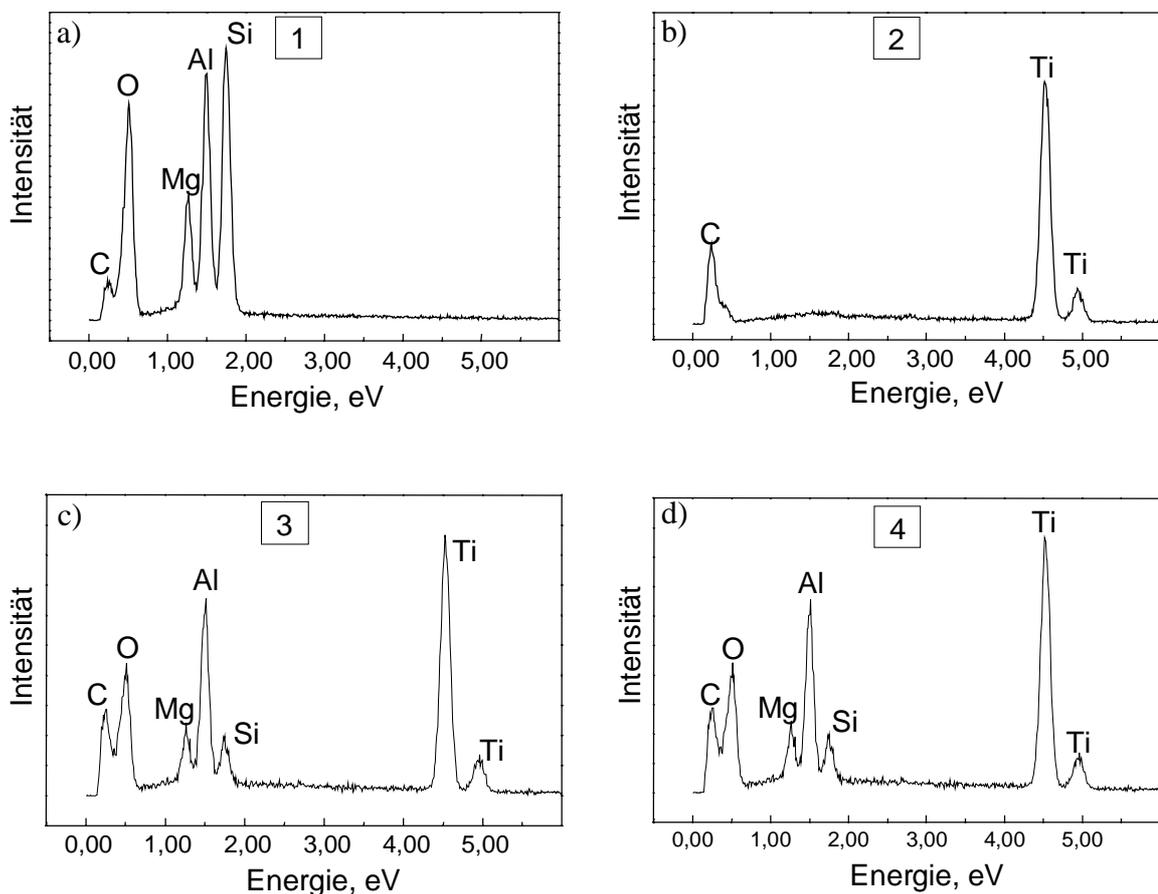
**Bild 3.29:** REM-Gefügeaufnahmen: Rissbildung in TiC/Cordierit.

**Bild 3.30a** zeigt den typischen Querschliff einer mit einstufiger Prozessführung hergestellten Spur. In den **Bild 3.30 b** bis **d** sind die unterschiedlichen Gefügebestandteile in höherer Vergrößerung dargestellt.



**Bild 3.30:** REM-Gefügeaufnahmen von TiC/Cordierit: a) Übersichtsaufnahme, b)-d) Vergrößerungen mit Kennzeichnung verschiedener Gefügebestandteile; ( $P_L = 35 \text{ W}$  ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ,  $\alpha = 40^\circ$ ,  $\Delta x = 0$ ,  $d = 1,5 \text{ cm}$ ).

In den REM-Aufnahmen zeichneten sich die TiC-Partikel (2) durch eine helle Färbung und eine kantige Geometrie aus. Zusätzlich traten Gefügebestandteile auf, die je nach Anschliff eine ‐nadel‐- (3) oder ‐z‐-förmige (4) Geometrie aufwiesen und die sich ebenfalls durch ihre Färbung von der Matrix (1) absetzten. Mit Hilfe von EDX-Analysen wurden die unterschiedlichen Gefügebestandteile aus **Bild 3.30** auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Ergebnisse sind in **Bild 3.31** dargestellt. Die Matrix (1) (**Bild 3.31a**) wies eine Zusammensetzung auf, die prinzipiell der von Cordierit entsprach, allerdings mit einem etwas reduzierten Si-Anteil. Die Analyse der hellen Partikel (2) (**Bild 3.31b**) bestätigte ihre Zusammensetzung aus Ti und C. Das Analyseergebnis der ‐nadel‐- (3) bzw. der ‐z‐ förmig (4) erscheinenden Gefügebestandteile zeigte neben Mg, Al und Si auch einen signifikanten Anteil an Ti (**Bild 3.31c** und **d**). Deshalb wurde eine teilweise Auflösung der TiC-Partikel angenommen, die zur Ausbildung neuer Phasen aus der Cordieritmatrix führte. Diese Vermutung wurde anhand von REM-Aufnahmen mit höherer Vergrößerung bestätigt. So zeigt **Bild 3.30d** TiC-Partikel mit deutlich abgerundeten und ‐ausgefransten‐ Kanten.

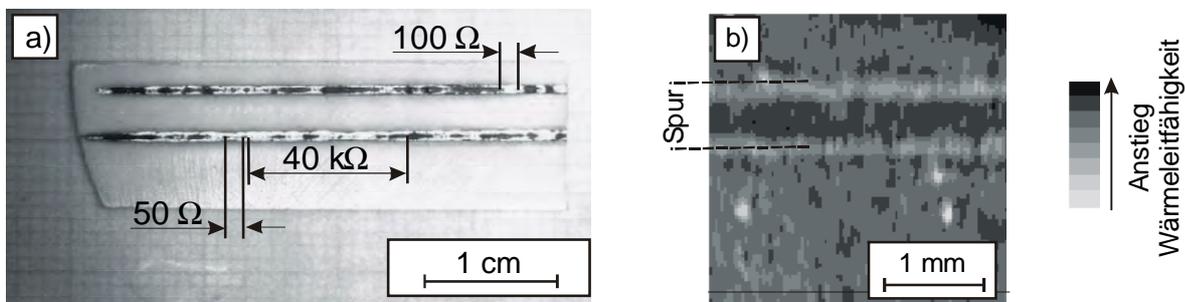


**Bild 3.31:** EDX-Analysen der Gefügebestandteile aus **Bild 3.30c** und **d** in TiC/Cordierit.

Mit Hilfe von EDX-Analysen wurden auch in Spuren, die nur vereinzelt TiC-Partikel enthielten, wie z.B. in **Bild 3.24c**, neben Cordierit auch Gefügebestandteile nachgewiesen, die Titan aufwiesen.

#### D) Elektrische und thermische Eigenschaften

Aufgrund der unzureichenden Qualität der nach dem einstufigen Verfahren hergestellten Spuren werden diese im späteren Kapitel über die elektrischen und thermischen Eigenschaften nicht explizit berücksichtigt. Deshalb sollen die Ergebnisse hier kurz vorgestellt werden. Die Spuren waren gekennzeichnet durch starke Gefüge-Inhomogenitäten über die gesamte Spurlänge sowie durch starke Poren- und Rissbildung. Demzufolge wiesen sie auch nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, die teilweise auch vollständig unterbrochen wurde. Innerhalb kleiner Spurabschnitte lag aber eine Erhöhung der elektrischen wie auch der thermischen Leitfähigkeit vor. **Bild 3.32a** zeigt eine Probe mit zwei Spuren und die abschnittsweise gemessenen elektrischen Widerstände. In **Bild 3.32b** ist eine photothermische Abbildung eines ca.  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  großen Probenausschnitts zu sehen. Der Spurbereich ließ sich eindeutig identifizieren und wies eine im Vergleich zum Substrat erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf. Allerdings waren aufgrund von Rissen und Poren Unterbrechungen der erhöhten Wärmeleitfähigkeit sichtbar.



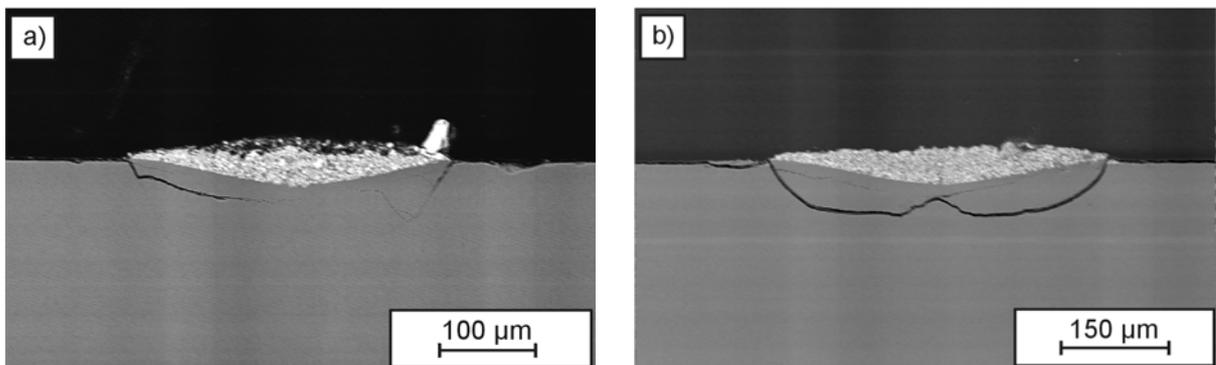
**Bild 3.32:** Elektrische und thermische Leitfähigkeit von mit TiC dispergierten Spuren:  
a) Widerstandsmessungen, b) photothermische Abbildung eines Spurausschnitts.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass mit Hilfe des lasergestützten Dispergierens nach dem einstufigen Verfahren Hartstoffe in die Cordierit-Keramik eingebunden werden konnten. Durch die Wahl optimierter Prozessparameter gelang es, leitfähige Spurbereiche herzustellen. Die erzielten Ergebnisse waren allerdings, besonders aufgrund der Unregelmäßigkeiten bei der Pulverförderung, nicht ausreichend reproduzierbar. Aus diesen Gründen erwiesen sich die einstufige Prozessführung und die eingesetzten experimentellen Hilfsmittel als ungeeignet, insbesondere für die Herstellung von Leitpfaden mit Abmessungen bis hinunter zu  $200 \mu\text{m}$ . Aufgrund dieses Ergebnisses erfolgten weitere Experimente zum lasergestützten Dispergieren nach dem zweistufigen Verfahren, bei dem die einzubringende Pulvermenge über die Vorbeschichtungshöhe definiert wird.

### 3.3.3 Laserdispergierte Titankarbid-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren

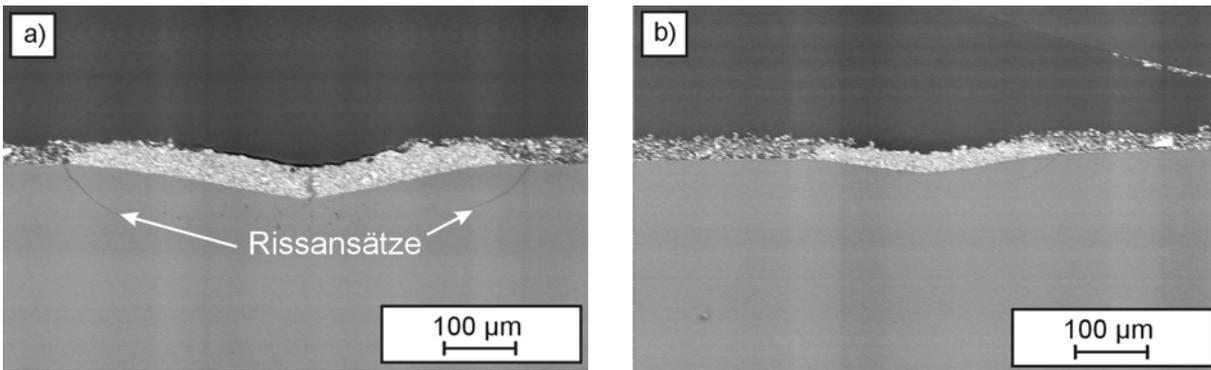
Das lasergestützte Dispergieren mit TiC nach dem zweistufigen Verfahren erfolgte zunächst mit dem TRUMPF-Laser und unter Verwendung des Linienfokussierspiegels. Die Laserleistung wurde zwischen 30 und 60 W variiert und die Vorbeschichtungshöhe lag bei  $d_{\text{TiC}} = 50$  bzw.  $100 \mu\text{m}$ . Das Aufheizen der vorbeschichteten Proben erfolgte im in-situ-Vakuumofen.

Untersuchungen zum Einfluss der Vorheiztemperatur zeigten, dass in Spuren hergestellt bei  $T_p < 1250^\circ\text{C}$  verstärkt Risse auftraten. Diese waren teilweise so stark ausgeprägt, dass sie in einem Abplatzen des modifizierten Bereiches resultierten. In **Bild 3.33** sind Querschliffe von Spuren zu sehen, die bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$  bzw.  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. In ihnen ist eine starke Risschädigung sichtbar. Um die Anbindung der Laserspур an das Substrat zu gewährleisten, erfolgte eine Erhöhung der Vorheiztemperatur auf Werte  $\geq 1250^\circ\text{C}$ . Dadurch konnte die Rissbildung reduziert, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden.



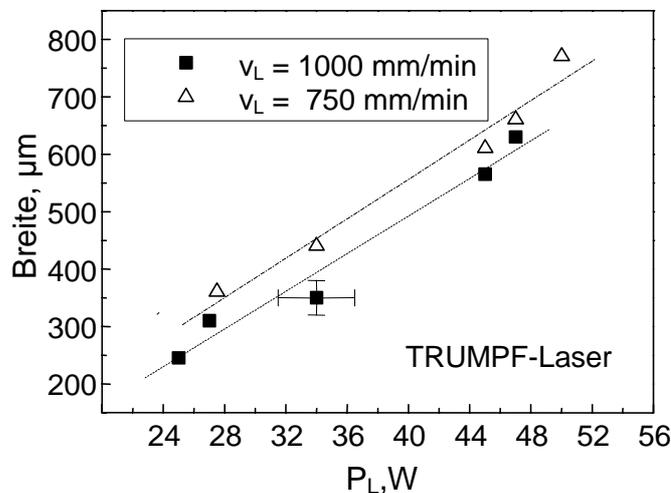
**Bild 3.33:** REM-Aufnahmen von Querschliffen von TiC-Spuren in Cordierit: Rissbildung  
 a)  $T_p = 1000^\circ\text{C}$  ( $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 45$  W,  $v_L = 1000$  mm/min) und  
 b)  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  ( $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 40$  W,  $v_L = 750$  mm/min),  $d_{\text{TiC}} \sim 50 \mu\text{m}$ .

**Bild 3.34** zeigt bei  $T_p = 1300^\circ\text{C}$  hergestellte Spuren im Querschliff. Die bei der höheren Leistung ( $P_L \sim 45$  W) hergestellte Spur wies am Spurrand Risse auf, die jedoch nicht vollständig in das Substrat hinein liefen (**Bild 3.34a**). Eine Verringerung der Leistung ( $P_L \sim 33$  W) führte zu einer Reduzierung der Spurabmessungen und zu einer Unterdrückung der Rissbildung (**Bild 3.34b**). In den Aufnahmen in **Bild 3.34** ist neben den lasermodifizierten Spurbereichen auch die nicht laserbehandelte Vorbeschichtung aus TiC-Partikeln zu sehen. Der laserbehandelte Bereich war gekennzeichnet durch ein Absinken der Beschichtung und ein Auffüllen der Partikelzwischenräume mit Cordieritschmelze (siehe auch Vergrößerungen in **Bild 3.39**).



**Bild 3.34:** REM-Aufnahmen von Querschliffen: TiC-Spuren in Cordierit hergestellt bei  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ : a)  $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 45$  W, b)  $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 33$  W ( $v_L = 1000$  mm/min,  $d_{\text{TiC}} \sim 50$   $\mu\text{m}$ ).

In **Bild 3.35** ist die Veränderung der Spurbreite mit der Laserleistung dargestellt. Die Spurbreite erhöhte sich nahezu linear mit der Laserleistung. Die Spurbreite war im Falle der geringen Vorschubgeschwindigkeit von 750 mm/min etwas größer. Es ist zu beachten, dass sowohl die Bestimmung der tatsächlichen Laserleistung des TRUMPF-Lasers wie auch das Ausmessen der Spurgeometrie mit Ungenauigkeiten behaftet waren. Diese wurden abgeschätzt und in **Bild 3.35** sind an einem Messpunkt exemplarisch die entsprechenden Fehlerbalken eingezeichnet. Anhand der Grafik kann abgelesen werden, dass theoretisch erst ab einer Laserleistung von  $> 16$  W die Ausbildung einer TiC-Spur zu erwarten war.

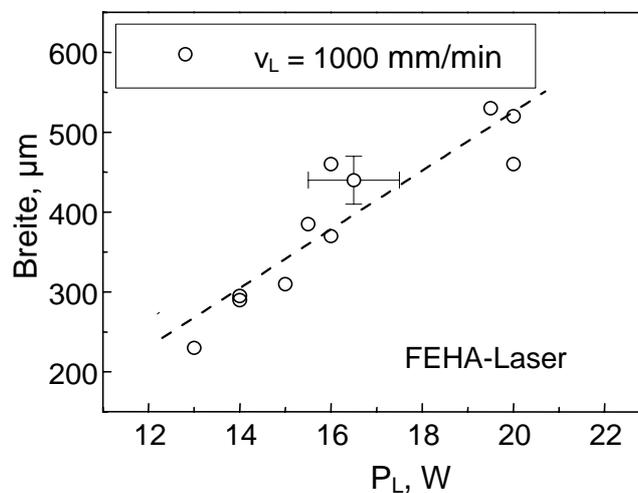


**Bild 3.35:** Spurbreite in TiC/Cordierit in Abhängigkeit von der Laserleistung  $P_L$  für die Vorschubgeschwindigkeiten  $v_L = 1000$  mm/min und  $v_L = 750$  mm/min bei Einsatz des TRUMPF-Lasers ( $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

Insgesamt wiesen die mit dem TRUMPF-Laser hergestellten Spuren starke Inhomogenitäten über die gesamte Spurlänge auf. Innerhalb einer Spur existierten Bereiche, die aufgrund von Poren oder verstärkter Rissbildung nicht fest mit dem Substrat verbunden waren. Im Besonderen führte die Verwendung von höheren Laserleistungen ( $P_L > 50$  W) bzw. geringeren Vor-

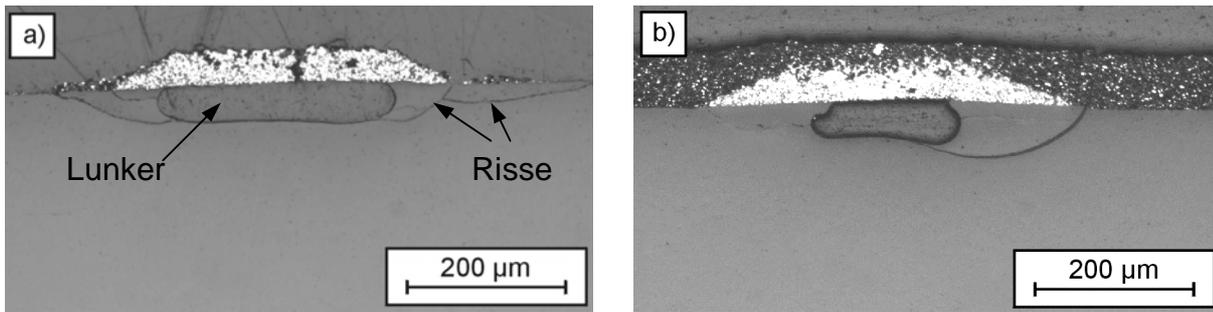
schubgeschwindigkeiten zu Spuren, die durch Porenbildung und inhomogene Partikelverteilung gekennzeichnet waren. Ein Grund für die Inhomogenitäten könnte unter anderem in der Instabilität der Laserleistung des TRUMPF-Lasers liegen, der in seinem unteren Leistungsbereich betrieben wurde.

Weitere Experimente wurden mit dem FEHA-Laser durchgeführt, der eine genauere Kontrolle der Laserleistung erlaubte. Es kam weiterhin der Linienfokus zum Einsatz. Die Laserleistung  $P_L$  konnte auf Werte unter 20 W reduziert werden. In **Bild 3.36** ist der Zusammenhang zwischen Laserleistung und Spurbreite aufgetragen. Entsprechend den TRUMPF-Daten wurden die Fehler bei der Leistungs- bzw. Breitenmessung abgeschätzt (vgl. Fehlerbalken in **Bild 3.36**). Der Grafik ist zu entnehmen, dass auch eine geringe absolute Änderung der Laserleistung um wenige Watt einen erheblichen Einfluss auf die Spurbreite hatte.



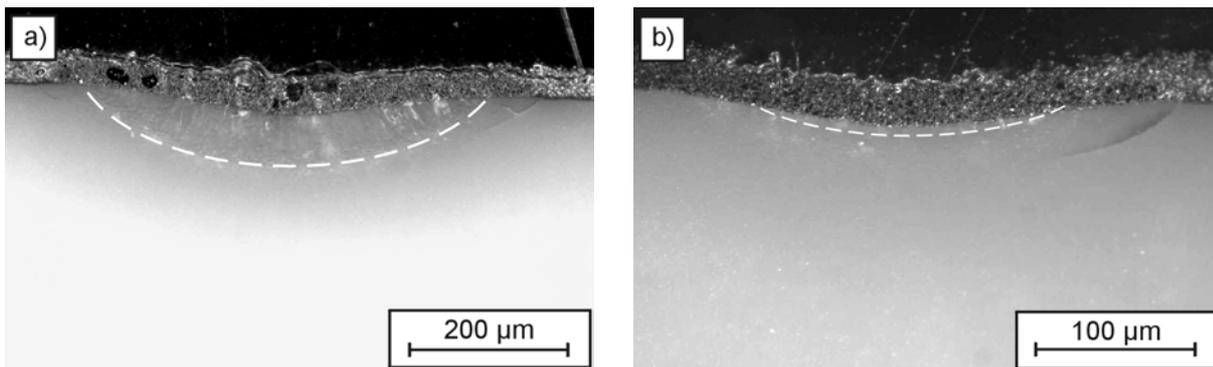
**Bild 3.36:** Spurbreite über Laserleistung  $P_L$  bei Einsatz des FEHA-Lasers ( $f_{Linie}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$   $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

Auch die mit dem FEHA-Laser hergestellten Spuren wiesen Inhomogenitäten über den gesamten Spurverlauf auf. Trotz Vorheiztemperaturen von  $1300^\circ\text{C}$  kam es zu Risschädigungen, die teilweise zu einem vollständigen Ausbrechen der Spurbereiche führten. Weiterhin traten verstärkt Lunker unterhalb des Dispergierbereiches auf. Die Beschichtung oberhalb der Lunker war aber teilweise mit erstarrter Cordieritschmelze aufgefüllt. In **Bild 3.37** sind zwei Spuren zu sehen, an denen dieses Phänomen deutlich sichtbar wird.



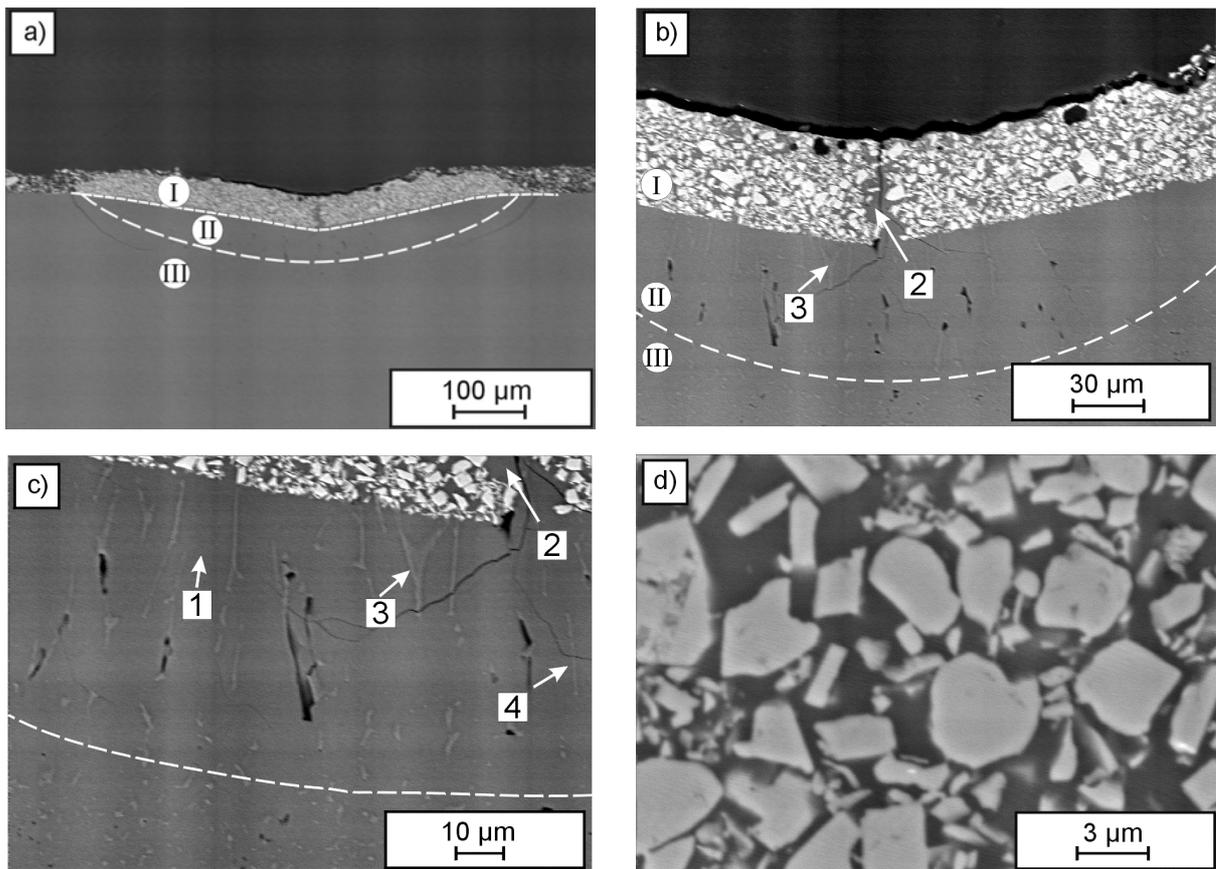
**Bild 3.37:** LM-Aufnahmen von Querschliffen von TiC-Spuren in Cordierit: Ausbildung von Lunkern im Substrat nach Laserbehandlung mit dem FEHA-Laser: a)  $P_L = 20$  W, b)  $P_L = 25$  W ( $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000$  mm/min).

In der Regel wiesen die nach dem zweistufigen Verfahren mit dem TRUMPF- oder mit dem FEHA-Laser hergestellten Spuren einen Dispergierbereich mit TiC-Partikeln und einen etwas ausgedehnteren Schmelzbereich auf. Die Ausdehnung des Schmelzbades war insbesondere in den Dunkelfeld-Aufnahmen sichtbar (vgl. **Bild 3.38a**). Zur Veranschaulichung ist im Bild der Übergang zum nicht modifizierten Substratbereich markiert. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten entsprach die Ausdehnung des erstarrten Schmelzbades nahezu der des Dispergierbereiches (vgl. **Bild 3.38b**).



**Bild 3.38:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Querschliffen der mit TiC modifizierten Cordierit-Keramik: Schmelz- und Dispergierbereich  
a)  $v_L = 500$  mm/min, b)  $v_L = 1000$  mm/min  
( $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ,  $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 30$ -35 W,  $d_{\text{TiC}} \sim 50$  µm).

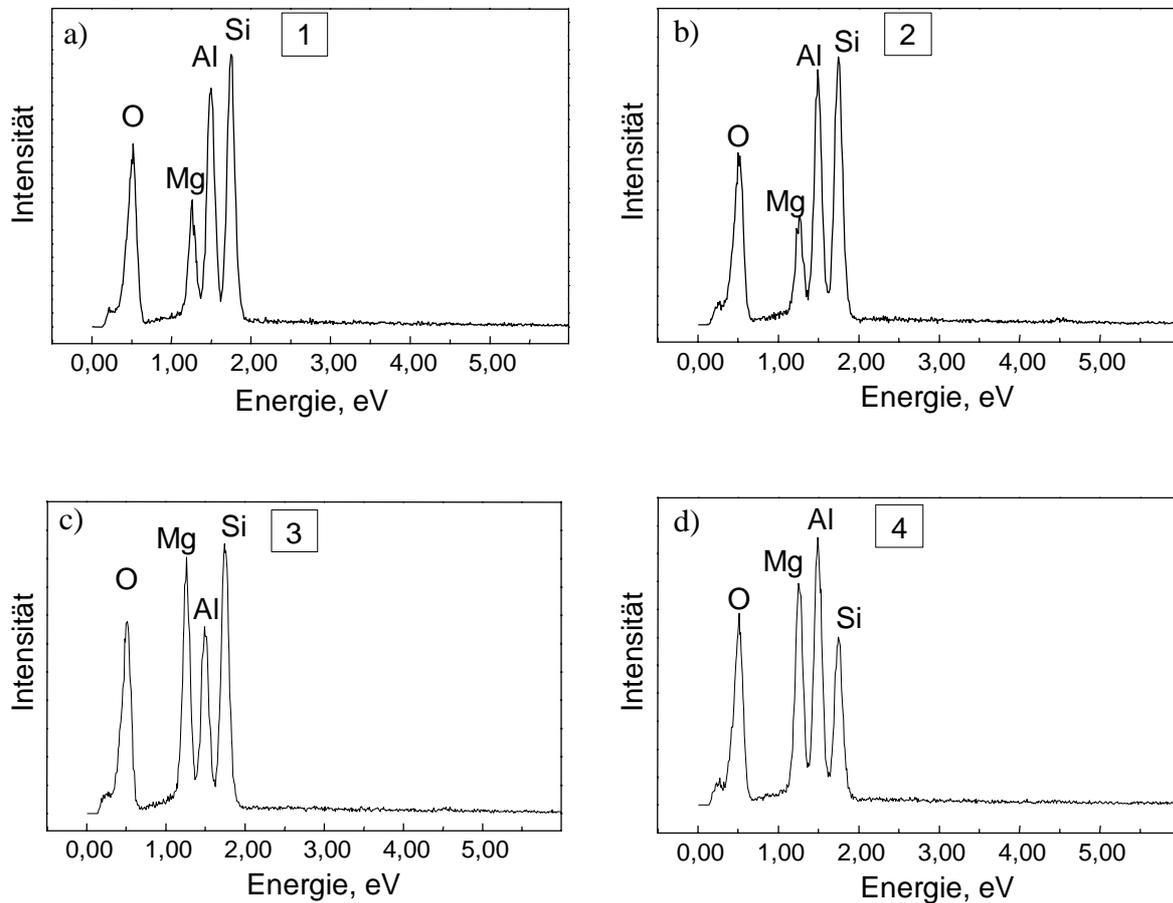
Anhand der gezeigten Übersichtsaufnahmen wird deutlich, dass die modifizierten Randschichtbereiche verschiedene Gefügebestandteile enthielten. Zur genaueren Analyse derselben wurden REM-Aufnahmen mit höherer Vergrößerung angefertigt. **Bild 3.39** zeigt eine typische Spur als Beispiel.



**Bild 3.39:** REM-Gefügebildungen einer Probe ( $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 45$  W,  $v_L = 1000$  mm/min,  $d_{TiC} \sim 50$   $\mu$ m): a) Übersichtsaufnahme, b)-d) Vergrößerungen mit Kennzeichnung verschiedener Gefügebestandteile (siehe Text).

Neben der Übersichtsaufnahme in **Bild 3.39a** sind Detailaufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung zu sehen. Unterhalb der mit Hartstoff dispergierten Zone (I) ist der nach Aufschmelzen wieder erstarrte Substratbereich (II) zu erkennen und darunter das unbehandelte Substrat (III). Der Bereich I war gekennzeichnet durch eine dichte Ansammlung von TiC-Partikeln in der Cordieritmatrix (vgl. **Bild 3.39d**). Der über das Bildanalysesystem bestimmte Hartstoffanteil lag bei ca. 54 Vol%. Der Bereich II wies langgestreckte Kristallite auf, die in der Mitte der Spur senkrecht nach oben gerichtet waren. Die Körner sind nur anhand der vorhandenen Korngrenzenphase zu identifizieren (vgl. (3) in **Bild 3.39c**). Zur genaueren Charakterisierung der unterschiedlichen Gefügebestandteile wurden EDX-Analysen durchgeführt. Die untersuchten Phasen sind in **Bild 3.39b** und **c** gekennzeichnet und die Ergebnisse in **Bild 3.40** zusammengefasst. Die chemische Zusammensetzung eines Kornes (1) im Schmelzbereich entsprach der Substratzusammensetzung (vgl. **Bild 3.40a**). Eine vergleichbare Zusammensetzung zeigte auch die Matrix zwischen den TiC-Partikeln im Bereich des Mittelrisses (2), in der kein TiC nachgewiesen wurde (vgl. **Bild 3.40b**). Weiterhin erfolgten EDX-Analysen an den Korngrenzen. Verschiedene untersuchte Bereiche zeigten unterschiedliche Zusammensetzungen. Während die mit (3) gekennzeichnete Korngrenzenphase einen gegenüber der Matrix reduzierten Anteil an Al aufwies, war die mit (4) bezeichnete Korngrenze gekennzeichnet durch einen reduzierten Si-Anteil. Beiden

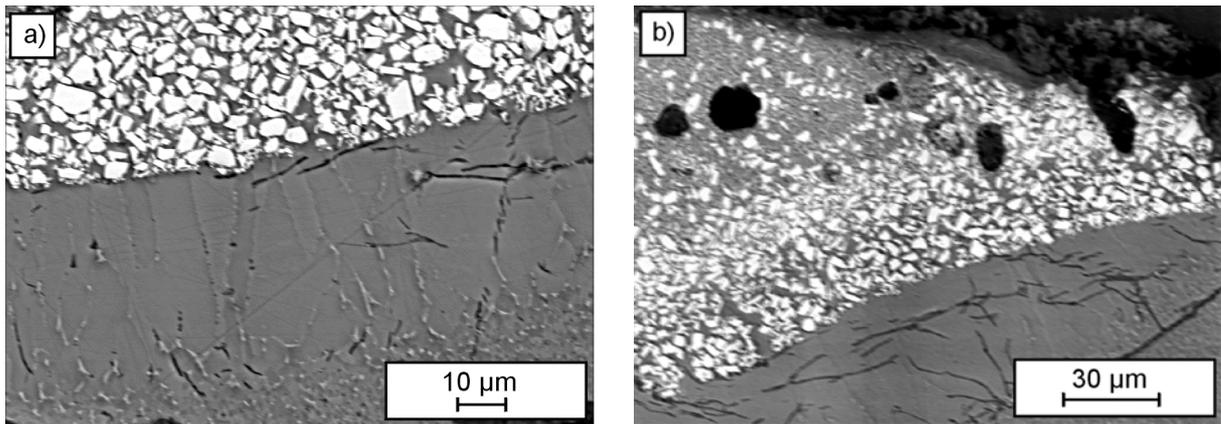
Korngrenzen war jedoch der gegenüber dem Substrat stark erhöhte Anteil an Mg gemeinsam. Analysen an weiteren vergleichbaren Proben bestätigten den erhöhten Mg-Anteil der Korngrenzenphase, wobei im Allgemeinen ein mit **Bild 3.40c** vergleichbares EDX-Spektrum aufgenommen wurde.



**Bild 3.40:** EDX-Analysen der Gefügebestandteile in **Bild 3.39c** und **d** in TiC/Cordierit.

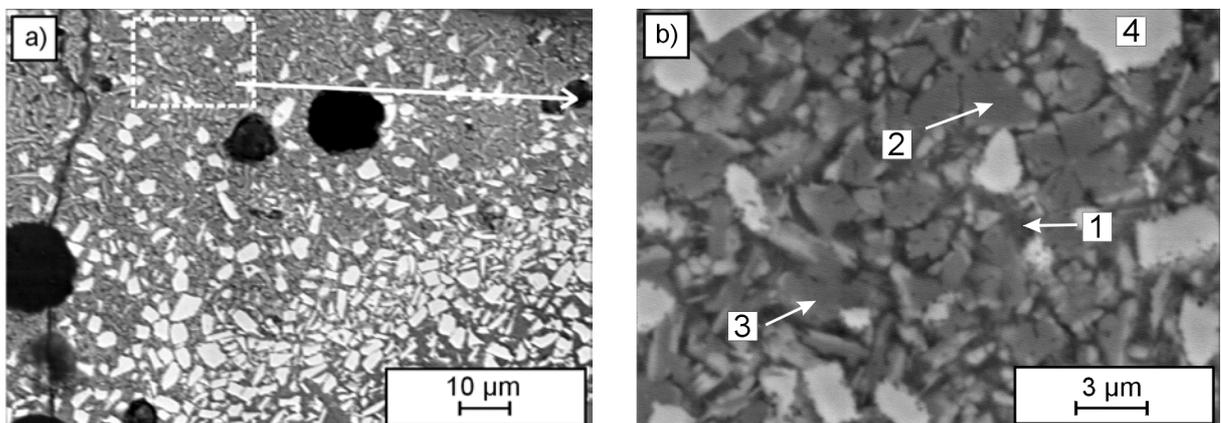
In den Zwischenräumen der homogen verteilten TiC-Partikel in **Bild 3.39d** konnten keine weiteren Gefügebestandteile identifiziert werden. Auch mittels chemischer Ätzung in Natronlauge ließen sich keine weiteren Informationen gewinnen. Die Ätzung erlaubte aber das Sichtbarmachen der einzelnen Kristallite im Schmelzbereich, wie **Bild 3.41a** zeigt. Es sind langgestreckte Körner zu sehen, die teilweise eine Länge von 40  $\mu\text{m}$  besitzen und damit vom Substrat bis zum Dispergierbereich ausgedehnt sind.

**Bild 3.41b** zeigt einen Ausschnitt aus einer Spur, die mit einer Laserleistung von  $P_L \sim 58 \text{ W}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v_L = 750 \text{ mm/min}$  hergestellt wurde und eine ungleichmäßige Hartstoffverteilung aufwies. In dem Bereich, in dem nur wenige TiC-Dispersoide zu finden waren, wurden weitere Gefügebestandteile sichtbar. Vergrößerungen des Spurausschnitts in **Bild 3.41b** sind in **Bild 3.42** zu sehen.

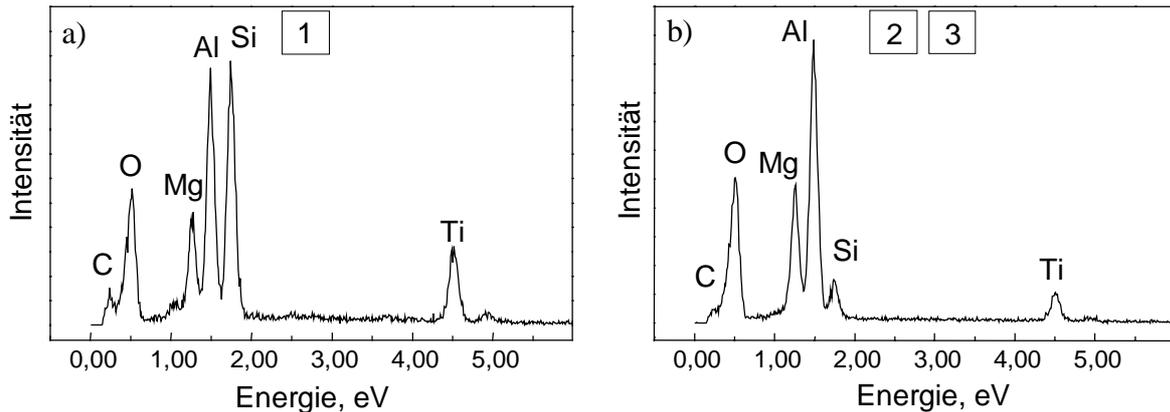


**Bild 3.41:** REM-Gefügebildungen geätzter TiC/Cordieritproben: Spurausschnitte:  
 a) Übergang zwischen mit und ohne Partikel erstarrtem Schmelzbereich; langgestreckte Körner unterhalb des Dispergierbereiches, b) Bereich ungleichmäßiger Partikelverteilung; Auftreten neuer Gefügebestandteile im Dispergierbereich.

Neben den hellen TiC-Partikeln (4) in **Bild 3.42** ist eine mittelgraue Phase (2, 3) in die dunkelgraue Matrix (1) eingebettet. Die EDX-Analysen in **Bild 3.43** bestätigten die Cordieritzusammensetzung der Matrix. Die Zusammensetzung der mittelgrauen Gefügebestandteile wurde an Bereichen möglichst großer Ausdehnung bestimmt (vgl. Messstellen 2, 3 in **Bild 3.42b**). Sie waren gekennzeichnet durch einen stark reduzierten Si-Anteil und einen Anteil von Ti. In der Gefügebildung in **Bild 3.42b** sind außerdem TiC-Partikel zu sehen, die nicht die typische kantige Form besitzen. Viel eher weisen diese Partikel „ausgefranzte“ und löchrige Kanten auf, die auf eine teilweise Auflösung der Partikel hindeuten.



**Bild 3.42:** REM-Gefügebildungen einer geätzten TiC/Cordieritprobe: a) Übersicht, b) Vergrößerung.



**Bild 3.43:** EDX-Analysen der gekennzeichneten Gefügebestandteile in **Bild 3.42** in TiC/Cordierit.

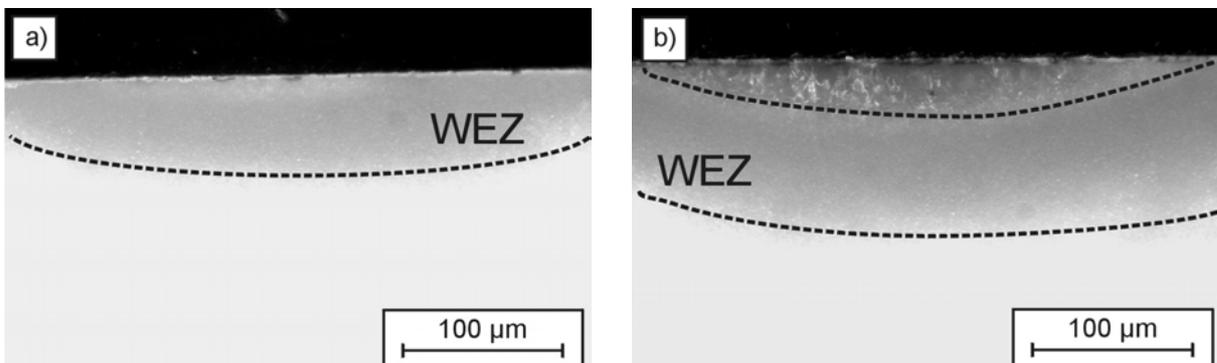
Im Vergleich zu den nach der einstufigen Prozessführung hergestellten Spuren wiesen die mittels zweistufiger Prozessführung hergestellten Spuren ein homogeneres Gefüge auf. Für die Vorbeschichtung konnten TiC-Partikel mit kleinerer Partikelgröße als beim Einspritzen verwendet werden. Die Partikel lagen nach dem Modifikationsprozess gleichmäßig verteilt in der Cordieritmatrix vor. Da die Spuren aber teilweise durch Risse bzw. Lunker im Substrat unterhalb des Dispergierbereiches gekennzeichnet waren, wiesen sie nicht vollständig die geforderten Eigenschaften auf.

### 3.3.4 Laserdispergierte Wolframkarbid-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren

Mit dem Ziel homogene Spuren mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit herzustellen wurde auch Wolframkarbid als Zusatzstoff eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten sowohl mit dem TRUMPF- als auch mit dem FEHA-Laser mit Leistungen zwischen 20 und 50 W. Die mit beiden Lasern erzielten Ergebnisse werden dabei parallel betrachtet. Zur Verdeutlichung eines bestimmten Sachverhaltes werden entweder mit dem TRUMPF- oder mit dem FEHA-Laser erzielte Ergebnisse präsentiert. Die Fokussierung des Laserstrahls erfolgte wie bei den Versuchen mit TiC mittels Facettenspiegel auf eine Linie ( $1 \times 6 \text{ mm}^2$ ) und der Laserstrahl wurde mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 und 1000 mm/min über die vorbeschichteten Proben ( $d_{\text{WC}} = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ) bewegt.

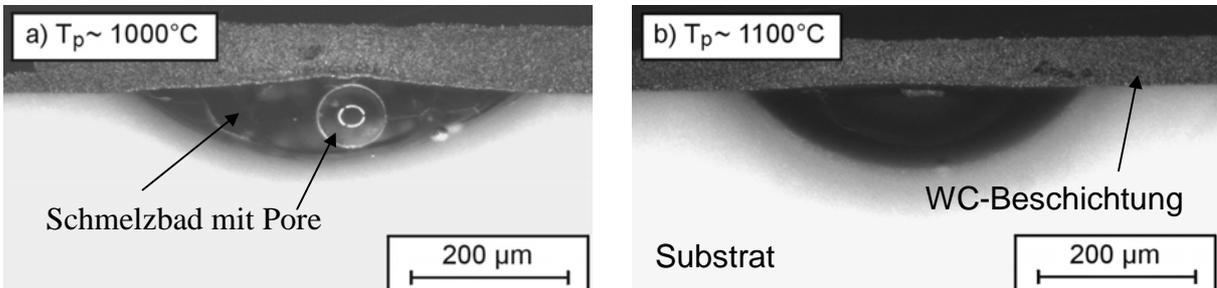
Erste Experimente zeigten, dass höhere Laserleistungen bzw. niedrigere Laservorschubgeschwindigkeiten gewählt werden mussten als beim Laserdispergieren mit TiC. **Bild 3.44** zeigt die Oberflächenbereiche zweier mit dem TRUMPF-Laser behandelte Substrate mit WC-Vorbeschichtung im Querschliff ( $P_{\text{L}}(\text{TRUMPF}) \sim 45 \text{ W}$ ). Im Gegensatz zu TiC-beschichteten Proben, die bei  $v_{\text{L}} = 1000 \text{ mm/min}$  schon ab  $P_{\text{L}}(\text{TRUMPF}) \sim 30 \text{ W}$  ein Schmelzbad aufwiesen, war bei den WC-beschichteten Proben noch kein Schmelzbad zu erkennen (**Bild 3.44a**). Auch in der Vorbeschichtung selbst (in dieser Dunkelfeld-Aufnahme nicht sichtbar) konnte keine signifikante Veränderung festgestellt werden. Der im Bild dunkel

erscheinende Substratbereich kennzeichnet die Wärmeinflusszone und weist darauf hin, dass ein Laserenergieeintrag stattgefunden hat. Erst bei  $v_L = 500$  mm/min kam es zur Ausbildung eines Schmelzbades (vgl. **Bild 3.44b**), das nach Erstarrung eine Tiefe von ca. 35  $\mu\text{m}$  aufwies.



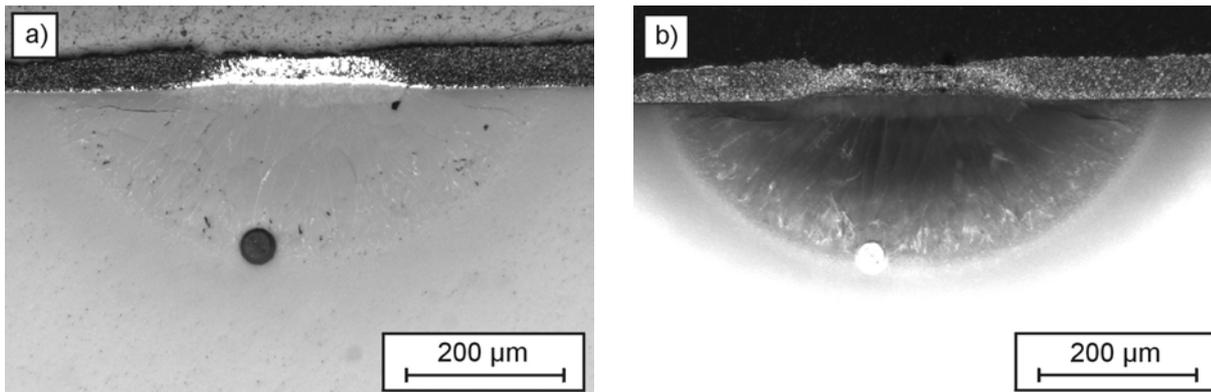
**Bild 3.44:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Querschliffen der mit WC modifizierten Cordierit-Keramik ( $d_{WC} = 50 \mu\text{m}$ ): Wärmeinflusszone und Schmelzbereich: a)  $v_L = 1000$  mm/min, b)  $v_L = 500$  mm/min ( $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 45$  W,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

Zusätzlich zeigten Experimente zum Einfluss der Vorheiztemperatur, dass erst Temperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  zur Kristallisation in der laserumgeschmolzenen Zone führten. Bei kleineren Temperaturen lagen glasartige Gefüge vor, die teilweise auch Risse und Poren aufwiesen, wie die Beispielaufnahmen der mit dem FEHA-Laser modifizierten Proben in **Bild 3.45** zeigen.



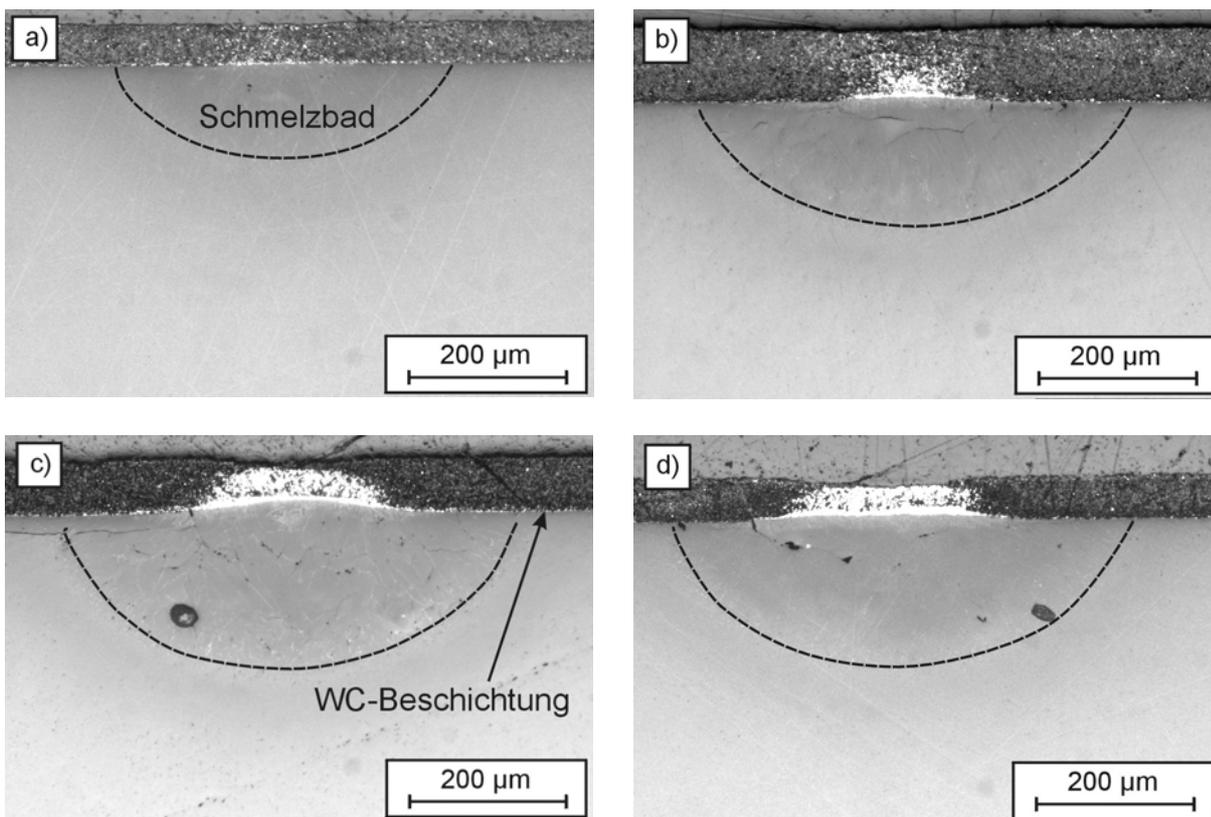
**Bild 3.45:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Querschliffen der WC/Cordierit-Spuren: Schmelzbadausbildung bei Vorheiztemperaturen von a)  $T_p = 1000^\circ\text{C}$  und b)  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  ( $P_L(\text{FEHA}) = 27,5$  W,  $v_L = 500$  mm/min).

Die mit WC vorbeschichteten Substrate wiesen bei der Lasermodifizierung ein anderes Verhalten auf als die mit TiC vorbeschichteten Proben. Die bei den TiC-beschichteten Proben beobachtete Absenkung der Vorbeschichtung in den Schmelzbereich der Spur hinein und die daraus resultierende gute Durchmischung der Cordieritmelze mit den Dispersoiden trat bei WC-vorbeschichteten Proben nicht auf (vgl. **Bild 3.46**). Die mit WC modifizierten Spuren waren stattdessen gekennzeichnet durch ein weit ausgedehntes Schmelzbad unterhalb der Vorbeschichtung. Innerhalb der Beschichtung selbst kam es zu einer **Verdichtung** der zuvor losen WC-Partikel, wie es aus den LM-Aufnahmen in **Bild 3.46** deutlich wird.



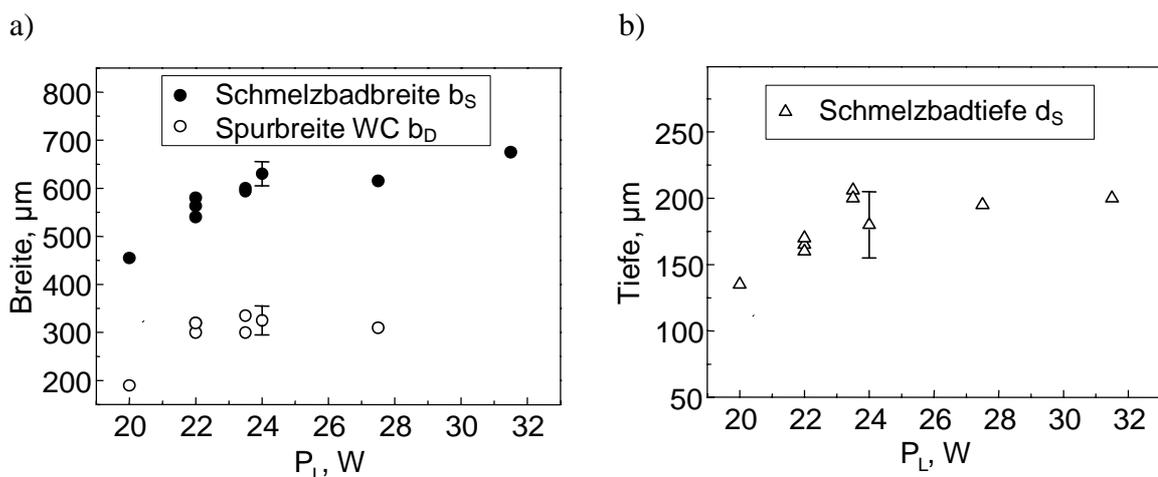
**Bild 3.46:** LM-Aufnahmen eines Spurquerschliffes: a) Hellfeld, b) Dunkelfeld;  
 ( $P_L(\text{FEHA}) = 23,5 \text{ W}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 500 \text{ mm/min}$ ,  $d_{\text{WC}} \sim 50 \mu\text{m}$ ).

Zur Ermittlung geeigneter Herstellungsparameter erfolgten Untersuchungen mit variiertem Laserleistung. **Bild 3.47** zeigt Spuren im Querschliff hergestellt mit  $v_L = 500 \text{ mm/min}$  und  $P_L(\text{FEHA})$  zwischen 20 und 30 W. Die Aufnahmen machen deutlich, dass eine Erhöhung der Laserleistung eine Vergrößerung des Schmelzbereiches zur Folge hatte. Auch die Größe des Bereichs innerhalb der Vorbeschichtung, in dem eine Kompaktierung der WC-Partikel stattfand und der in den Aufnahmen durch die helle Färbung hervor tritt, nahm zu.



**Bild 3.47:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen von Querschliffen der mit WC modifizierten Cordieritproben hergestellt bei verschiedenen Laserleistungen des FEHA-Lasers: a)  $P_L = 20 \text{ W}$ , b)  $P_L = 22 \text{ W}$ , c)  $P_L = 23,5 \text{ W}$ , d)  $P_L = 27,5 \text{ W}$ ; ( $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 500 \text{ mm/min}$ ).

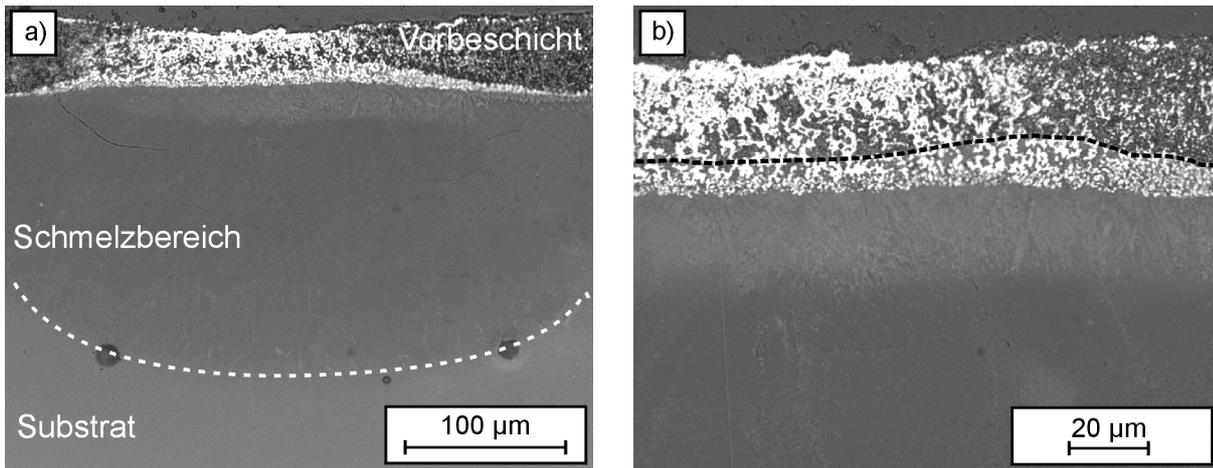
In **Bild 3.48** ist der Zusammenhang zwischen Laserleistung und Breite ( $b_S$ ) bzw. Tiefe ( $d_S$ ) des Schmelzbereiches graphisch dargestellt. **Bild 3.48a** enthält zusätzlich die Breite des verdichteten Spurbereichs ( $\equiv$  Dispergierbereich  $b_D$ ), die direkt am Übergang zum Substrat gemessen wurde. Diese Größe ist allerdings mit einem großen Messfehler behaftet, da die Abgrenzung zur unveränderten Vorbeschichtung nicht immer eindeutig zu identifizieren war. Den Grafiken ist zu entnehmen, dass mit Leistungen zwischen 20 und 30 W und einer Laservorschubgeschwindigkeit von  $v_L = 500$  mm/min Schmelzbadbreiten zwischen 450 und 650  $\mu\text{m}$  erreicht werden konnten, was tatsächlichen WC-Spurbreiten von 250-300  $\mu\text{m}$  entsprach.



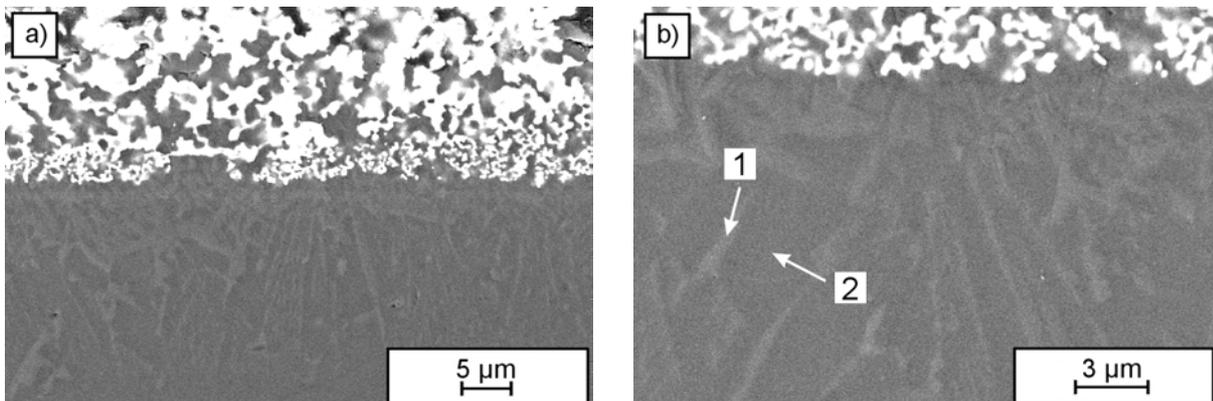
**Bild 3.48:** Breite (a) und Tiefe (b) von WC-Spuren in Cordierit in Abhängigkeit von der Leistung des FEHA-Lasers ( $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 500$  mm/min).

Zur genaueren Charakterisierung der Gefügeausbildung wurden von den modifizierten Spurbereichen LM- und REM-Aufnahmen höherer Vergrößerung aufgenommen. **Bild 3.49** zeigt zwei Hellfeldaufnahmen einer Spur mit typischem Aufbau. In **Bild 3.49a** sind die unterschiedlichen Bereiche der Probe, die Vorbeschichtung, der Schmelzbereich und das unbehandelte Substrat gekennzeichnet. In der Vergrößerung (vgl. **Bild 3.49b**) zeigt eine Markierung an, bis in welche Höhe Cordieritschmelze zwischen den WC-Partikeln der Vorbeschichtung vorzufinden war. Unterhalb dieser Zone traten im Schmelzbereich feine Kristallite auf, die durch die vorhandene Korngrenzenphase identifiziert werden konnten.

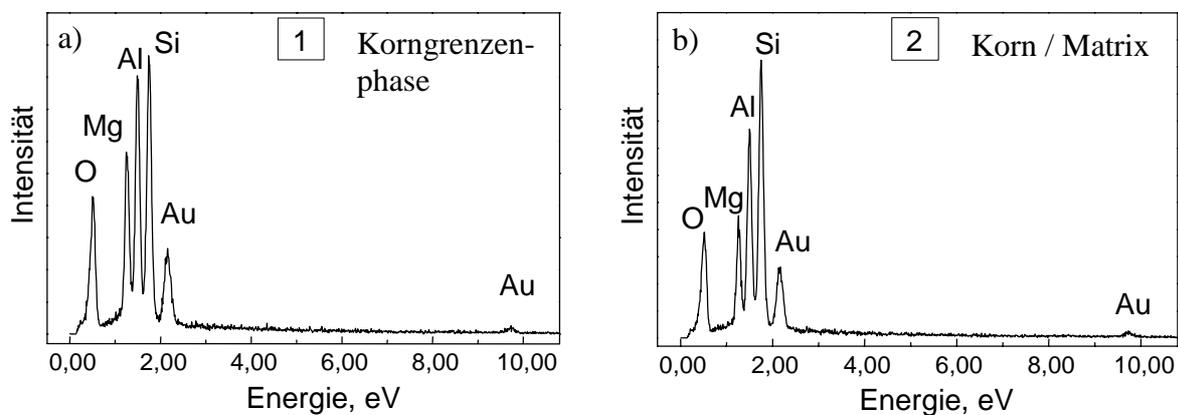
In **Bild 3.50a** ist eine REM-Aufnahme vom Übergangsbereich zwischen Beschichtung und Cordieritsubstrat zu sehen und in der Vergrößerung in **Bild 3.50b** wird insbesondere die Korngrenzenphase sichtbar. Mit Hilfe von EDX-Analysen wurde die Zusammensetzung der Korngrenzenphase (1) sowie die eines von ihr eingeschlossenen Kornes (2) bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Bild 3.51** dargestellt. Während die Analyse des Kornes (2) (vgl. **Bild 3.51b**) eine Zusammensetzung ergab, die einen gegenüber dem Cordieritsubstrat leicht reduzierten Al-Anteil aufwies, war die Korngrenzenphase selbst (vgl. **Bild 3.51a**) gekennzeichnet durch einen deutlich erhöhten Mg-Anteil. Das nachgewiesene Gold ist auf das Besputtern der REM-Proben zurückzuführen.



**Bild 3.49:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen eines Querschliffs der mit WC modifizierten Cordierit-Keramik: a) Übersichtsaufnahme mit Kennzeichnung unterschiedlicher Bereiche, b) Vergrößerung des Übergangsbereiches Substrat-Vorbeschichtung ( $P_L(\text{FEHA}) = 31,5 \text{ W}$ ,  $T_p = 1250^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ).

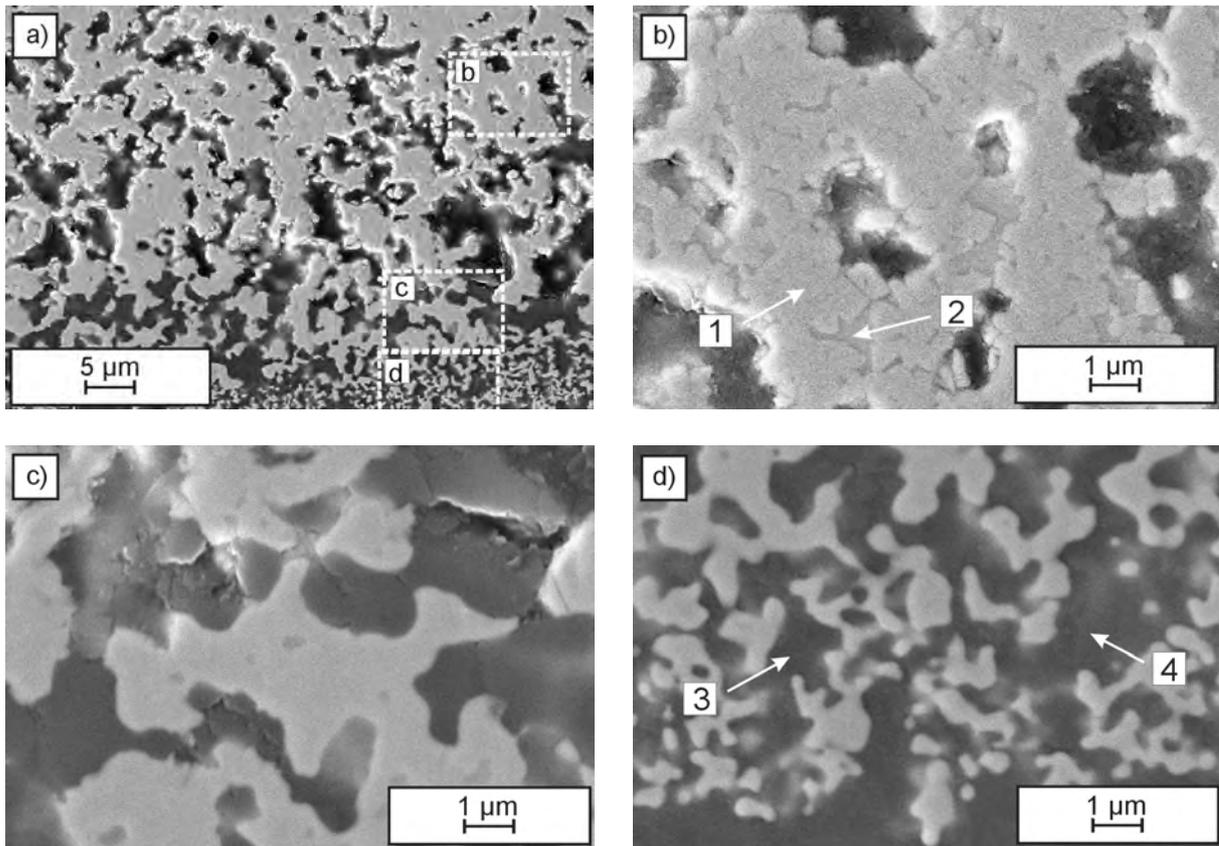


**Bild 3.50:** REM-Gefügeaufnahmen vom Übergangsbereich WC-Vorbeschichtung-Substrat: a) Übersicht, b) Vergrößerung ( $P_L(\text{FEHA}) = 31,5 \text{ W}$ ,  $T_p = 1250^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ).



**Bild 3.51:** EDX-Analysen der in **Bild 3.50** gekennzeichneten Gefügebestandteile der WC/Cordieritprobe.

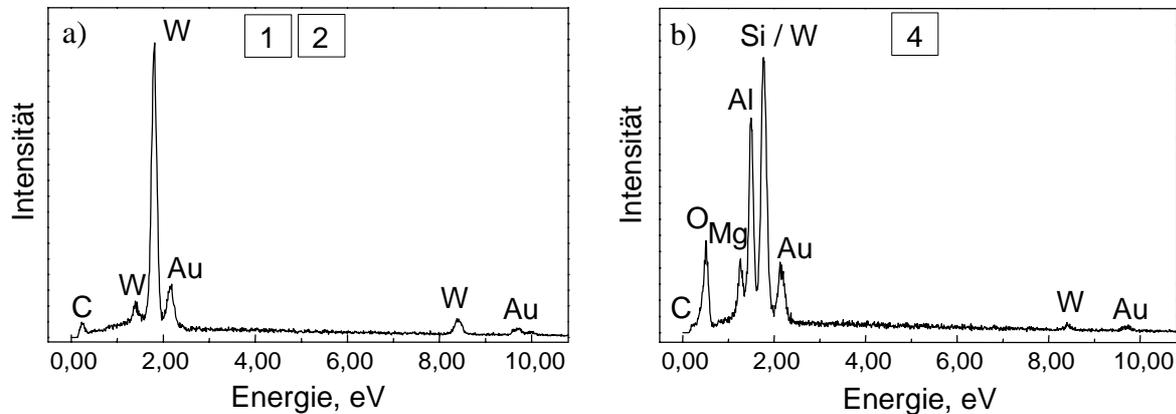
Nähere Untersuchungen erfolgten an dem durch den Laserstrahl veränderten Bereich innerhalb der Vorbeschichtung. **Bild 3.52a** zeigt einen Ausschnitt aus diesem Spurbereich, der in verschiedene Zonen aufgeteilt werden konnte. Im oberen Teil der Beschichtung (b) bewirkte die eingestrahlte Laserenergie eine starke Verbindung zwischen den WC-Partikeln, wie sie in **Bild 3.52b** sichtbar wird. Sowohl die mit (1) gekennzeichneten WC-Partikel als auch die mit (2) gekennzeichnete Phase zwischen den einzelnen Partikeln wiesen eine Zusammensetzung aus Wolfram und Kohlenstoff auf. Dies wurde anhand von EDX-Analysen ermittelt und ist aus dem zugehörigen EDX-Diffraktogramm in **Bild 3.53a** abzulesen.



**Bild 3.52:** REM-Gefügeaufnahmen der laserbehandelten Beschichtung aus WC: a) Übersicht b)-d) Vergrößerungen (Bezeichnungen siehe Text).

Durch die großflächig verdichteten Bereiche entstanden gleichzeitig poröse Bereiche, die auch bis in eine größere Tiefe der Beschichtung hineinreichten. Im mittleren Spurbereich (c) konnten ebenso Zusammenschlüsse einzelner Partikel beobachtet werden. Die Verdichtung war aber auf kleinere Flächen beschränkt, was in **Bild 3.52c** deutlich wird. Außerdem sind innerhalb dieser Flächen keine einzelnen WC-Partikel zu identifizieren, welche in **Bild 3.52b** noch sichtbar sind. Auch in der Zone kurz vor dem Übergang zum Substrat (d) kam es zur Ausbildung von feinen Verbindungen zwischen einzelnen WC-Partikeln (**Bild 3.52d**). Mit Hilfe von EDX-Analysen wurde zwischen den Partikeln (Pkt. (3) und (4) in **Bild 3.52d**) neben Kohlenstoff und Wolfram auch Aluminium, Magnesium und Silizium nachgewiesen (**Bild 3.53b**), was auf die Existenz von Cordierit hinwies. Die tatsächliche Bestimmung der

Zusammensetzung der Phase in den Partikelzwischenräumen erwies sich aber als schwierig, da im Röntgenspektrum die  $K_{\alpha 1}$ -Linie des Siliziums (1,74 eV) nahe bei der  $M_{\alpha 1,2}$ -Linie des Wolframs (1,77 eV) liegt und damit beide zu dem Peak im EDX-Spektrum beitragen.



**Bild 3.53:** EDX-Analysen der in **Bild 3.52** gekennzeichneten Gefügebestandteile in WC/Cordierit.

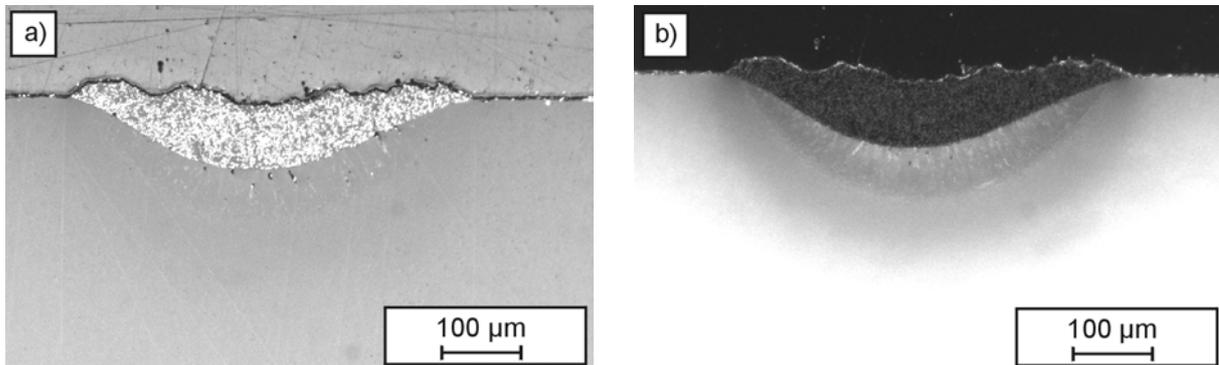
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die mit WC dispergierten Spuren sowohl im Aufbau als auch im Gefüge stark von den mit TiC dispergierten Spuren unterscheiden. Der Dispergierbereich, d.h. der Aufmischungsbereich zwischen Partikeln und Cordieritschmelze, der bei TiC-Spuren typischerweise in der Größenordnung der Vorbeschichtungshöhe lag, war bei WC-Spuren auf einen sehr schmalen Übergangsbereich zwischen Substrat und Vorbeschichtung beschränkt.

### 3.3.5 Laserdispergierte Wolfram-Spuren nach dem zweistufigen Verfahren

Die Untersuchungen erfolgten mit dem Ziel leitfähige Spuren aus metallischem Wolfram in die Cordierit-Keramik einzubringen. Dabei sollten die günstigen Eigenschaften von Wolfram wie der hohe Schmelzpunkt und der geringe spezifische elektrische Widerstand ausgenutzt werden. Außerdem besitzt Wolfram eine im Vergleich zu anderen Metallen kleine Wärmeausdehnung ( $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ), so dass eine geringere thermische Fehlanpassung gegenüber der Cordierit-Keramik zu erwarten war. Die Experimente wurden schwerpunktmäßig mit dem FEHA-Laser durchgeführt, wobei sowohl der Facettenspiegel  $f_{\text{linie}}$  als auch die Spiegel mit Punktfokus zum Einsatz kamen. Teilweise werden Ergebnisse präsentiert, die unabhängig von der Spiegelwahl sind. In diesen Fällen wurden die Beispiele ausgewählt, die den jeweiligen Sachverhalt am besten darstellen.

**Bild 3.54** zeigt eine lichtmikroskopische Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahme eines Querschliffes einer mit Wolfram dispergierten Spur, die unter Einsatz des Facettenspiegels hergestellt wurde und typische Merkmale aufweist. Die Spur war gekennzeichnet durch eine sehr gleichmäßige Verteilung der W-Partikel im Dispergierbereich (vgl. **Bild 3.54a**). In der Dunkelfeld-Aufnahme in **Bild 3.54b** ist auch der ohne W-Partikel erstarrte Schmelzbereich sichtbar. Der Dispergierbereich selbst war fast vollständig in das Substrat eingebettet. Es trat

praktisch keine Aufwölbung auf, so dass die Spuroberfläche und die Substratoberfläche nahezu eine Ebene bildeten. Die bei einer Vorheiztemperatur von  $T_P = 1350^\circ\text{C}$  hergestellte Spur wies keine Risse im Substrat auf.

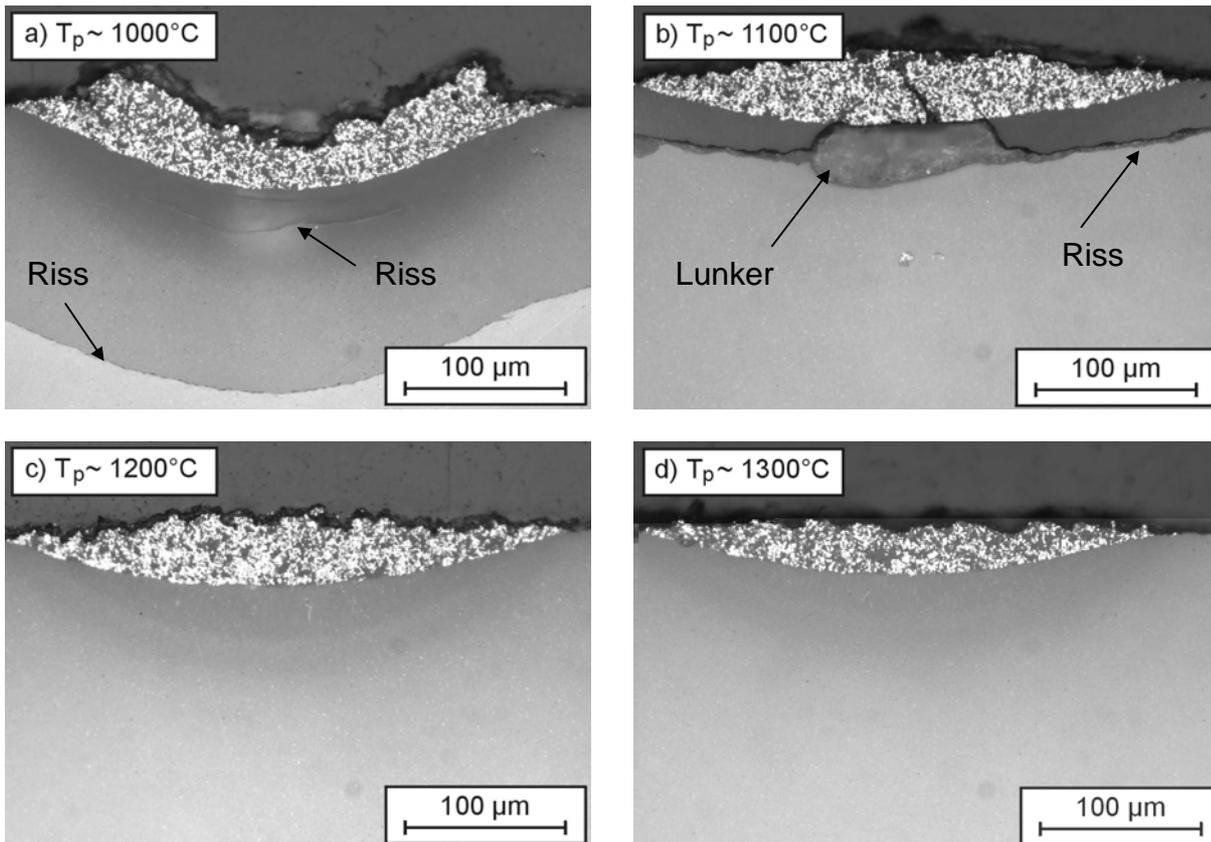


**Bild 3.54:** LM-Aufnahmen eines Querschliffes einer W-Spur in Cordierit: a) Hell- und b) Dunkelfeld; ( $f_{\text{Linie}}, P_L(\text{FEHA}) = 20 \text{ W}, v_L = 1000 \text{ mm/min}, T_P = 1350^\circ\text{C}$ ).

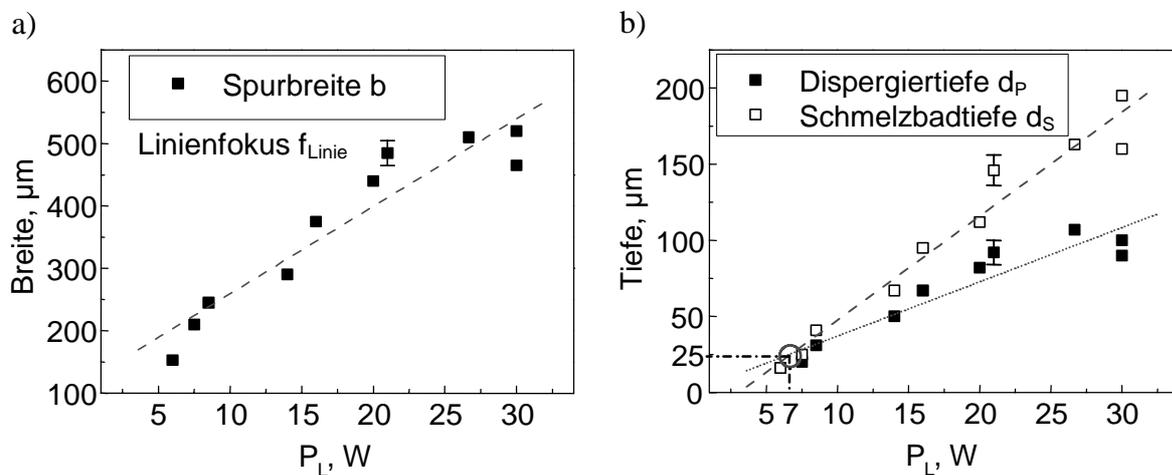
Untersuchungen zum Einfluss der Vorheiztemperatur ergaben, dass auch bei der Verwendung von Wolfram als Dispergent nur eine begrenzte Reduzierung der Vorheiztemperatur  $T_P$  erfolgen konnte. Für Temperaturen unterhalb  $1200^\circ\text{C}$  stieg die Wahrscheinlichkeit für eine Risschädigung stark an. **Bild 3.55** zeigt vier Aufnahmen von Spuren, die bei unterschiedlichen Vorheiztemperaturen hergestellt wurden.

Die bei  $1000^\circ\text{C}$  bzw.  $1100^\circ\text{C}$  erzeugten Spuren waren gekennzeichnet durch Rissbildung unterhalb des modifizierten Bereiches im Substrat. Dagegen zeigten die bei  $1200^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$  lasermodifizierten Substrate keine derartigen Risse. Auch eventuelle Rissansätze am Spurrand konnten nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die weiteren Experimente Vorheiztemperaturen größer  $1250^\circ\text{C}$  gewählt. Die Standardvorschubgeschwindigkeit betrug  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ . In **Bild 3.56** sind, für den Fall des Linienfokus  $f_{\text{linie}}$ , Spurbreite und -tiefe in Abhängigkeit von der Laserleistung graphisch dargestellt. In **Bild 3.56b** wird unterschieden zwischen der Tiefe des Dispergierbereiches  $d_p$  und der Tiefe des Schmelzbereiches  $d_s$  (vgl. Kap. 2.3.2, **Bild 2.11**). Mit Erhöhung der Laserleistung kam es zu einer deutlichen Vergrößerung des modifizierten Bereichs. Der Anstieg aller drei Größen  $b$ ,  $d_p$  und  $d_s$  konnte zur besseren Erfassung durch Geraden angenähert werden. Die Qualität der linearen Anpassung war für den Zusammenhang zwischen Spurbreite und Laserleistung am schlechtesten (Korrelationsfaktor  $r_{\text{Korr.}} \sim 0,94$ ) und für den Zusammenhang zwischen Schmelzbadtiefe und Laserleistung am besten ( $r_{\text{Korr.}} \sim 0,98$ ). Aus den Daten konnte die Grenzleistung für die Modifizierung mit dem Linienfokus abgelesen werden. Bei einer Laserleistung von ca.  $7 \text{ W}$  entsprach die Schmelzbadtiefe der Dispergiertiefe und lag bei nur  $25 \mu\text{m}$ . Eine weitere Reduzierung der Leistung führte dazu, dass nur noch eine sehr dünne Wolframschicht in das Substrat eingebracht werden konnte, deren Eigenschaften nicht mehr vollständig reproduzierbar waren.



**Bild 3.55:** LM-Aufnahmen von W-Spuren in Cordierit im Querschliff: Einfluss Vorheiztemperatur: a)  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , b)  $T_p = 1100^\circ\text{C}$ , c)  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  und d)  $T_p = 1300^\circ\text{C}$  ( $f_{100}$ ,  $P_L = 8,5\text{ W}$ ,  $v_L = 1000\text{ mm/min}$ ).



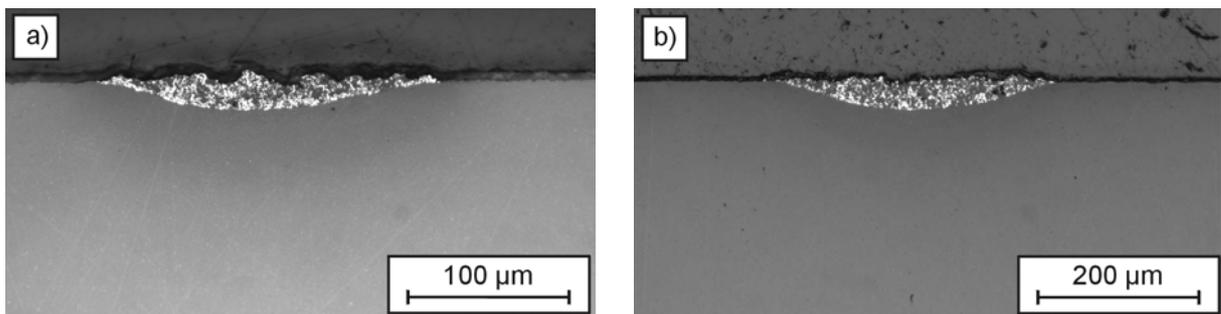
**Bild 3.56:** Breite a) und Tiefe b) der W-Spuren in Cordierit in Abhängigkeit von der Laserleistung bei Verwendung des Spiegels mit Linienfokus  $f_{\text{Linie}}$  ( $v_L = 1000\text{ mm/min}$ ,  $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

Zusätzlich zum Linienfokus wurde für Experimente zur Charakterisierung der Leistungsabhängigkeit der Spiegel mit Punktfokus mit der Brennweite von 100 mm ( $f_{100}$ ) eingesetzt.

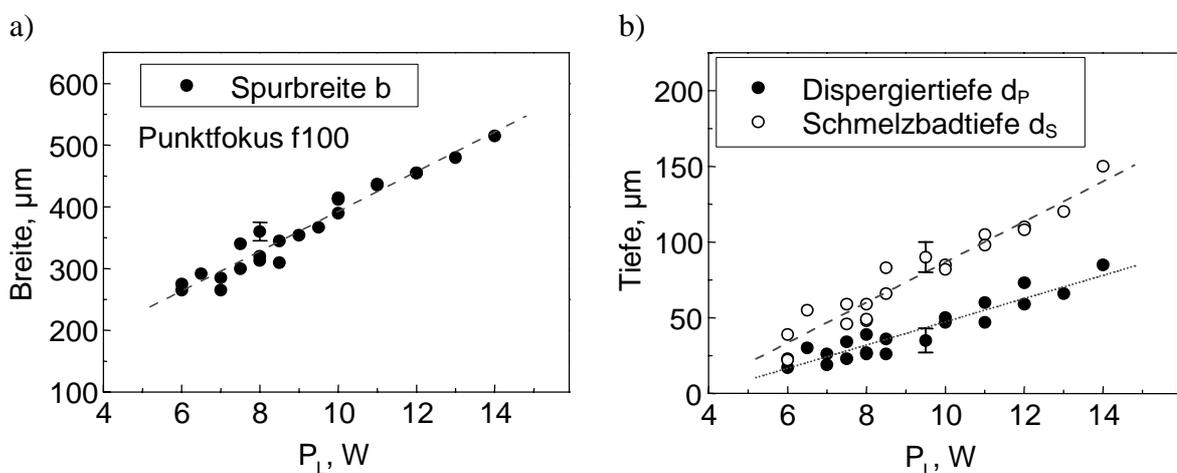
**Bild 3.57** zeigt Spuren lasermodifiziert mit dem Linienfokus (**Bild 3.57a**) und mit dem

Punktfokus (**Bild 3.57b**). Die Laserleistung betrug in beiden Fällen  $P_L = 7,5$  W und die Vorschubgeschwindigkeit lag bei  $v_L = 1000$  mm/min. Die mit dem Punktfokus hergestellte Spur besaß ein größeres Dispergiervolumen und wies gleichzeitig eine gleichmäßigere und ebenere Oberfläche auf.

In **Bild 3.58** ist der Zusammenhang zwischen Spurbreite bzw. -tiefe und Laserleistung für den Punktfokus f100 aufgetragen. Es zeigten sich ebenso wie für den Linienfokussierspiegel nahezu lineare Abhängigkeiten ( $0,94 < r_{\text{Korr.}} < 0,97$ ). Der Anstieg der Spurgröße war stärker ausgeprägt als bei den Spuren, die mit dem Linienfokussierspiegel hergestellt wurden. Für die Herstellung einer Spur mit einer Breite von ca. 500  $\mu\text{m}$  waren unter Einsatz des Linienfokus  $\sim 30$  W nötig, während mit dem Punktfokus  $\sim 14$  W genügten.

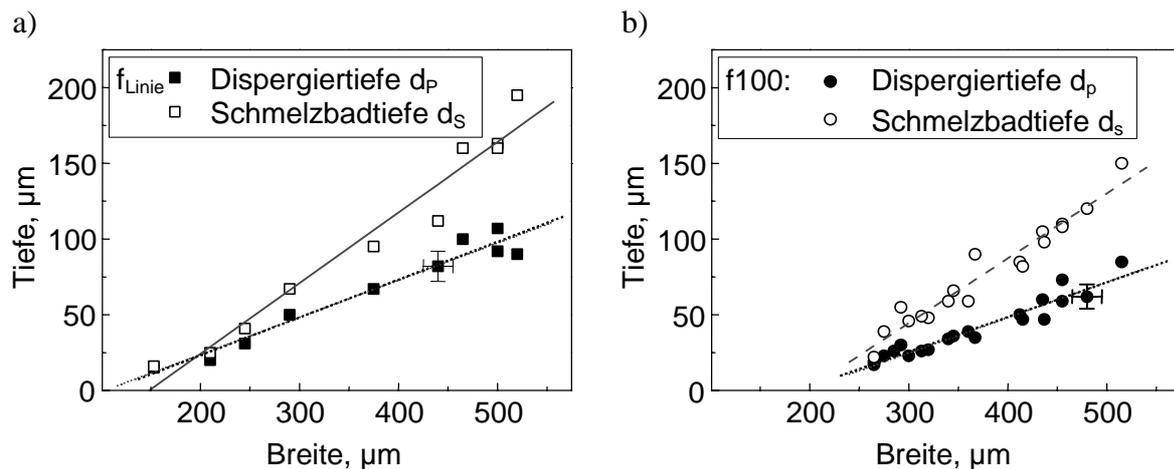


**Bild 3.57:** LM-Aufnahmen von Querschliffen: Einfluss der Fokussierung: a) Linienfokus  $f_{\text{Linie}}$  und b) Punktfokus f100; ( $P_L = 7,5$  W,  $v_L = 1000$  mm/min,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).



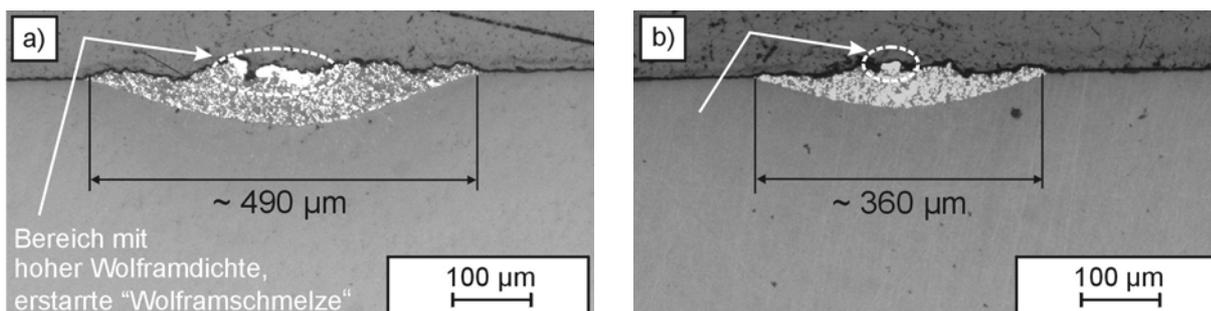
**Bild 3.58:** Breite a) und Tiefe b) der W-Spuren in Cordierit in Abhängigkeit von der Leistung des FEHA-Lasers bei Verwendung des Spiegels mit kreisförmigem Fokus f100, ( $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000$  mm/min,  $d_w \sim 50$   $\mu\text{m}$ ).

In **Bild 3.59** ist der Zusammenhang zwischen Spurbreite und -tiefe für beide Fokussierungsarten aufgetragen. Der Anstieg der Spurtiefe mit der Spurbreite war vergleichbar.



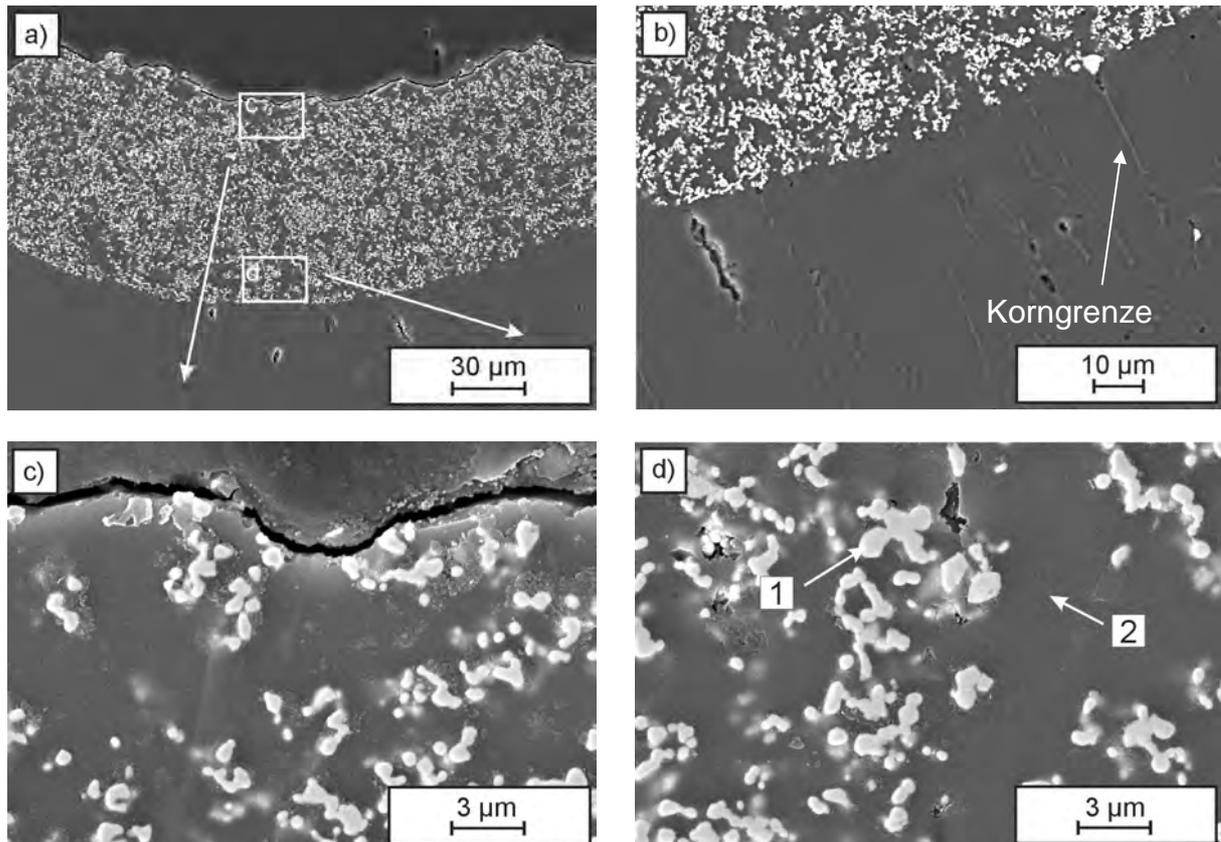
**Bild 3.59:** Tiefe der W-Spuren in Cordierit in Abhängigkeit von der Spurbreite:  
 a) Linienfokus  $f_{\text{Linie}}$ , b) Punktfokus  $f_{100}$ ;  
 ( $6 \text{ W} \leq P_L \leq 14 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ,  $d_w \sim 50 \mu\text{m}$ ).

Durch den Einsatz des Punktfokus und den damit verbundenen hohen Leistungsdichten war die Herstellung von Leitpfaden aus Wolfram auch mit Vorschubgeschwindigkeiten  $v_L > 1000 \text{ mm/min}$  möglich. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde bis auf  $2000 \text{ mm/min}$  erhöht. Der Einfluss dieser Erhöhung auf die entstehende Spur ist in **Bild 3.60** zu sehen. Während die bei  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$  hergestellte Spur eine Spurbreite von  $490 \mu\text{m}$  besaß (**Bild 3.60a**), reduzierte sich diese bei  $v_L = 2000 \text{ mm/min}$  auf  $360 \mu\text{m}$  (**Bild 3.60b**); ( $v_L = 1500 \text{ mm/min}$ :  $b \sim 390 \mu\text{m}$ ). Die Spuren in **Bild 3.60** wurden mit einer Laserleistung von  $13,5 \text{ W}$  hergestellt. Durch diesen relativ hohen Energieeintrag entstand an der Spuroberfläche lokal eine so starke Erwärmung, dass es zusätzlich zum Aufschmelzen des Substrats auch zu einem Anschmelzen von W-Partikeln kam. Dies wird in **Bild 3.60** an der stark hellen Färbung der gekennzeichneten stark kompaktierten Bereiche deutlich.



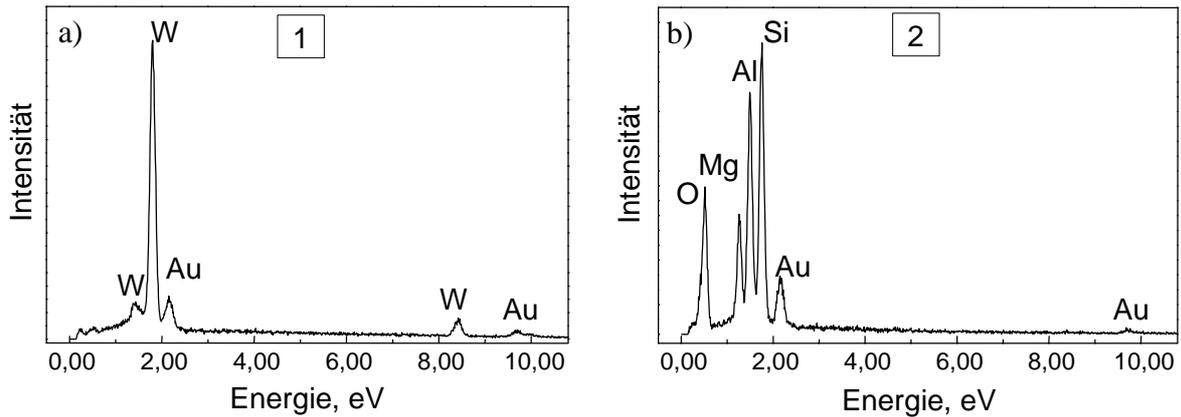
**Bild 3.60:** LM-Aufnahmen von Querschliffen: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit:  
 a)  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$  und b)  $v_L = 2000 \text{ mm/min}$ ; ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 13,5 \text{ W}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

Die Untersuchungen des Gefüges der mit Wolfram modifizierten Cordierit-Keramik erfolgten mittels REM und EDX-Analysen. **Bild 3.61** zeigt Aufnahmen verschiedener Vergrößerungen aus einer typischen W-Spur. Innerhalb der gesamten Spur lagen die W-Dispersoide fein verteilt vor.



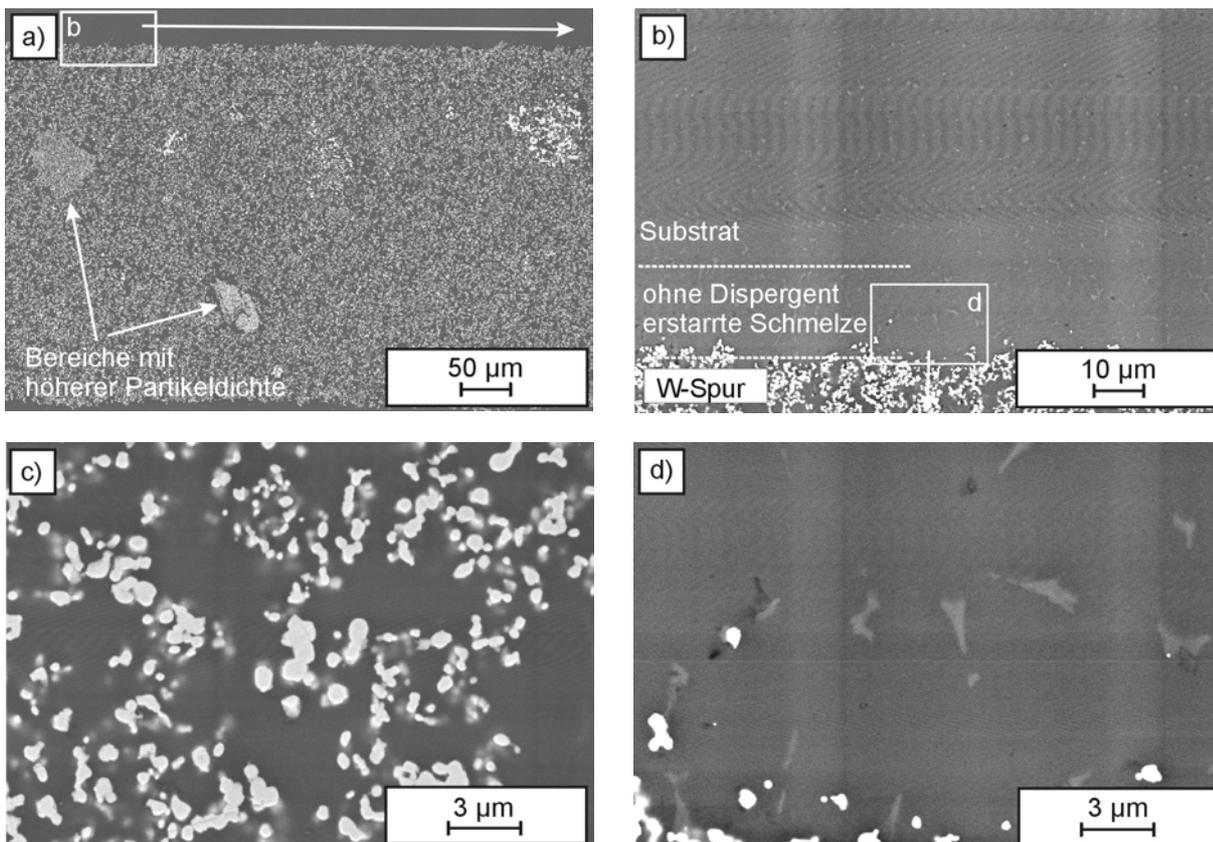
**Bild 3.61:** Gefügeaufnahmen einer W-Spur in Cordierit (Querschliff):  
 a) Ausschnitt aus der Spurmittle, b) Spurrand mit Übergang zum Schmelzbad und zum Substrat (in NaOH geätzte Probe), Vergrößerung aus dem c) oberen und d) unteren Spurbereich ( $f_{\text{Linie}}$ ,  $P_L = 20 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

In den Querschliffen der Spuren waren keine Risse sichtbar. Vereinzelt lagen kleine Poren vor, wie z.B. an den Korngrenzen im erstarrten Schmelzbadbereich unterhalb der eigentlichen W-Spur (vgl. **Bild 3.61b**). Auch die Matrix in **Bild 3.61d** wies poröse Bereiche auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Herausbrechen einzelner W-Dispersoide durch den Schleif- und Poliervorgang. Insgesamt lag eine sehr gute Einbettung der teilweise miteinander verbundenen Partikel in der Matrix vor. Es traten keine Spalte zwischen W-Dispersoide und keramischer Matrix auf. Auch unterschied sich das Gefüge im oberen Spurbereich nicht erheblich von dem im unteren Spurbereich. Mit Hilfe der EDX-Analyse (vgl. **Bild 3.62**) wurden die hellen Partikel (Pkt. 1 in **Bild 3.61d**) als Wolfram identifiziert. Die Matrix (Pkt. 2) wies eine Zusammensetzung auf, die der des Cordieritsubstrates entsprach. Durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung bei der EDX-Analyse konnte in Punkt 2 auch Wolfram nachgewiesen werden, was auf ein in größerer Tiefe vorhandenes W-Partikel schließen ließ. Im Gegensatz zu den mit TiC dispergierten Spuren wurden in dem homogenen Dispergierbereich keine weiteren Gefügebestandteile, wie z.B. Korngrenzen identifiziert. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass keine Zersetzung der W-Partikel stattfand, sondern diese praktisch unverändert in die keramische Matrix eingebunden wurden.



**Bild 3.62:** EDX-Analysen der in **Bild 3.61d** gekennzeichneten Gefügebestandteile in W/Cordierit.

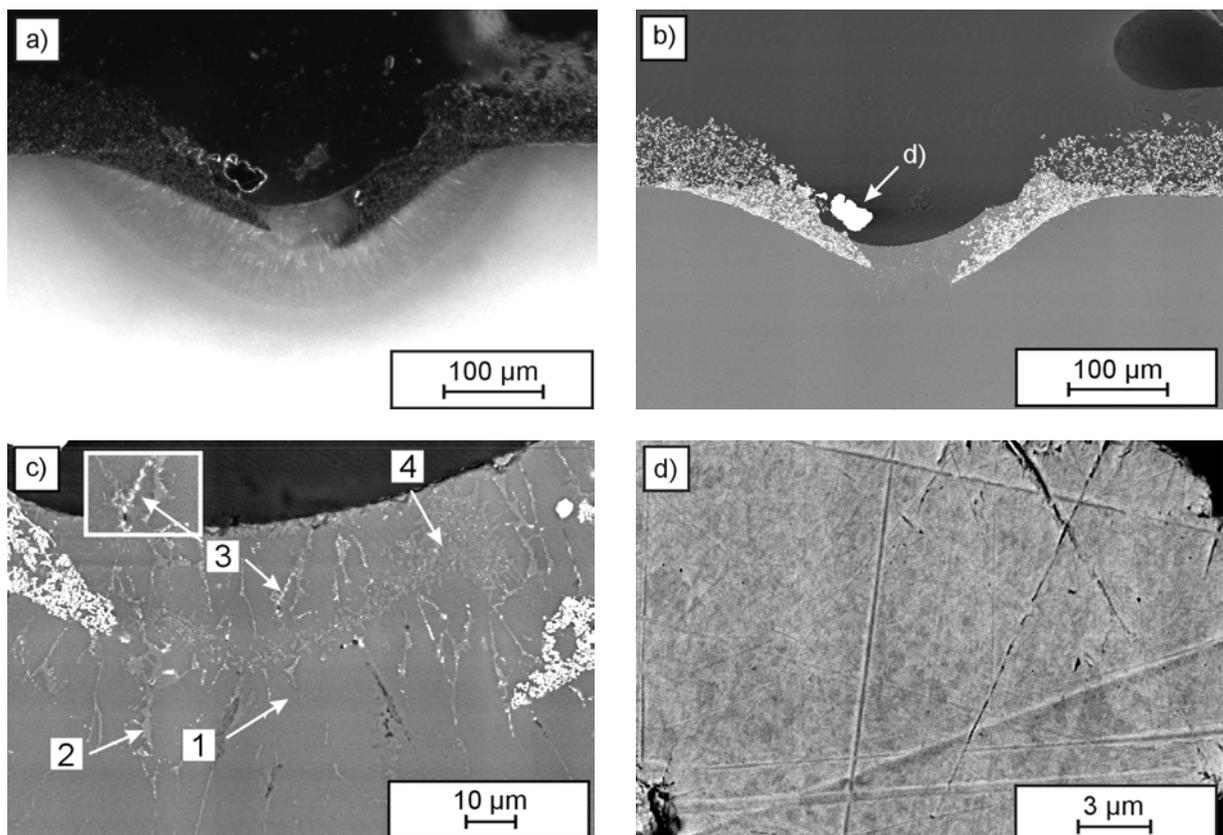
**Bild 3.63** zeigt REM-Aufnahmen einer typischen W-Spur im Oberflächenanschliff. In der Übersichtsaufnahme in **Bild 3.63a** ist wiederum eine feine Partikelverteilung zu erkennen. Wie aus **Bild 3.63c** zu entnehmen, entsprach die Partikeldichte in der Oberfläche in etwa der aus den Querschliffen. Gleichzeitig ließen sich aber vereinzelt lokale Bereiche identifizieren, in denen die Partikel dichter gepackt waren (vgl. **Bild 3.63a**).



**Bild 3.63:** Gefügeaufnahmen einer mit W Spur in Cordierit (Aufschliff): a) Übersichtsaufnahme, b) Spurrand mit Übergang zum erstarrten Schmelzbad ohne W-Partikel und zum Substrat, Vergrößerungen aus c) der Spurmitte und d) dem Spurrand; ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 30 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ).

Die Aufnahme vom Spurrand in **Bild 3.63b** und deren Vergrößerung in **Bild 3.63d** zeigt den Teil des erstarrten Schmelzbades, in dem keine Aufmischung mit den W-Partikeln stattfand. Anhand der Korngrenzenphase ließen sich hier Kristallite identifizieren.

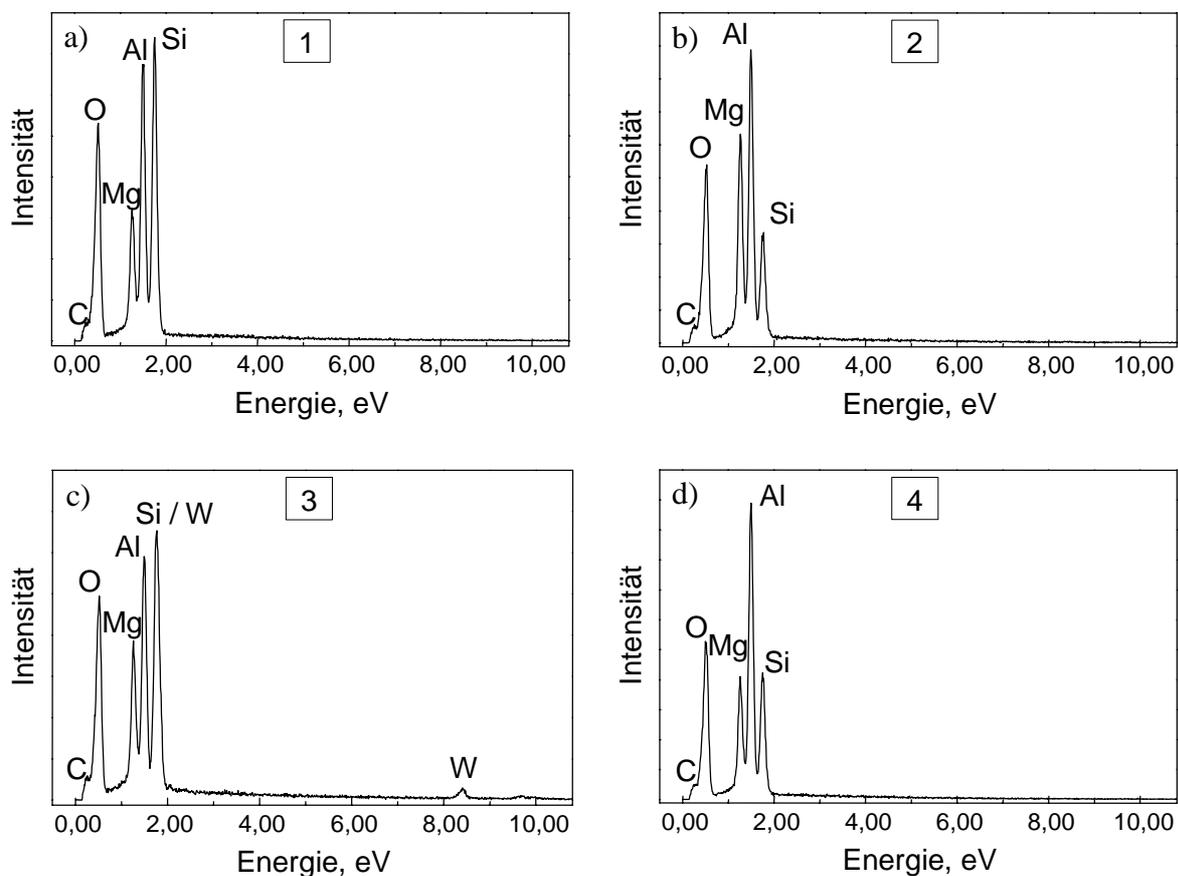
Wie schon in **Bild 3.60** deutlich wurde, wiesen bei höheren Leistungen hergestellte Spuren häufig Agglomerate von W-Partikeln auf, die auf deren Sintern oder Schmelzen hindeuteten. Außerdem führte der hohe Energieeintrag teilweise zu einem "Auseinanderreißen" der laserdispergierten Schicht, so dass die Spur in der Mitte unterbrochen wurde. Dieses Phänomen ist in den Aufnahmen in **Bild 3.64** dargestellt. Während in der lichtmikroskopischen Dunkelfeld-Aufnahme (**Bild 3.64a**) das ausgebildete Schmelzbad sehr gut sichtbar ist, ist in **Bild 3.64b** insbesondere der geteilte Dispergierbereich zu betrachten. Zusätzlich ist rechts und links neben der Spur die mit eingebettete unbehandelte W-Vorbeschichtung sichtbar. Es handelt sich um eine lose Pulverschüttung, deren Freiräume infolge der Schliiffpräparation mit Einbettmittel aufgefüllt waren. In **Bild 3.64b** tritt ein großer W-Partikel durch seine helle Färbung hervor. Eine Vergrößerung dieses Gefügebestandteils ist in **Bild 3.64d** zu sehen. Es konnte keine eindeutige Identifizierung einzelner W-Partikel erfolgen, stattdessen lag ein kompakter, durch Schmelzvorgänge entstandener "Wolframklumpen" vor.



**Bild 3.64:** Gefügeaufnahmen einer W-Spur in Cordierit: a) LM-Aufnahme (Dunkelfeld), b) REM-Aufnahme, Vergrößerungen von c) Spurmitte und d) großem Wolframpartikel; ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 15 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ).

In der Spurmitte, d.h. im erstarrten Schmelzbad der geteilten Spur wurden unterschiedliche Gefügebestandteile registriert, die in **Bild 3.64c** gekennzeichnet sind. So waren z.B. in dem

mit (3) gekennzeichneten Gefügebestandteil sehr feine helle Punkte sichtbar, die auf Wolfram hindeuten (vgl. auch Ausschnittsvergrößerung). Ebenso trat im Bereich (4) eine Art netzförmig verteilte Phase auf. Zur Charakterisierung der gekennzeichneten Gefügebestandteile wurden EDX-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in **Bild 3.65** zusammengefasst sind. Der mit 1 gekennzeichnete Gefügebestandteil war von Korngrenzenphase umgeben und zeigte eine zum Substrat vergleichbare Zusammensetzung. Ein Anteil an Wolfram konnte nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde davon ausgegangen, dass es sich um ein im Schmelzbad erstarrtes Korn auf Cordieritbasis handelte. Die feinverteilte Phase in Punkt 2 war gekennzeichnet durch einen im Vergleich zum Substrat reduzierten Si-Anteil und insbesondere einen stark erhöhten Mg-Anteil. Sie zeigte damit eine Zusammensetzung, wie sie typisch für die Korngrenzenphase im Schmelzbad war (vgl. **Bild 3.40c, d** und **Bild 3.51a**).

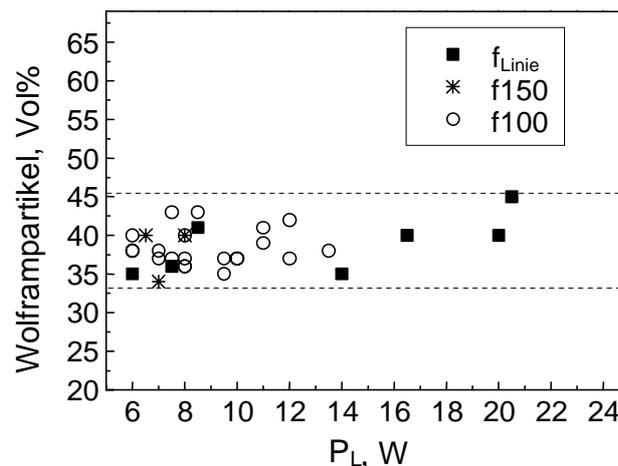


**Bild 3.65:** EDX-Analysen der in **Bild 3.64c** gekennzeichneten Gefügebestandteile in W/Cordierit.

Der im oberen Teil der Spur mit (3) gekennzeichnete Gefügebestandteil in **Bild 3.64c** war neben den Cordieritbestandteilen gekennzeichnet durch ein Vorkommen an Wolfram. (Bem.: siehe S.74; K-Linie(Silizium) ~ M-Linie(Wolfram)). Der mit 4 gekennzeichnete Bereich war bestimmt durch einen hohen Anteil an Aluminium. Im Punkt (4), der sich oberhalb der eingesunkenen und “auseinandergerissenen“ Vorbeschichtung befand, konnte im Gegensatz zu Punkt (3) kein Wolfram nachgewiesen werden. Der Dispergierbereich rechts und links der

Spurmitte entsprach in seinem Aufbau dem zuvor betrachteten Dispergierbereich in **Bild 3.62** und war gekennzeichnet durch eine homogene Verteilung von W-Dispersoiden in der Cordieritmatrix. Nur im unteren Teil am Übergang zum Schmelzbereich lagen die W-Partikel etwas stärker verdichtet vor.

Untersuchungen zur Bestimmung des Anteils der W-Dispersoiden in der keramischen Matrix ergaben für eine Vorbeschichtung vom 50  $\mu\text{m}$  einen Anteil zwischen 33 und 45 %. Wie aus der Grafik in **Bild 3.66** sichtbar wird, ließ sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Laserleistung und eingebrachtem Volumenanteil feststellen. Ebenso trat auch keine signifikante Abhängigkeit von der Fokussierungsart auf. An dieser Stelle ist jedoch darauf hinzuweisen, dass einzelne Messwerte zum Phasenanteil des Wolframs mit Fehlern bis zu 10% behaftet sind. Die Phasenanalysen wurden an LM-Aufnahmen durchgeführt, die die gesamte Spur zeigten. Durch die Definition eines Rahmens wurde ein möglichst großer Spurausschnitt betrachtet. Da die W-Partikel in den LM-Aufnahmen meist stark überstrahlt waren, erfolgte eine manuelle Festlegung der Grenzwerte für die Phasen. Trotzdem ist davon auszugehen, dass der Anteil an Wolfram insgesamt leicht überschätzt wurde. Stichprobenuntersuchungen an entsprechenden REM-Aufnahmen ergaben Wolframanteile von ca. 30 %.

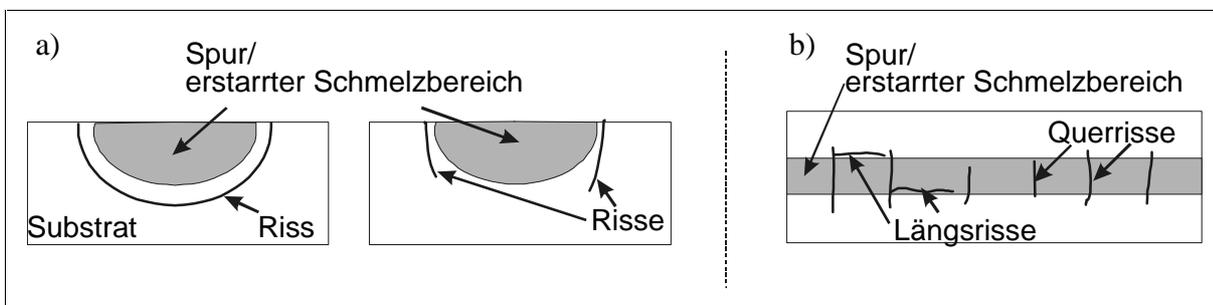


**Bild 3.66:** Anteil der W-Dispersoide in der Cordieritmatrix in Abhängigkeit von der Laserleistung für unterschiedliche Fokussierspiegel ( $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass mit dem Zusatzstoff Wolfram Spuren mit einer homogenen Verteilung der Dispersoiden hergestellt werden konnten. Optimierte Herstellungsparameter ( $f_{100}$ :  $P_L < 15 \text{ W}$ ,  $v_L \geq 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_p > 1250^\circ\text{C}$ ) führten zu porenfreien Gefügen, in denen die Rissschädigung weitgehend unterdrückt wurde. Im Gegensatz zu den mit TiC und WC modifizierten Spuren zeigten die mit Wolfram dispergierten Spuren eine sehr gute Anbindung an das Substrat.

### 3.4 Lasermodifizierte Cordierit-Keramik: Risse

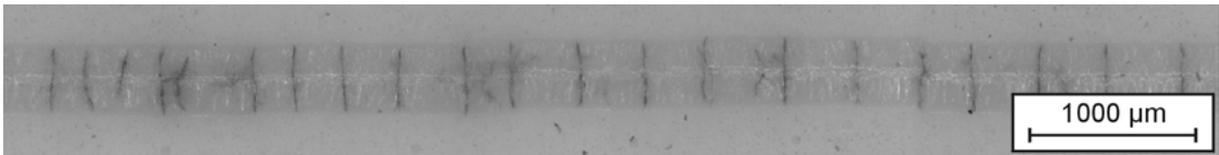
Neben der Gefügecharakterisierung erfolgte auch eine Untersuchung der Rissbildung in der lasermodifizierten Cordierit-Keramik. Risse beeinflussen die Spureigenschaften, insbesondere die Haftung zum Substrat und die elektrischen und thermischen Eigenschaften. Sie spielen deshalb eine entscheidende Rolle und sollten weitgehend unterdrückt werden. Bei der Erörterung des Zusammenhangs zwischen Vorheiztemperatur und Gefüge wurde schon kurz auf die Entstehung von Rissen eingegangen (vgl. Kap. 3.3.1). Von einer allgemeinen quantitativen Rissanalyse wurde abgesehen, da die auftretenden Risse, je nach Zusatzstoff bzw. Vorheiztemperatur unterschiedlich ausgeprägt und deshalb nicht miteinander vergleichbar waren. Prinzipiell erfolgte eine Unterscheidung in zwei Risstypen. **Risse im Substrat** unterhalb der modifizierten Spurbereiche konnten anhand von Querschliffen identifiziert werden (vgl. **Bild 3.67a**). **Längs- oder Querrisse** in der Spur selbst wurden in Aufnahmen von Spuroberflächen sichtbar (**Bild 3.67b**).



**Bild 3.67:** Schematische Darstellung der Rissarten: a) Risse im Substrat sichtbar in Querschliffen, b) Quer- und Längsrisse sichtbar in Spuroberflächen.

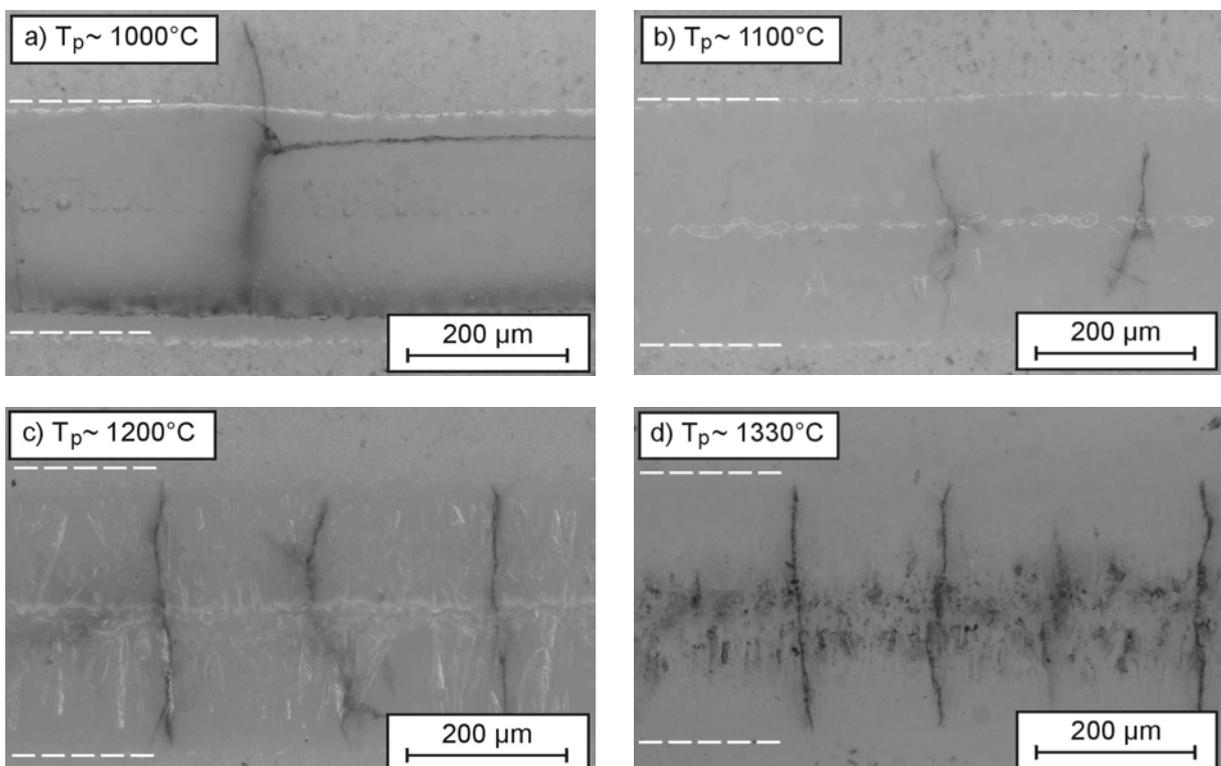
#### 3.4.1 Umgeschmolzene Cordierit-Keramik

Die Rissanalyse erfolgte an im Vakuumofen unter Einsatz des FEHA-Lasers umgeschmolzenem Cordierit. Wie schon in Kap. 3.3.1 deutlich wurde, hatte die Vorheiztemperatur  $T_p$  einen erheblichen Einfluss auf die Rissbildung. **Bild 3.20** zeigt die Querschliffe von Spuren, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen. Die bei  $1000^\circ\text{C}$  umgeschmolzene Spur wies einen Riss auf, der von der Substratoberfläche in das Substrat hineinlief. Auch in den Aufnahmen der Spuroberflächen (**Bild 3.21**) war insbesondere bei dieser Spur eine starke Rissbildung zu beobachten. Aufgrund der bei höheren Vorheiztemperaturen einsetzenden Kristallisation erwiesen sich die entsprechenden Hellfeld-Aufnahmen in **Bild 3.21a** und **b**, in der die Kristalle sichtbar werden, für eine Rissanalyse als ungeeignet. Durch Anwenden des Farbeindringverfahrens konnten Risse aber in Dunkelfeld-Aufnahmen von Spuroberflächen sichtbar gemacht werden. **Bild 3.68** zeigt einen größeren Ausschnitt aus einer umgeschmolzenen Spur, in dem die angefärbten Risse deutlich hervortreten. Die **Querrisse** reichten über die gesamte Spurbreite von einem Spurrand zum anderen und traten in relativ regelmäßigen Abständen auf.



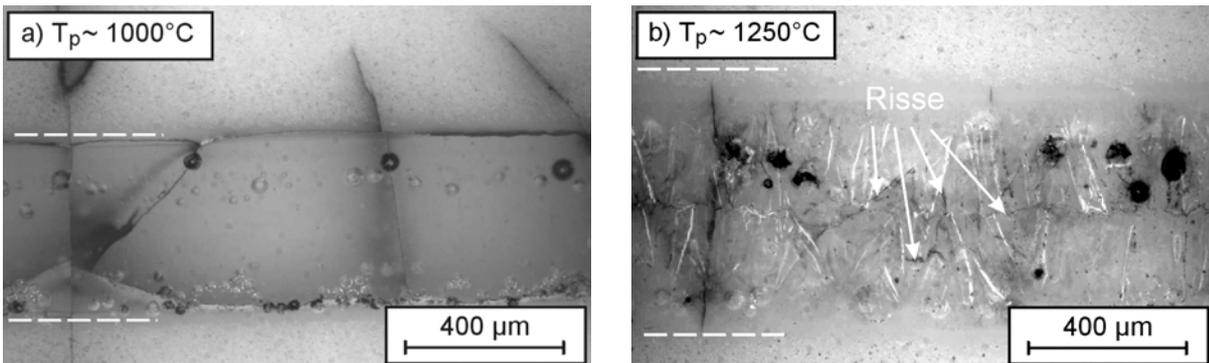
**Bild 3.68:** Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme von Rissen in einer laserumgeschmolzenen Spur in Cordierit ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 7 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1200^\circ\text{C}$ ).

In **Bild 3.69** sind lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen der bei verschiedenen **Vorheiztemperaturen** hergestellten Spuren einander gegenübergestellt. Der Spurverlauf ist jeweils durch eine gestrichelte Linie markiert. Für alle vier Temperaturen konnten Risse innerhalb der Spuren identifiziert werden. Diese waren aber unterschiedlich stark ausgeprägt. Der in **Bild 3.69a** sichtbare Querriss ist nicht auf die Spur begrenzt, sondern läuft in das Substrat hinein. Zusätzlich ist ein innerhalb der Spur parallel laufender Riss zu erkennen. Derartige Längsrisse wurden in den bei höheren Temperaturen modifizierten Spuren nicht beobachtet. Die bei  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  bzw.  $1330^\circ\text{C}$  umgeschmolzene Cordierit-Keramik war gekennzeichnet durch Querrisse, die im Allgemeinen über die gesamte Spurbreite ausgedehnt waren. Für die bei  $1100^\circ\text{C}$  hergestellte Spur wurde in Bezug auf die Querrisse die geringste Rissbildung registriert. Die Länge der vorhandenen Querrisse war hier deutlich kleiner als die Spurbreite.



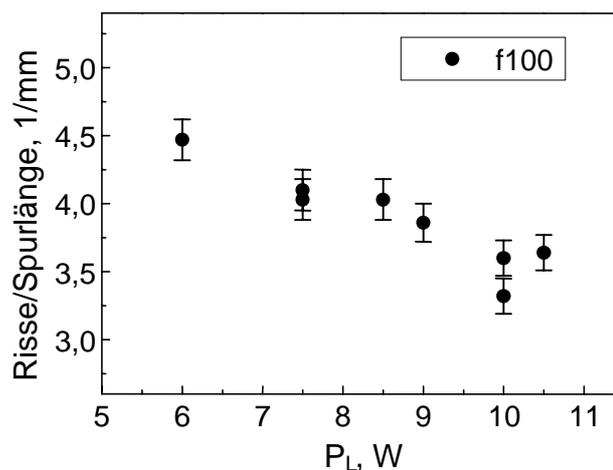
**Bild 3.69:** Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahmen von Oberflächen umgeschmolzener Spuren in Cordierit: Einfluss der Vorheiztemperatur auf die Rissbildung, ( $f_{100}$ ,  $P_L = 7 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ).

Die starke Risschädigung im Falle von Vorheiztemperaturen  $T_p \leq 1000^\circ\text{C}$  trat auch bei Spuren auf, die mit dem Linienfokus hergestellt wurden. Die entsprechenden Spuren wiesen im Substrat Risse entlang des Schmelzbades auf. Diese waren teilweise so stark ausgeprägt, dass eine Haftung zum Substrat nicht mehr gewährleistet war. Auch in den Aufnahmen der Spuroberfläche in **Bild 3.70a** wird die starke Risschädigung bis ins Substrat hinein deutlich. Die bei  $1250^\circ\text{C}$  hergestellte Spur wies dagegen nur vereinzelte Querrisse auf. Hier konnte stattdessen ein Netzwerk feinerer Risse identifiziert werden (vgl. **Bild 3.66b**). Aufgrund der unterschiedlichen Ausprägung der Risse wurde von einer quantitativen Erfassung der Rissdichte in Abhängigkeit von der Temperatur abgesehen.



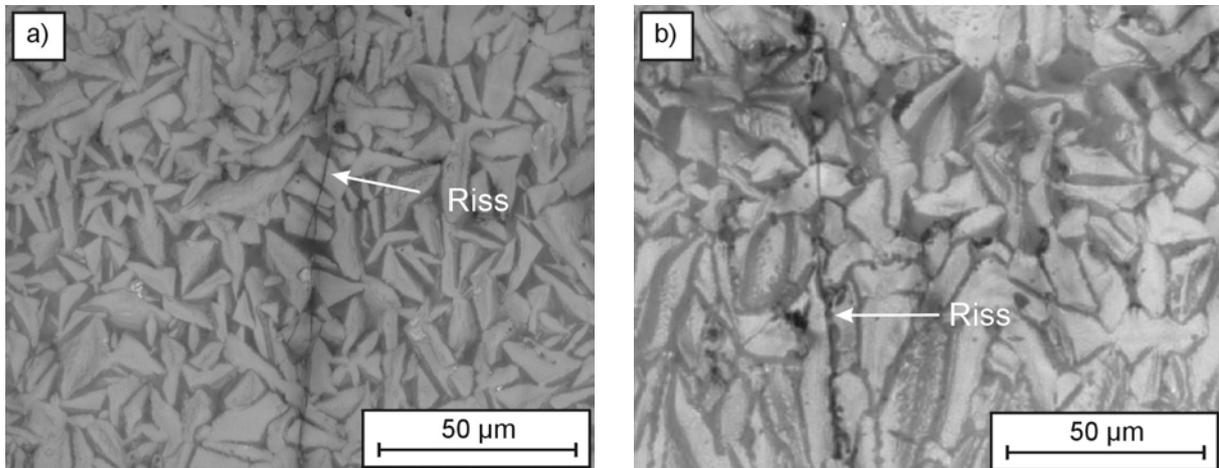
**Bild 3.70:** Lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen von Oberflächen umgeschmolzener Spuren in Cordierit: Einfluss der Vorheiztemperatur auf die Rissbildung, ( $f_{\text{Linie}}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 27 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ).

Zur Ermittlung des Einflusses der **Laserleistung** auf die **Rissentstehung** wurden die Querrisse ausgezählt. **Bild 3.71** zeigt eine Grafik, in der für  $T_p = 1300^\circ\text{C}$  die Rissanzahl pro mm über der Laserleistung aufgetragen ist. Der Grafik ist zu entnehmen, dass aus einer Laserleistungserhöhung eine leichte Reduzierung der Rissdichte folgte.



**Bild 3.71:** Anzahl der Querrisse pro Spurlänge in Abhängigkeit von der Laserleistung ( $f_{100}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ).

**Bild 3.72** zeigt LM-Aufnahmen von kristallin erstarrtem Cordierit ( $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ), hergestellt mit den Spiegeln mit kreisförmigen Fokus, in denen ein transkristalliner Rissverlauf deutlich wird. Kurze Risse mit transkristallinem Verlauf wurden auch in Querschliffen registriert.

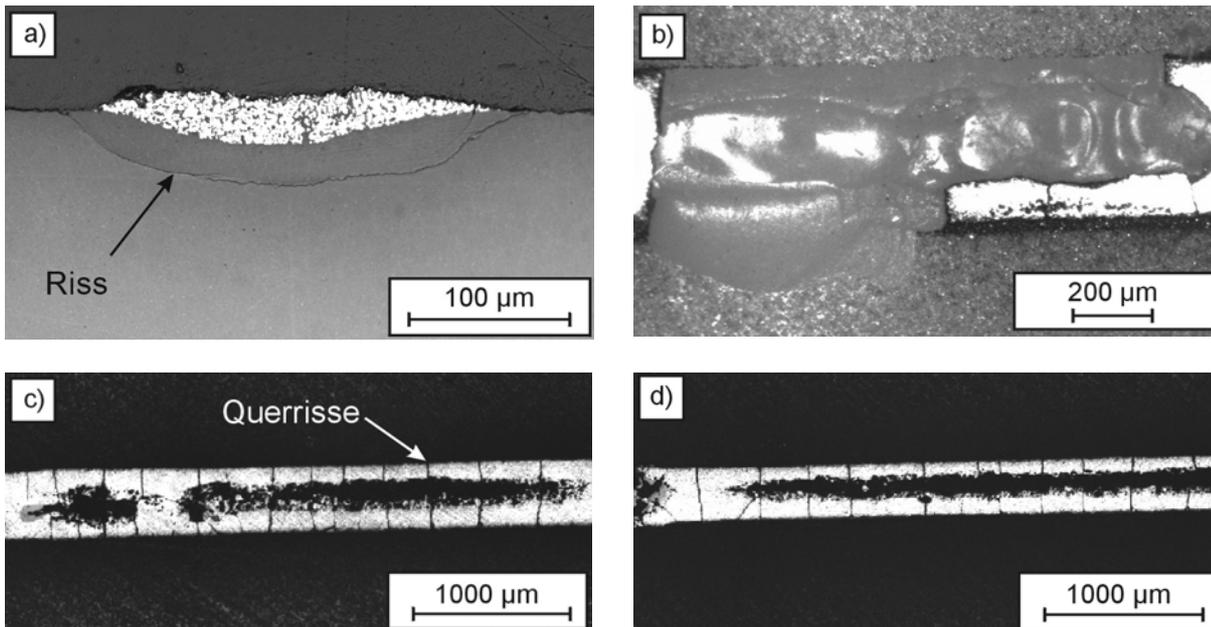


**Bild 3.72:** Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen der Oberflächen umgeschmolzener Cordieritproben: transkristalliner Verlauf der Querrisse für Fokussierspiegel a)  $f_{150}$ ,  $P_L = 9 \text{ W}$  und b)  $f_{100}$ ,  $P_L = 7,5 \text{ W}$  ( $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

### 3.4.2 Laserdispergierte Cordierit-Keramik

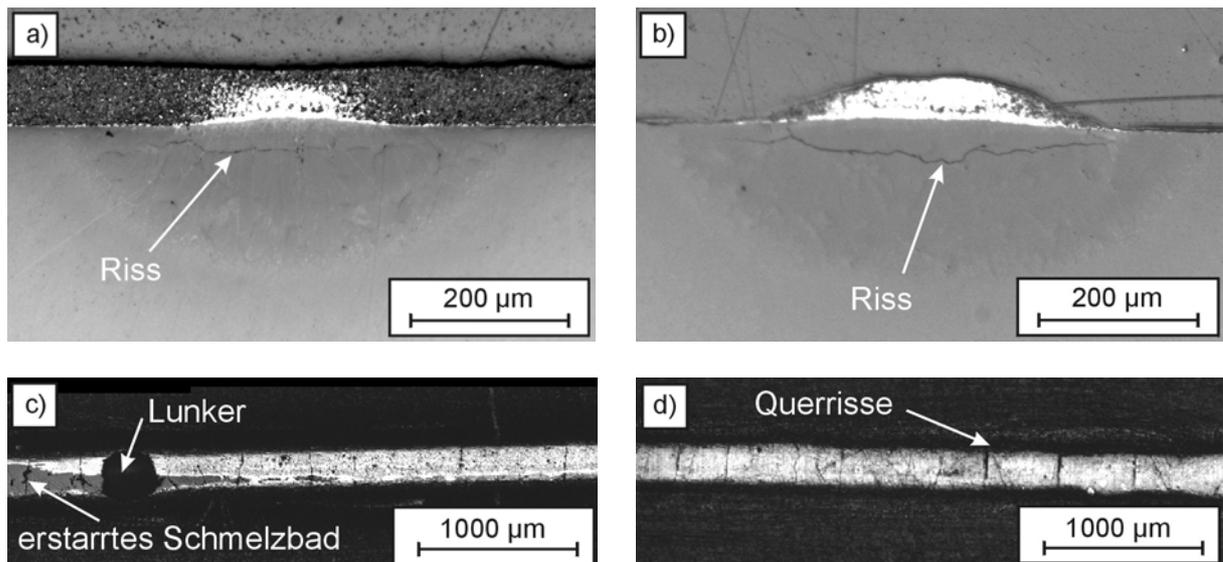
Auf die Rissbildung in den nach dem einstufigen Verfahren hergestellten TiC-Spuren wurde schon in Kap. 3.2.2 eingegangen. In den mit den unterschiedlichen Zusatzstoffen TiC, WC und W nach dem zweistufigen Verfahren dispergierten Spuren konnten wiederum verschiedene Rissarten identifiziert werden, die einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Spuren hatten.

Mit **TiC dispergierte Spuren** waren gekennzeichnet durch Risse, vergleichbar mit denen in umgeschmolzenen Spuren. Die in den Querschliffen sichtbaren Risse verliefen nahezu parallel entlang des Übergangs zwischen modifiziertem Bereich und nicht behandeltem Substrat. Bei starker Risschädigung liefen sie vollständig unterhalb der lasermodifizierten Spur entlang, wie es in **Bild 3.73a** dargestellt ist. Dies führte in einigen Fällen zu einem vollständigen Abplatzen der Spur (vgl. **Bild 3.73b**). Durch eine Optimierung der Herstellungsbedingungen konnten Risse dieser Art weitgehend reduziert bzw. vollständig unterdrückt werden. Eine vollständige Unterdrückung von Querrissen konnte dagegen nicht erreicht werden. **Bild 3.73c** und **d** zeigt TiC-Spuren, die Querrisse aufweisen, obwohl sie mit optimierten Prozessparametern hergestellt wurden. Zusätzlich zu diesen beiden Rissarten traten innerhalb des Dispergierbereiches der Spur vereinzelt Risse auf, die direkt durch TiC-Dispersoide hindurch liefen, vergleichbar mit denen in nach einstufigen Verfahren dispergierten Spuren (vgl. **Bild 3.29**).



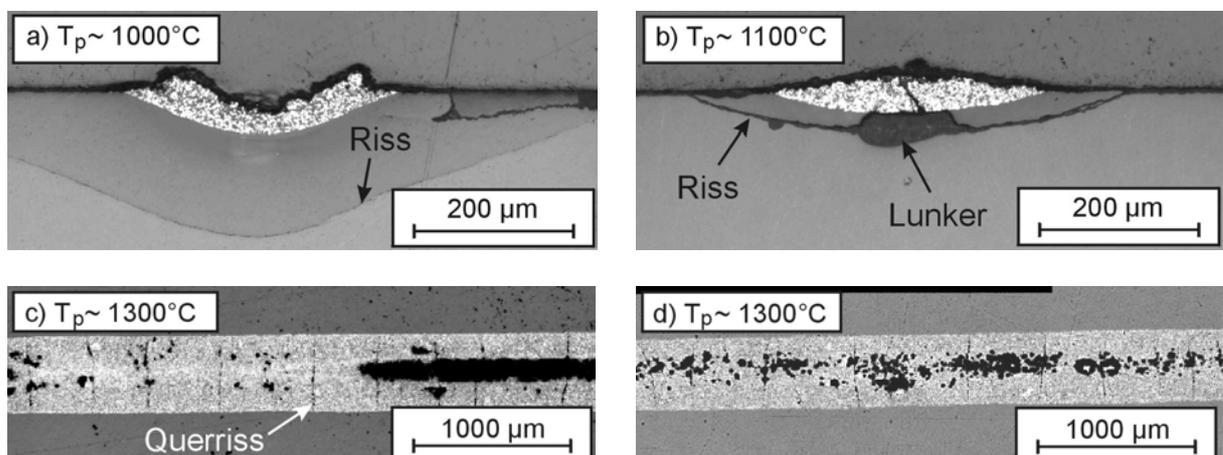
**Bild 3.73:** LM-Aufnahmen von TiC-Spuren: a) Querschliff mit sichtbarem Riss unterhalb des modifizierten Bereiches, b) Spuraufsicht, Ausbruch aufgrund starker Risschädigung (nicht optimierte Prozessparameter), c) und d) Querrisse in angeschliffenen Spuroberflächen (optimierte Prozessbedingungen:  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ , a)  $P_L = 14 \text{ W}$ , b):  $P_L = 10 \text{ W}$ ).

In den **WC-Spuren** verliefen die in den Querschliffen sichtbaren Risse hauptsächlich innerhalb des erstarrten Schmelzbades unterhalb der eigentlichen WC-Spur, wie es in den Aufnahmen in **Bild 3.74a** und **b** zu sehen ist. Bei zu starker Schädigung des Substrates führte die Rissbildung zu einem Ablösen der WC-Spur vom Substrat. Durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen erfolgte eine Abschwächung derartiger Risse (vgl. **Bild 3.46**  $P_L \sim 23,5 \text{ W}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ,  $v_L = 500 \text{ mm/min}$ ). Auch in den WC-Spuren, hergestellt mit optimierten Parametern, traten Querrisse auf, allerdings in geringer Häufigkeit und weniger stark ausgeprägt als in den TiC-Spuren (**Bild 3.74c** und **d**). Teilweise konnten in den WC-Spuren auch feine Längsriffe zwischen den Querrissen identifiziert werden. Wie in Kap. 3.3.4 dargestellt, waren die WC-Spuren dadurch gekennzeichnet, dass sie auf dem vom Laser erzeugten, erstarrten Schmelzbad auflagen und nur ein sehr dünner Übergangsbereich zwischen WC-Partikeln mit hoher Packungsdichte und reiner Cordierit-Keramik existierte. Aufgrund der geringen Dicke der eigentlichen WC-Spur führte das Anschleifen und Polieren der Spuroberfläche teilweise schon zum vollständigen Entfernen der WC-Schicht und das erstarrte Schmelzbad wurde wie in **Bild 3.74c** links sichtbar.



**Bild 3.74:** LM-Aufnahmen von WC-Spuren: a) und b) Querschliffe mit sichtbaren Rissen innerhalb des erstarreten Schmelzbades, c) und d) Querrisse in angeschliffenen Spuroberflächen (optimierte Prozessbedingungen:  $T_p = 1250^\circ\text{C}$ , c)  $v_L = 500$  mm/min,  $P_L = 23,5$  W; d)  $v_L = 250$  mm/min,  $P_L = 31,5$  W).

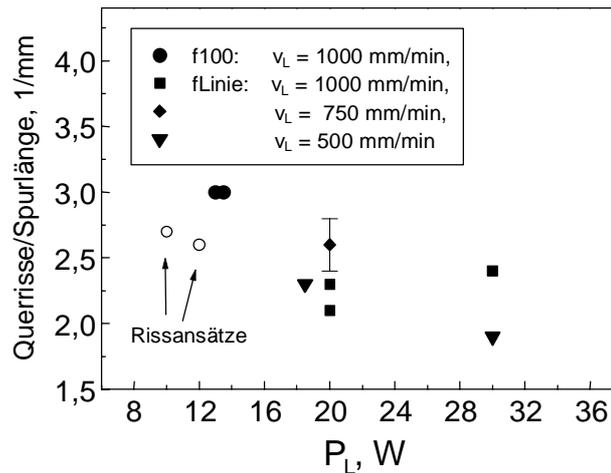
In **W-Spuren** traten im Gegensatz zu TiC- und WC-Spuren Risse im Substrat nur im Fall zu kleiner Vorheiztemperaturen auf. Bei Temperaturen  $T_p < 1200^\circ\text{C}$  kam es zu Rissen, die nahezu parallel zum modifizierten Bereich verliefen (vgl. **Bild 3.75**). Wie in **Bild 3.75a** zu sehen ist, konnten diese Risse auch weit unterhalb der eigentlichen Spur verlaufen.



**Bild 3.75:** LM-Aufnahmen von W-Spuren: a) und b) Querschliffe mit sichtbaren Rissen im Substrat, aufgrund zu geringer Vorheiztemperatur ( $f_{100}$ ,  $P_L = 9$  W,  $v_L = 1000$  mm/min), c) und d) Querrisse in angeschliffenen Oberflächen von Spuren hergestellt bei  $1300^\circ\text{C}$  (optimierte Prozessparameter:  $P_L = 20$  W, c)  $v_L = 1000$  mm/min, d)  $v_L = 750$  mm/min).

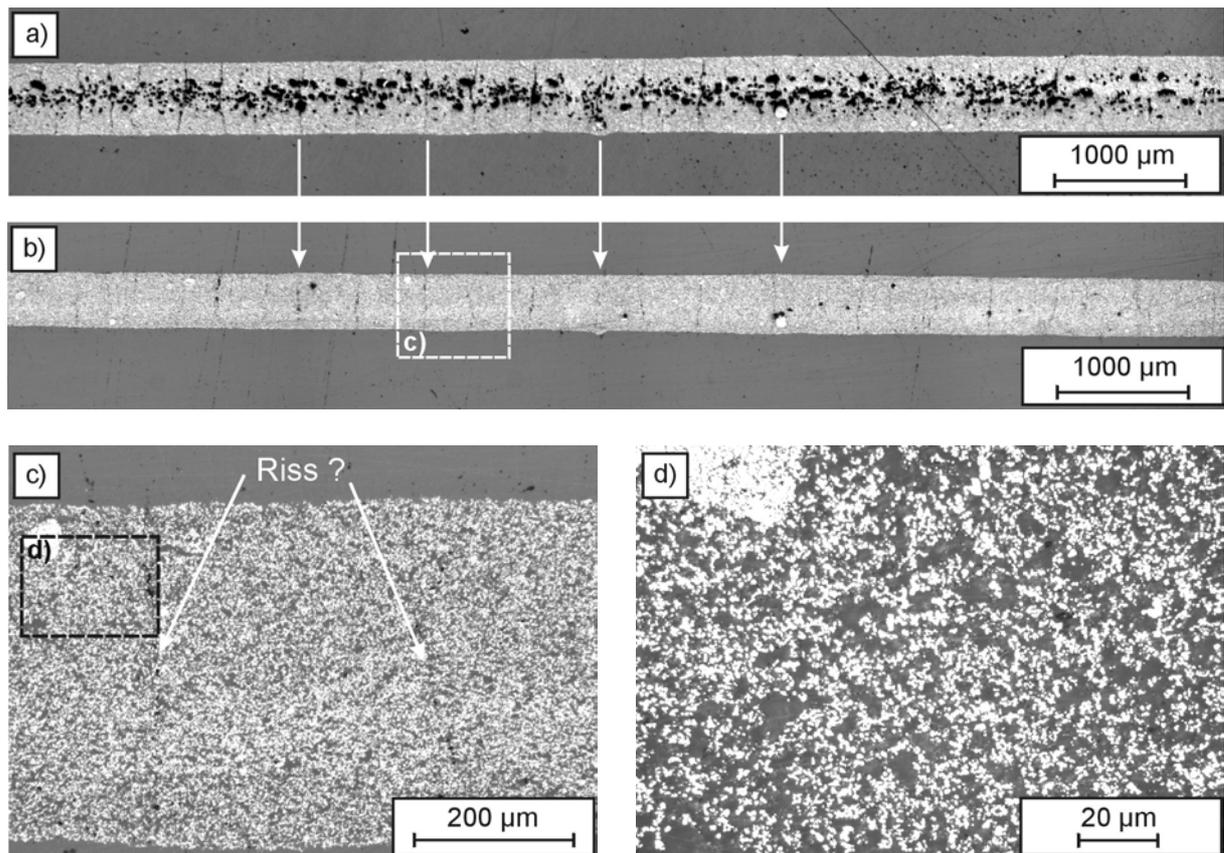
Die in den W-Spuren auftretenden Querrisse verliefen nur vereinzelt über die gesamte Spurbreite und traten mit geringerer Häufigkeit auf als in TiC-Spuren. Die in den W-Spuren auftretenden Querrisse wurden genauer untersucht. Dazu wurden von ausgewählten Spuren

Aufschliffe angefertigt und die Risse pro Spurlänge ausgezählt. In **Bild 3.76** ist das Ergebnis der Untersuchungen graphisch dargestellt. Die mittlere Rissanzahl lag bei ca. 2,5 Rissen/mm. In Spuren, hergestellt mit dem Punktfokus  $f_{100}$  und Leistungen von  $P_L < 10$  W, konnten nur noch vereinzelt Querrisse identifiziert werden. Auch die mit 10 und 12 W modifizierten Spuren wiesen nur Ansätze von Rissen auf. Aufgrund dieser unterschiedlich starken Ausprägung der Risse sind quantitative Aussagen zur Rissbildung schwierig. Anhand der Daten wird aber deutlich, dass die mit dem Facettenspiegel ( $f_{Linie}$ ) und damit bei geringerer Leistungsdichte hergestellten Spuren weniger rissanfällig waren.



**Bild 3.76:** Anzahl der Querrisse pro Spurlänge in Aufschliffen der W-Spuren in Abhängigkeit von der Leistung des FEHA-Lasers ( $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

Die beschriebenen Querrisse waren nur begrenzt in die Tiefe ausgedehnt. Nach einem stärkeren Abschleifen und Polieren der W-Spuren in die Tiefe hinein waren sie nicht mehr zu erkennen. Diesen Sachverhalt macht **Bild 3.77** deutlich. **Bild 3.77a** zeigt eine angeschliffene (ca.  $10\ \mu\text{m}$  in die Tiefe) und polierte Spur mit ausgeprägten Querrissen. **Bild 3.77b** zeigt die gleiche Spur nach Abschleifen von insgesamt ca.  $25\text{-}30\ \mu\text{m}$ . Risse waren nur sehr schwach oder gar nicht sichtbar. In den Vergrößerungen der Spurbereiche (**Bild 3.77c** und **d**) wurden an den Stellen, an denen sich vor dem Abschleifen die Risse befanden nur leicht poröse Bereiche (Pfeil) zwischen einzelnen Partikeln beobachtet, aber keine durchgehenden Risse.

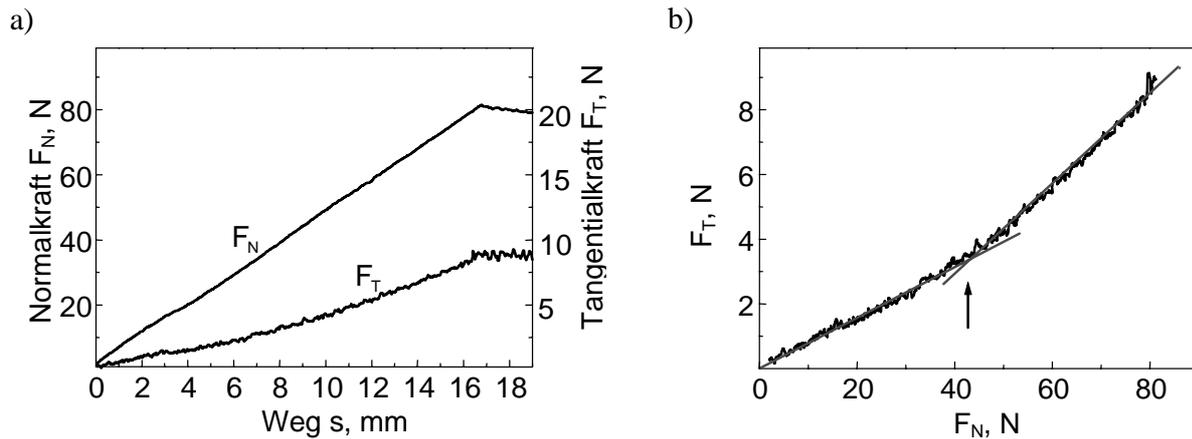


**Bild 3.77:** LM-Aufnahmen von W-Spuroberflächen: a) leicht abgeschliffene Spur mit deutlichen Querrissen, b) gleiche Spur bis in größere Tiefe (25-30 µm) abgeschliffen, Querrisse nicht mehr eindeutig identifizierbar, c) und d) Vergrößerungen des in b) gekennzeichneten Spurausschnitts.

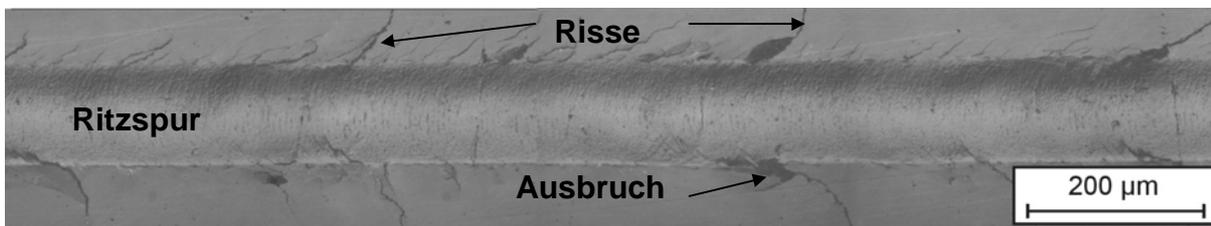
### 3.4.3 Rissbildung im Ritztest

Zur Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit der hergestellten W-Spuren wurden Einkornfurchungsexperimente mit einem Rockwelldiamanten durchgeführt. Diese sollten die Existenz eventuell vorhandener Schwachstellen aufzeigen.

Zum Vergleich wurde das unbehandelte Substrat ebenfalls einem Ritztest unterzogen. In **Bild 3.78a** sind die aufgebrachte Normalkraft und die resultierende Tangentialkraft über dem Ritzweg aufgetragen. Die Normalkraft wurde von  $F_N = 0$  N auf ca. 80 N ( $u = 50$  N/min) erhöht und dann konstant gehalten. Die LM-Aufnahme in **Bild 3.79** zeigt einen Proben-ausschnitt, in dem die Ritzspur und die resultierenden Risse sichtbar sind. Für den dargestellten Ausschnitt lag die Normalkraft beim Maximalwert von 80 N. Erste kleine Risse am Rand der Ritzspur konnten bei einer Normalkraft von ca. 40 N beobachtet werden. Ab dieser Normalkraft lag auch eine leichte Erhöhung des Anstiegs der Tangentialkraft vor, wie aus **Bild 3.78b** deutlich wird. Der Anstieg der Tangentialkraft mit der Normalkraft lag bei 0,08 bzw. 0,14 N/N und unterlag nur kleinen Schwankungen im Bereich von 0,1 N/N.

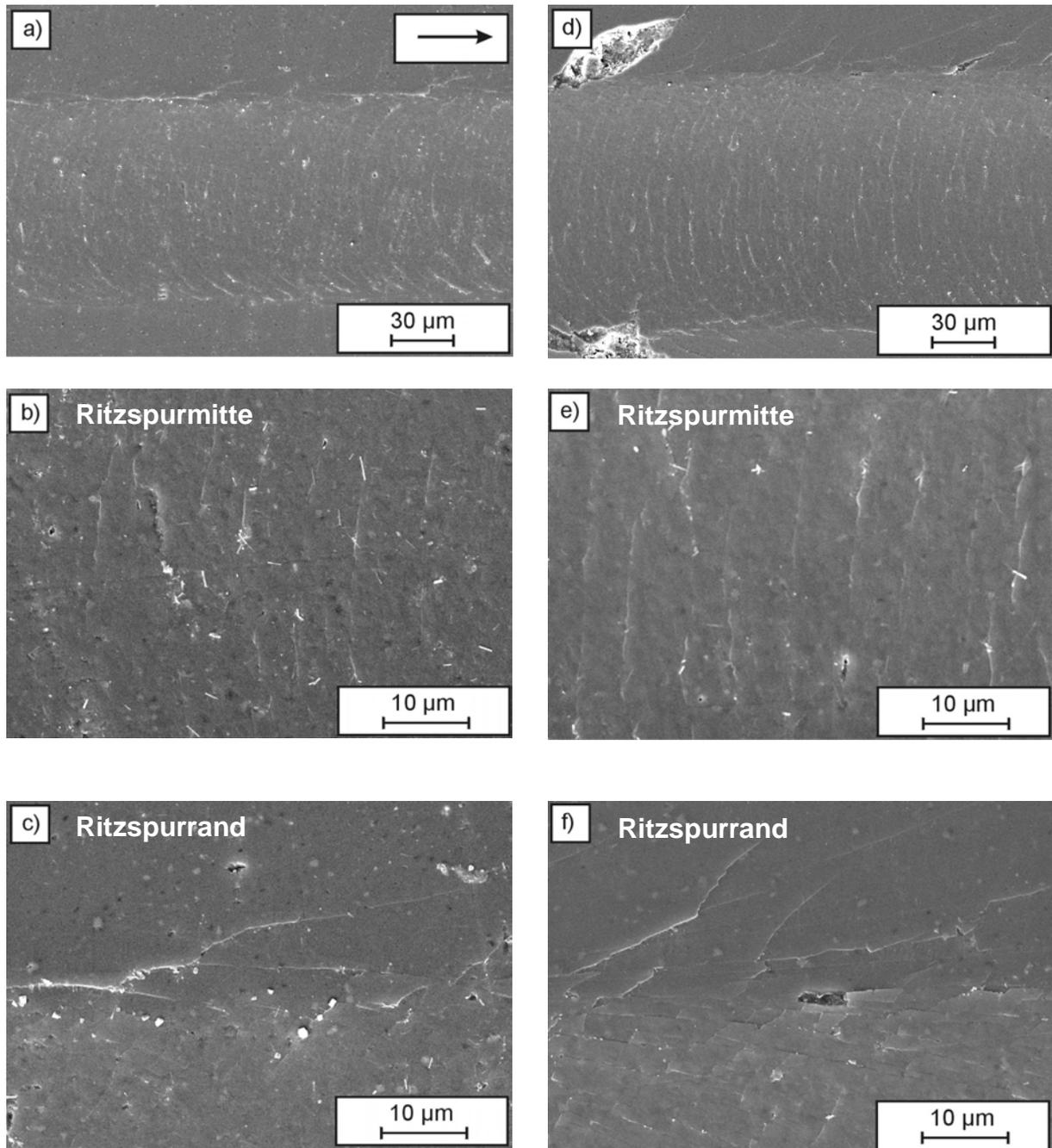


**Bild 3.78:** Einkornfurchung des Cordieritsubstrates: a) Verlauf von Normal- und Tangentialkraft über dem Belastungsweg, b) Tangentialkraft in Abhängigkeit von der Normalkraft.



**Bild 3.79:** LM-Aufnahme der Ritzspur im Cordieritsubstrat bei der Maximallast  $F_N = 80 \text{ N}$  ( $v = 10 \text{ mm/min}$ ).

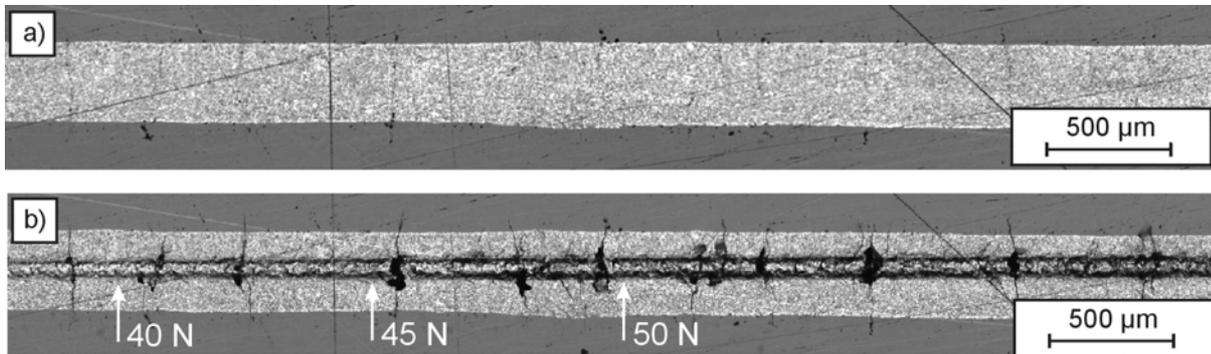
**Bild 3.80** zeigt REM-Aufnahmen der Ritzspuren bei 50 N (**Bild 3.80a, b, c**) bzw. 80 N (**Bild 3.80d, e, f**). In der Ritzspurmitte in **Bild b** wird die beginnende Risschädigung deutlich. Feine röllchenförmige Verschleißpartikel waren sichtbar. Vom Spurrand aus liefen feine Risse ins Substrat hinein (vgl. **Bild c**). Bei einer Last von 80 N trat eine signifikante Risschädigung auf. Am Spurrand kam es zu Ausbrüchen (**Bild d**). In der Spurmitte (**Bild d**) wurden vereinzelt röllchenförmige Verschleißpartikel identifiziert. Zusätzlich verliefen senkrecht zur Ritzspur sichelförmige Risse. In der Vergrößerung des Ritzspurrandes (**Bild e**) zeigte sich eine schuppenartige Schädigung des Substrats, von der Risse in den unbelasteten Substratbereich hineinliefen.



**Bild 3.80:** REM-Aufnahmen von durch Einkornfurchung geschädigten Oberflächen des Cordieritsubstrates: a)-c)  $F_N = 50$  N, d)-f)  $F_N = 80$  N; a) u. d) Übersichtsaufnahmen, Vergrößerungen b) u. e) der Ritzspurmitte und c) u. f) des Ritzspurrandes.

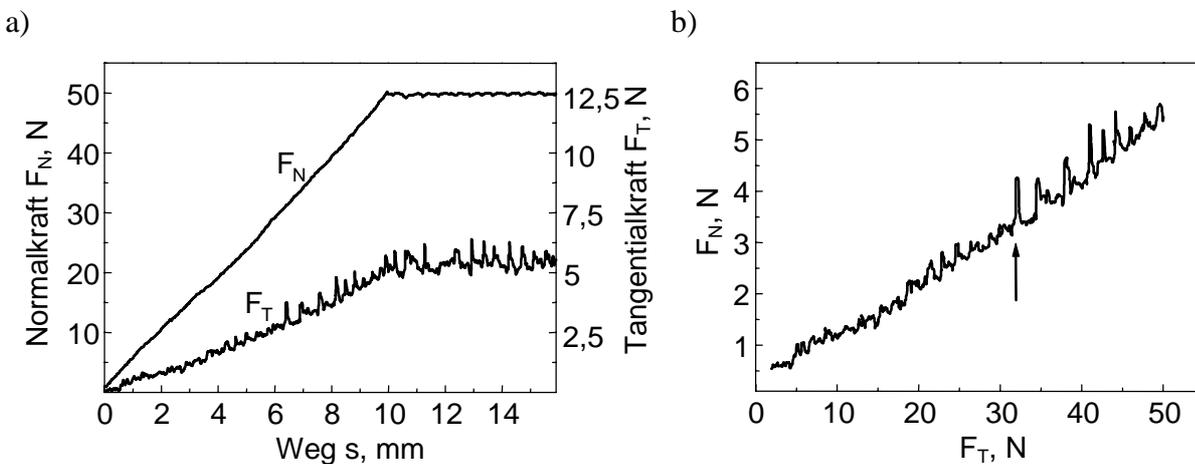
Die Ritztests an der mit Wolfram modifizierten Cordierit-Keramik erfolgte an ausgewählten Leitpfaden mit relativ großer Spurbreite ( $b > 350\mu\text{m}$ ). Damit sollte sicher gestellt werden, dass die Spurbreite größer als die Hertz'sche Pressung des Diamanten ist. Die Diamantspitze wurde innerhalb des Leitpfades aufgesetzt und die Normalkraft von 0 N auf 50 N mit einer Belastungsgeschwindigkeit von  $u = 50$  N/min erhöht. **Bild 3.81** zeigt eine W-Spur vor

(Bild 3.81a) und nach (Bild 3.81 b) dem Ritztest. Innerhalb des betrachteten Spurabschnitts wurde die Normalkraft von ca. 38 N auf 50 N erhöht und dann (Bildmitte) auf diesem Wert konstant gehalten. In dem angeschliffenen und polierten ungefurchten Leitpfad waren kaum Risse sichtbar. Durch die Furchung traten Risse heraus und führten teilweise zu Ausbrüchen.



**Bild 3.81:** LM-Aufnahmen des W-Leitpfades in Cordierit: a) vor Ritztest, b) nach Ritztest.

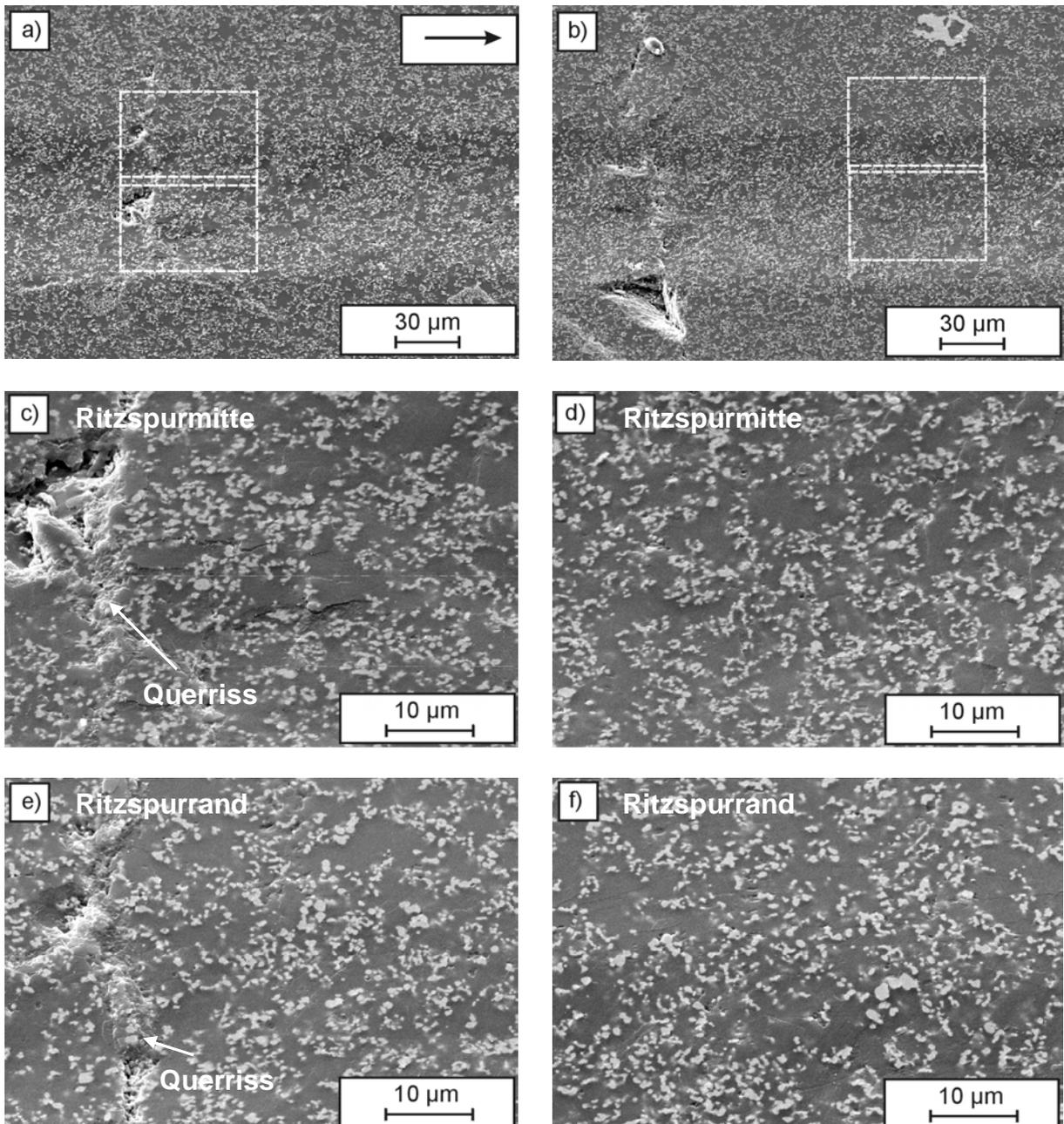
Ab einer Normalkraft von 30 N kam es zu einer verstärkten Schädigung der W-Leitpfade im Bereich der Querrisse. Dies ist ebenfalls aus den Graphiken in Bild 3.82 abzulesen. Für Normalkräfte größer 30 N erhöhten sich die Schwankungen der Tangentialkraft erheblich (vgl. Pfeil in Bild 3.82b). Die Peaks in der Kurve konnten mit den entstandenen Querrissen korreliert werden. Abgesehen von diesen Peaks war der Anstieg der Tangentialkraft mit der Normalkraft nahezu linear und besaß eine Steigung von ca. 10 N/N.



**Bild 3.82:** Einkornfurchung eines W-Leitpfades: a) Verlauf von Normal- und Tangentialkraft über dem Belastungsweg, b) Tangentialkraft in Abhängigkeit von der Normalkraft.

Die nach der Einkornfurchung sichtbaren Risse traten an den Stellen auf, an denen die Spur bereits vor dem Abschleifen von 25-30  $\mu\text{m}$  Querrisse zeigte (vgl. auch Bild 3.77a u.b). Die Querrisse stellten demnach die Schwachstellen der Spur dar. Bei zu hoher Belastung kam es zum Versagen innerhalb dieser Bereiche. Dies wird auch anhand der REM-Aufnahmen in

**Bild 3.83** deutlich. **Bild 3.83a** und **b** zeigen Übersichtsaufnahmen einer dispergierten Cordierit-Keramik nach der Einkornfurchung ( $F_N = 50\text{ N}$ ), in denen die Schädigungen im Bereich der Querrisse zu sehen sind.



**Bild 3.83:** REM-Aufnahmen von durch Einkornfurchung ( $F_N = 50\text{ N}$ ) geschädigten Oberflächen eines W-Leitpfades in Cordierit:  
a) u. b) Übersichtsaufnahmen, c) u. d) Vergrößerungen der Ritzspurmitte und  
e) u. f) Vergrößerungen des (oberen) Ritzspurrandes.

Weiterhin sind Vergrößerungen aus der Ritzspurmitte (**Bild 3.83c** und **d**) und vom Ritzspurrand (**Bild 3.83e** u. **f**) dargestellt. **Bild 3.83c** und **e** zeigen dabei Aufnahmen aus der direkten Umgebung eines Querrisses. Es ist zu erkennen, dass es im Querriss selbst zu

Ausbrüchen kam. In der Ritzspurmitte sind Risse in Furchungsrichtung sichtbar. In von einem Querriss weiter entfernten Bereichen waren im Gegensatz dazu keine zusätzlichen Schädigungen sichtbar (siehe **Bild 3.83d** u. **f**). Hier konnte in Einzelfällen das Ausbrechen einzelner W-Partikel beobachtet werden.

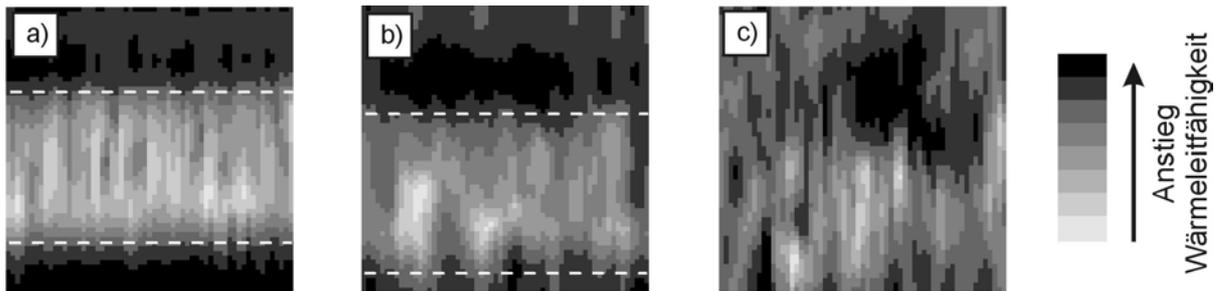
Die hier dargestellten Ergebnisse waren repräsentativ für das Ritzverhalten der wolfram-dispergierten Spuren. Sie können wie folgt zusammengefasst werden: Erhöhte Schwankungen im Verlauf der Tangentialkraft waren mit vorhandenen Querrissen korreliert. Signifikante Schädigungen durch Einkornfurchung traten ab ca. 30 N auf. Diese Schädigungen waren auf die Querrisse und deren direkte Umgebung beschränkt.

### 3.5 Elektrische und thermische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der laserinduzierten Randschichtmodifizierung auf die elektrischen und thermischen Eigenschaften der Cordierit-Keramik aufgezeigt. Nach einer kurzen Darstellung der Eigenschaftsänderung in der ohne Zusatzstoff umgeschmolzenen Cordierit-Keramik erfolgt die Betrachtung der mit Zusatzstoff modifizierten Keramik. Dabei soll insbesondere ein Vergleich der mit unterschiedlichen Materialien erzielten Ergebnisse erfolgen.

#### 3.5.1 Umgeschmolzene Spuren

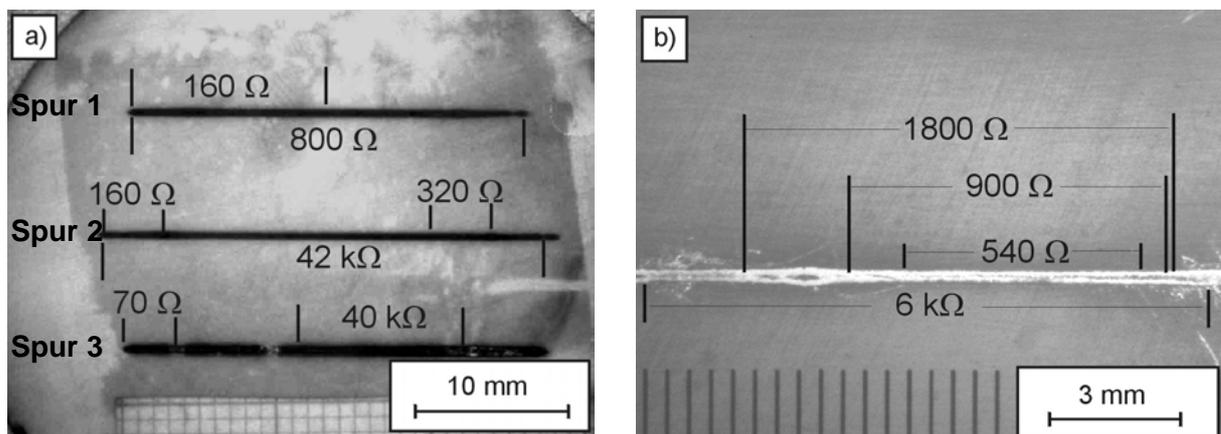
Eine elektrische Leitfähigkeit der erstarrten Schmelzspuren konnte mit dem Multimeter (Ohmmeter) nicht nachgewiesen werden. Das Umschmelzen bewirkte aber eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit, was thermographische Untersuchungen zeigten. An ausgewählten Proben erfolgten orts aufgelöste Messungen. **Bild 3.84** zeigt photothermische Abbildungen (Amplitudenkontrastbilder) von Spuren, die bei unterschiedlichen Vorheiztemperaturen umgeschmolzen wurden. Die abgescannte Fläche betrug jeweils  $0,9 \times 0,9 \text{ mm}^2$ . In **Bild 3.84a** und **b** ( $T_p = 1000^\circ\text{C}$  bzw.  $1100^\circ\text{C}$ ) hebt sich der modifizierte Bereich durch eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit eindeutig vom umgebenden Substrat ab. Aus den zugehörigen Phasenkontrastbildern wurde für diese Spuren, die einen hohen Anteil an Glasphase aufwiesen, eine Abschwächung der Wärmeleitfähigkeit auf  $0,75 \cdot \lambda_{\text{Substrat}}$  ( $T_p = 1100^\circ\text{C}$ ) bzw. auf  $0,5 \cdot \lambda_{\text{Substrat}}$  ( $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ) bestimmt. Die bei  $1250^\circ\text{C}$  umgeschmolzene Spur ließ sich dagegen anhand der photothermischen Abbildung nicht eindeutig identifizieren (vgl. **Bild 3.84c**). Innerhalb einzelner Bereiche war zwar eine Absenkung auf  $0,85 \cdot \lambda_{\text{Substrat}}$  festzustellen, aber ein signifikanter Unterschied zur Wärmeleitfähigkeit des Substrates lag über größere Bereiche der Spur nicht vor.



**Bild 3.84:** Photothermische Aufnahmen (Amplitudenkontrast) von bei verschiedenen Vorheiztemperaturen laserumgeschmolzenen Spuren: a)  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , b)  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  u. c)  $T_p = 1250^\circ\text{C}$  ( $f_{\text{Linie}}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 27 \text{ W}$ ,  $v_L = 750 \text{ mm/min}$ ).

### 3.5.2 TiC-dispergierte Spuren

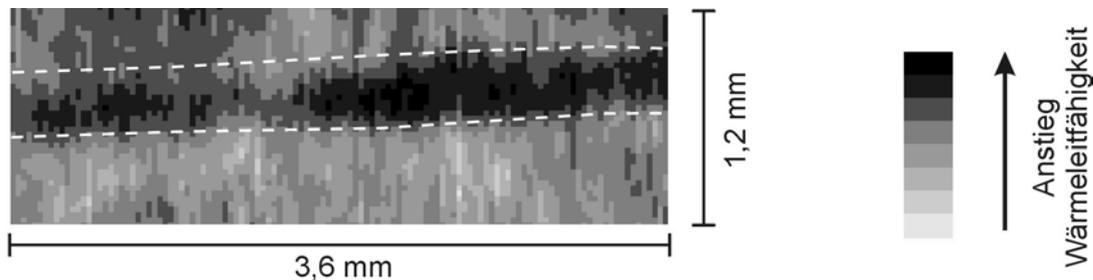
Im Gegensatz zu den ohne Zusatzstoff umgeschmolzenen Spuren konnte in den TiC-Spuren eine gegenüber dem Substrat erhöhte elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. **Bild 3.85** zeigt exemplarisch eine Übersichtsaufnahme eines Cordieritsubstrates mit drei "Leitpfaden" aus TiC und die mit dem Multimeter gemessenen elektrischen Widerstände. Die vorhandene Inhomogenität der Spuren (ungleichmäßige Partikelverteilung, Risse) wirkte sich auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Es existierten Störstellen, die zu einer vollständigen Unterbrechung der Leitfähigkeit führten und Bereiche, in denen der Widerstand sehr hohe Werte aufwies ( $\sim 100 \Omega/\text{mm}$ ). Über kleinere Spurlängen ( $< 5 \text{ mm}$ ) wurden dagegen Widerstände  $< 10 \Omega/\text{mm}$  gemessen. Die typische Größe des Widerstandes lag bei  $40\text{--}60 \Omega/\text{mm}$ . Dies entspricht unter Einbeziehung der Spurgeometrie (hier: Spurbreite  $b \sim 500 \mu\text{m}$ , gemittelte Spurtiefe  $d_{\text{Mittel}} \sim 40 \mu\text{m}$ ) einem spezifischen Widerstand von etwa  $10^3 \Omega\text{m}$  und einem Schichtwiderstand von  $R_{\square} \sim 20 \Omega$ .



**Bild 3.85:** Mit TiC dispergierte Spuren: elektrischer Widerstand: a) Cordieritsubstrat mit drei Spuren ( $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 40 \text{ W}$  (Spur 1 u. 2) bzw.  $60 \text{ W}$  (Spur 3),  $v_L \sim 750 \text{ mm/min}$ ), b) Vergrößerung einer Spur mit angeschliffener Oberfläche ( $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 40 \text{ W}$ ,  $v_L \sim 750 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1300^\circ\text{C}$ ).

Auch die thermische Leitfähigkeit wurde innerhalb der Spuren signifikant erhöht. Allerdings führten auch hier Fehlstellen wie z.B. Risse oder Ausbrüche zu einer Unterbrechung der

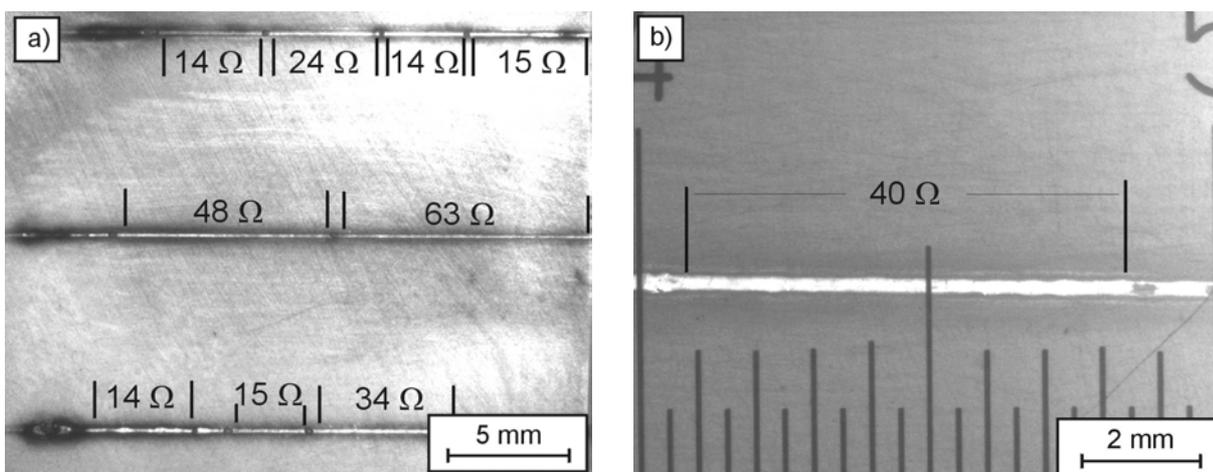
erhöhten Leitfähigkeit. Dies ist in **Bild 3.86** zu sehen, welches eine photothermische Abbildung einer TiC-Spur (Amplitudenkontrastbild) zeigt. Innerhalb der Spur lag eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bis zu einem Faktor von 2 vor (dunkle Bereiche).



**Bild 3.86:** Photothermische Aufnahme (Amplitudenkontrast) einer TiC-Spur in Cordierit ( $P_L(\text{TRUMPF}) \sim 35 \text{ W}$ ,  $v_L \sim 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ).

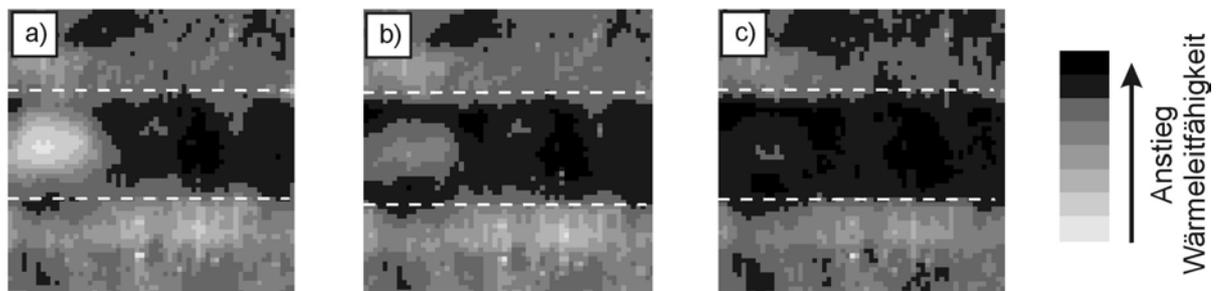
### 3.5.3 WC-dispergierte Spuren

Wie in den vorangehenden Kapiteln dargestellt, wiesen die WC-Spuren einen Aufbau mit einem großen erstarrten Schmelzbadbereich unterhalb einer unterschiedlich stark verdichteten WC-Partikelschicht auf. Das Netzwerk der miteinander verbundenen WC-Partikel führte zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Dabei waren die gemessenen elektrischen Widerstände deutlich kleiner als im Falle der TiC-Spuren. **Bild 3.87a** zeigt eine Probe mit drei WC-Spuren und die gemessenen Widerstände. In **Bild 3.87b** ist eine Vergrößerung eines geschliffenen Spurabschnitts zu sehen. Fehlstellen führten auch hier zu einer deutlichen Erhöhung des Widerstandes oder zur vollständigen Unterbrechung der Leitfähigkeit. Typische Widerstände lagen in der Größenordnung  $3\text{-}6 \Omega/\text{mm}$ . Unter Beachtung der Geometrie der leitfähigen Bereiche (typ. Beispiel:  $b \sim 300 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{WC}} \sim 30 \mu\text{m}$ ) entspricht dies spezifischen Widerständen von etwa  $4 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ . Für den Schichtwiderstand ergaben sich Werte im Bereich von  $R_{\square} \sim 1\text{-}2 \Omega$ .



**Bild 3.87:** WC-Spuren: elektrischer Widerstand: a) Cordieritsubstrat mit drei Spuren ( $f_{\text{Linie}}, P_L(\text{FEHA}) = 22 \text{ W}$ ,  $v_L \sim 500 \text{ mm/min}$ ), b) Vergrößerung einer Spur mit angeschliffener Oberfläche ( $P_L(\text{FEHA}) = 31 \text{ W}$ ,  $v_L \sim 250 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1250^\circ\text{C}$ ).

Durch photothermische Aufnahmen wurde eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit registriert. Insgesamt wiesen die Spuren eine gegenüber dem Substrat erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf. Es wurden Werte bis zum 3,5-fachen der Wärmeleitfähigkeit des Substrates gemessen. Es konnte allerdings eine starke Tiefenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit festgestellt werden. **Bild 3.88** zeigt photothermische Aufnahmen, die bei verschiedenen Modulationsfrequenzen, d.h. bei verschiedenen Eindringtiefen der Laserwelle aufgenommen wurden (vgl. Kap. 2.4.2). Bei den kleineren Modulationsfrequenzen von 125 Hz bzw. 300 Hz (**Bild 3.88a** und **b**), d.h. bei größerer Eindringtiefe der Welle in das Material, ist links im Bild eine Fehlstelle sichtbar. Es könnte sich dabei um eine Pore handeln, die sich unterhalb der eigentlichen WC-Spur im erstarrten Schmelzbad befand. Bei Erhöhung der Frequenz auf 500 Hz (**Bild 3.88c**) wurde innerhalb der Spur eine signifikante Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit gemessen. Die Fehlstelle war praktisch nicht mehr sichtbar, da nur der oberflächennahe leitfähige WC-Bereich zum Signal beitrug. Insbesondere bei stark abgeschliffenen WC-Spuren konnte nur noch bei sehr geringer Eindringtiefe (hoher Frequenz) eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit festgestellt werden, da nur ein sehr dünner Oberflächenbereich zum Messsignal beitrug. Photothermische Abbildungen mit Signalen aus größerer Tiefe zeigten teilweise sogar eine Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit. Dies war insbesondere der Fall, wenn die erstarrte Schmelze unterhalb der eigentlichen WC-Spur im amorphen Zustand ( $T_p < 1000^\circ\text{C}$ ) vorlag. Anhand dieser Untersuchungsergebnisse wird deutlich, dass das photothermische Verfahren ein geeignetes Mittel zur Fehlerdiagnose ist. Zerörungsfrei konnten Fehler in größerer Tiefe sichtbar gemacht werden, wie z.B. Poren und Risse.

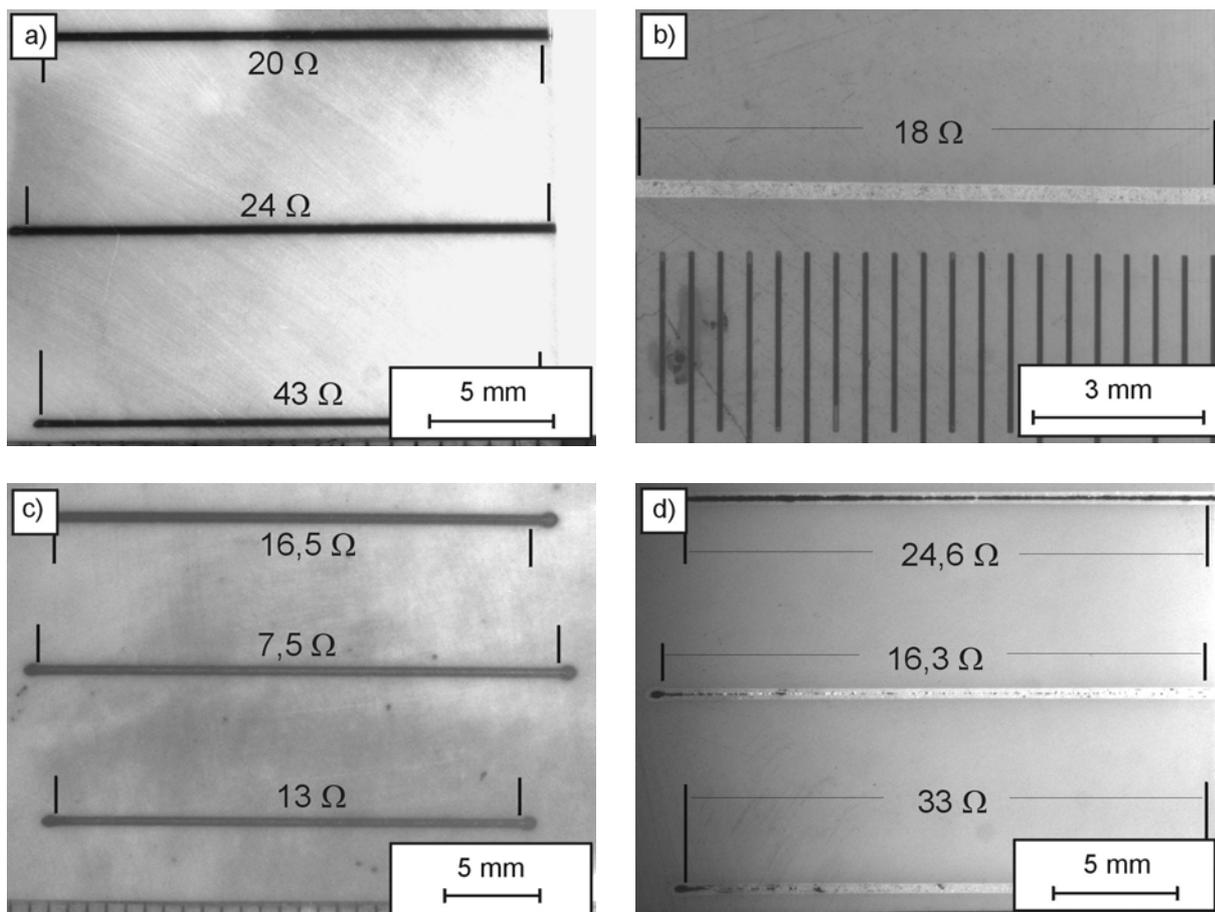


**Bild 3.88:** Photothermische Aufnahmen (Amplitudenkontrast) einer WC-Spur in Cordierit ( $P_L(\text{FEHA}) = 35 \text{ W}$ ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ,  $T_p = 1250^\circ\text{C}$ ) bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen: a) 125 Hz, b) 300 Hz u. c) 500 Hz.

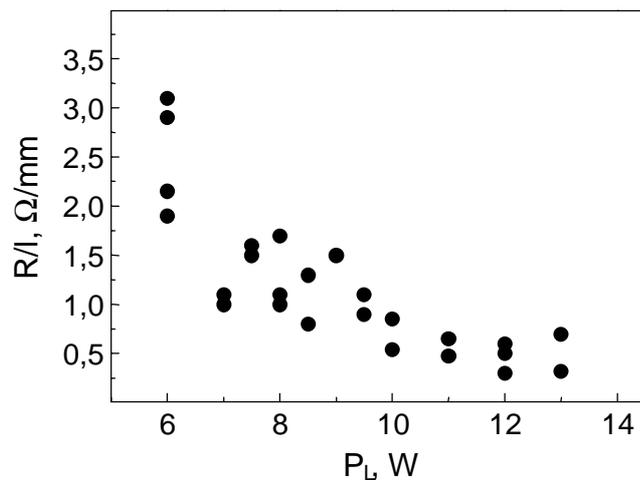
### 3.5.4 W-dispergierte Spuren

Der homogene Aufbau der W-Spuren wirkte sich positiv auf deren elektrische und thermische Eigenschaften aus. Eine elektrische Leitfähigkeit wurde im Allgemeinen über den gesamten Spurverlauf festgestellt. Nur in Einzelfällen lagen Unterbrechungen aufgrund von Fehlstellen vor. **Bild 3.89** zeigt Aufnahmen von Cordieritsubstraten mit mehreren W-Leitpfaden. In **Bild 3.89a** sind die Spuren im Urzustand, d.h. nach Entfernen des überschüssigen W-Pulvers direkt nach der Modifizierung (“as lasered“). **Bild 3.89b** zeigt dagegen eine Spur nach Anschleifen und Polieren.

Die Widerstände der "as lasered" Leitpfade lagen zwischen  $0,5$  und  $2 \Omega/\text{mm}$ . Die bei höheren Laserleistungen hergestellten Spuren wiesen geringere Widerstände auf, wie es aus der Grafik in **Bild 3.90** deutlich wird. Dies war darauf zurückzuführen, dass die bei höheren Laserleistungen hergestellten Spuren einen größeren Querschnitt und damit ein größeres leitfähiges Volumen besaßen. Das anschließende Anschleifen und Polieren der Proben führte zu einer Reduzierung dieses Volumens und damit zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Die aus den gemessenen Widerstandswerten berechneten spezifischen Widerstände  $\rho$  lagen bei  $5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ , was Schichtwiderständen  $R_{\square}$  von  $0,3$ - $0,6 \Omega$  entspricht.

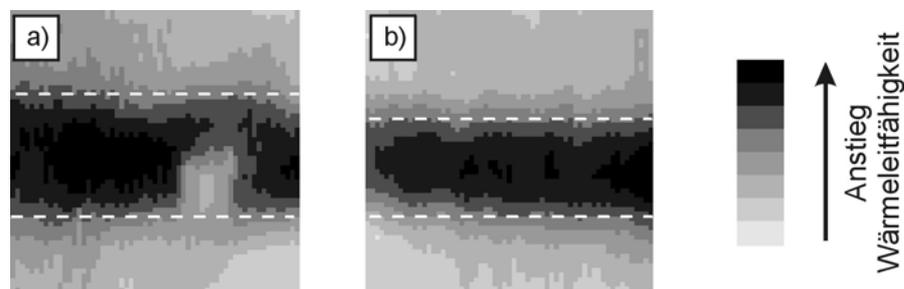


**Bild 3.89:** Mit W dispergierte Spuren: elektrische Widerstände a) und c) nicht nachbehandelter Spuren ( $f_{100}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ , a)  $P_L(\text{FEHA}) = 8,5$ ;  $7,5$ ;  $6 \text{ W}$ , c):  $P_L(\text{FEHA}) = 14$ ;  $12$ ;  $10 \text{ W}$ ) und b) u. d) geschliffener und polierter W-Spuren.

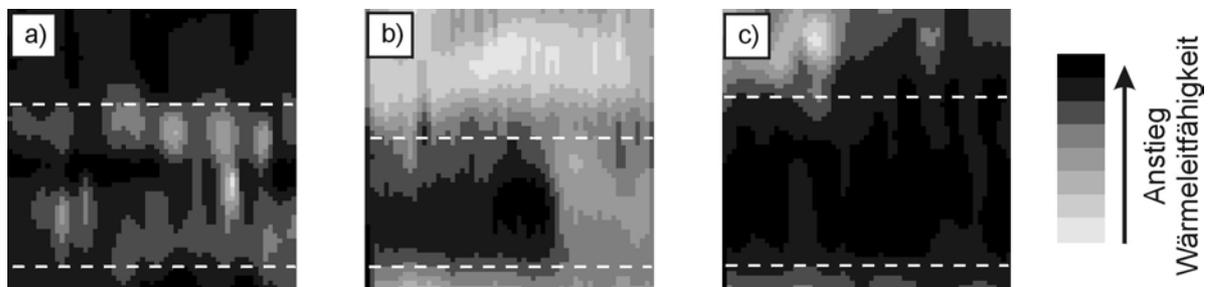


**Bild 3.90:** Elektrischer Widerstand von W-Leitpfaden in Cordierit (35-40 Vol% W) pro Spurlänge in Abhängigkeit von der Laserleistung ( $f_{100}$ ,  $v_L = 1000$  mm/min,  $1250^\circ\text{C} \leq T_P \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

**Bild 3.91** zeigt photothermische Aufnahmen von Spurabschnitten der W-Leitpfade. Innerhalb der modifizierten Bereiche lag eine um mehr als das 10-fach höhere Wärmeleitfähigkeit vor als im Substrat. Die Untersuchungen zeigten, dass die Wärmeleitfähigkeit stark von der Vorheiztemperatur abhing, bei der die entsprechende Spur hergestellt wurde (**Bild 3.92**).

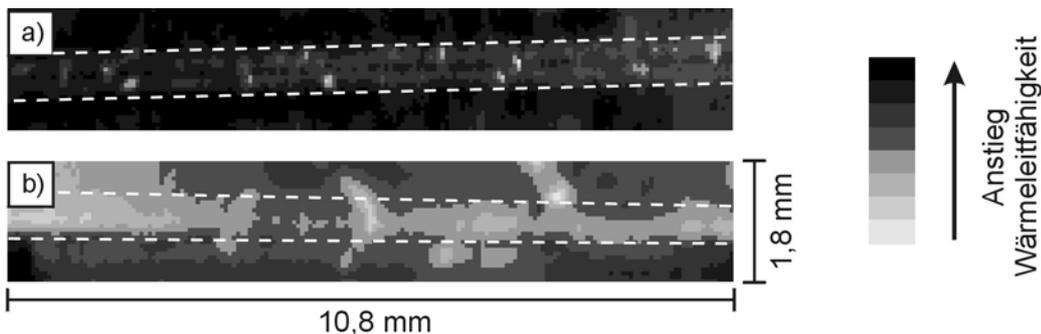


**Bild 3.91:** Photothermische Aufnahmen (Amplitudenkontrast) von W-Spuren (gescannte Fläche  $0,9 \times 0,9$  mm<sup>2</sup>): a)  $v_L = 750$  mm/min; b)  $v_L = 1000$  mm/min ( $f_{\text{Linie}}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 20$  W,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ ).



**Bild 3.92:** Photothermische Aufnahmen (Amplitudenkontrast) von bei unterschiedlichen Vorheiztemperaturen hergestellten W-Spuren (gescannte Fläche  $0,9 \times 0,9$  mm<sup>2</sup>): a)  $T_P = 1000^\circ\text{C}$ , b)  $T_P = 1100^\circ\text{C}$  u. c)  $T_P = 1200^\circ\text{C}$  ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 8,5$  W,  $v_L = 1000$  mm/min).

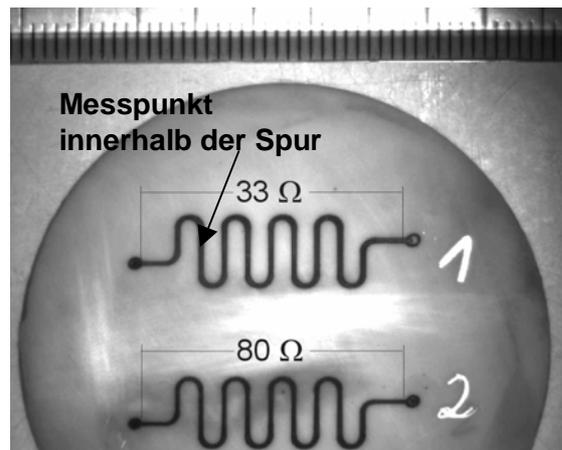
Mögliche Fehlstellen in Spuren, die bei niedrigen Vorheiztemperaturen hergestellt wurden, konnten anhand der entsprechenden photothermischen Aufnahmen gut identifiziert werden. Dies wird auch anhand von **Bild 3.93** deutlich. Die Aufnahmen der bei 1000°C hergestellten Spur (**Bild 3.92a** und **Bild 3.93a**) zeigten eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Substrat, die auf die Existenz von Rissen unterhalb der Spur zurückzuführen war. In der bei  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  hergestellten Spur (**Bild 3.92b**) traten Abschnitte mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit auf. Querrisse und Risse unterhalb der Spur führten zu einer Unterbrechung der hohen thermische Leitfähigkeit, was insbesondere in der Übersichtsaufnahme in **Bild 3.93b** zu sehen ist. Für Vorheiztemperaturen  $\geq 1200^\circ\text{C}$  (**Bild 3.92c**) lag dagegen eine durchgängig erhöhte Wärmeleitfähigkeit vor.



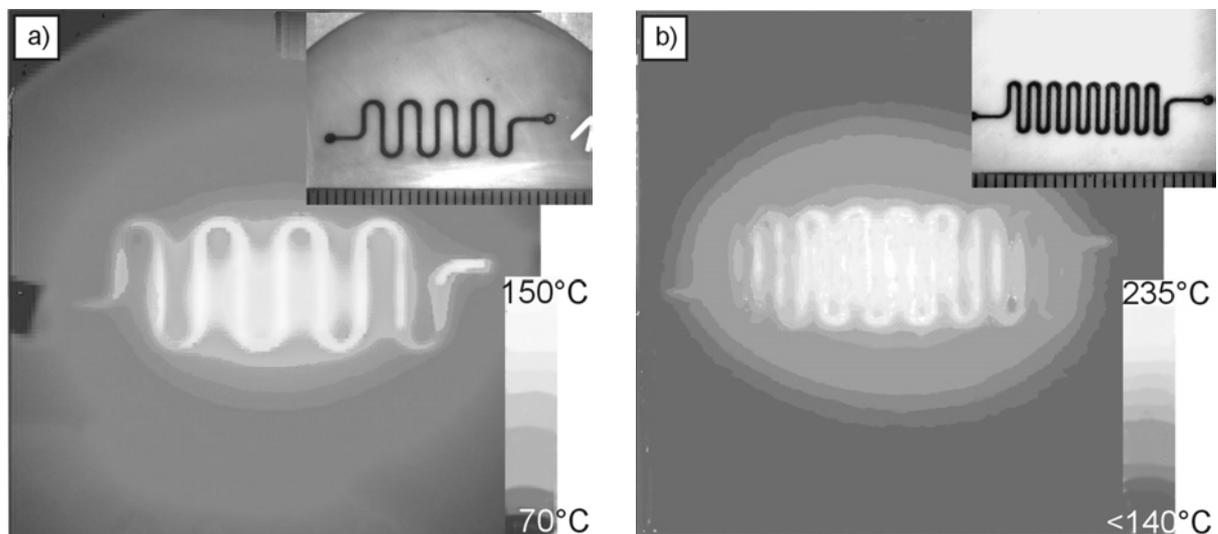
**Bild 3.93:** Photothermische Übersichtsaufnahmen (Amplitudenkontrast) zweier W-Spuren in Cordierit; Identifikation von Fehlstellen: a)  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , b)  $T_p = 1100^\circ\text{C}$  ( $f_{100}$ ,  $P_L(\text{FEHA}) = 8,5 \text{ W}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ).

### 3.5.5 Teststrukturen

Da die geradlinigen Leitpfade auf Wolframbasis sehr gute elektrische und thermische Eigenschaften aufwiesen, wurden die gewonnenen Erkenntnisse zur Herstellung von mäanderförmigen Teststrukturen genutzt (vgl. Kap. 2.4.5). **Bild 3.94** zeigt eine Cordieritprobe mit zwei derartigen, bei geringfügig unterschiedlichen Laserleistungen hergestellten, Strukturen. Der Unterschied im Gesamtwiderstand der Strukturen liegt in deren unterschiedlicher Breite und Tiefe begründet. Nach elektrischer Kontaktierung der Spurenden bewirkte das Anlegen einer Spannung ein Aufheizen der Strukturen und des umgebenden Substrates. Eine Thermokamera zeichnete die Temperaturverteilung während des Aufheizens auf. In **Bild 3.95** sind mit der Thermokamera angefertigte Aufnahmen zu sehen, die zwei Strukturen (Mäander Typ 1: weite Struktur, Mäander Typ 2: enge Struktur) in unterschiedlichen Aufheizstadien zeigen. Als Maximalspannung wurden 50 V angelegt. Dies führte nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts zu Temperaturen größer  $450^\circ\text{C}$  innerhalb der Spuren. Die zugehörige Substrattemperatur zwischen den kurvenförmigen Spurabschnitten lag bei dieser Spannung bei ca.  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ . Von einem weiteren Aufheizen über diese Temperaturen hinaus wurde abgesehen, da die Versuche an Luft durchgeführt wurden und die Oxidation des Wolframs einsetzte.



**Bild 3.94:** Cordieritsubstrat mit zwei mäanderförmigen Teststrukturen aus Wolfram  
( $v_L = 1000 \text{ mm/min}$   $T_p = 1250^\circ\text{C}$ , Sp.1):  $P_L(\text{FEHA}) = 8,5 \text{ W}$ ; Sp.2):  $P_L = 7 \text{ W}$ ).



**Bild 3.95:** Thermokamera-Aufnahmen: a) Mäander Typ 1: Temperaturfeld bei  $U \sim 20 \text{ V}$  ( $I \sim 0,3 \text{ A}$ ), b) Mäander Typ 2: Temperaturfeld bei  $U \sim 40 \text{ V}$  ( $I \sim 0,17 \text{ A}$ ).

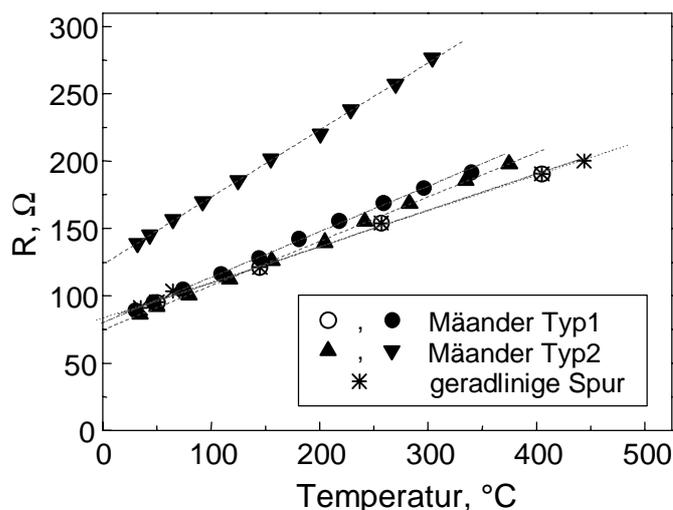
Zur genaueren Analyse des elektrischen Verhaltens der hergestellten Strukturen erfolgten temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstandes. Wie in **Bild 3.96** zu erkennen ist, zeigte sich für die untersuchten Leiterstrukturen innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls ein nahezu linearer Anstieg des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur, wie er typisch für Metalle ist. Die einzelnen Teststrukturen unterschieden sich teilweise in ihrem Absolutwiderstand, was auf die unterschiedlichen Längen bzw. Leitungsquerschnitte zurückzuführen ist, wiesen aber ein vergleichbares Anstiegsverhalten des Widerstandes mit der Temperatur auf. Der Temperaturkoeffizienten  $\alpha_R(T_0; T)$  [8] ist definiert über

$$\alpha_R(T_0; T) = \frac{1}{R(T_0)} \cdot \frac{R(T) - R(T_0)}{T - T_0} \quad (3.1)$$

mit  $T_0$  Anfangs-,  $T$  Endtemperatur und  $R(T)$  Widerstand bei Temperatur  $T$ .

Damit ergaben sich Werte  $\alpha_R(0; 300^\circ\text{C})$  zwischen  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  und  $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ . In der Literatur findet man für reines Wolfram etwas höhere Werte ( $\alpha_R(0; 100^\circ\text{C}) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  [114],  $\alpha_R(25; 125^\circ\text{C}) = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  [112],  $\alpha_R = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  [113]). Allgemein liegt der Temperaturkoeffizient für reine Metalle bei  $\alpha_R \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  [125]

Nach Abkühlung erfolgte eine Wiederholung der Messungen. Dabei konnte eine leichte Erhöhung des Absolutwertes des Widerstandes festgestellt werden. Diese könnte mit einer beginnenden Oxidation an der Spurenoberfläche begründet werden, durch die der leitfähige Volumenbereich reduziert wurde. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zeigte bei der Wiederholungsmessung ein zur Ausgangsmessung vergleichbares Verhalten.

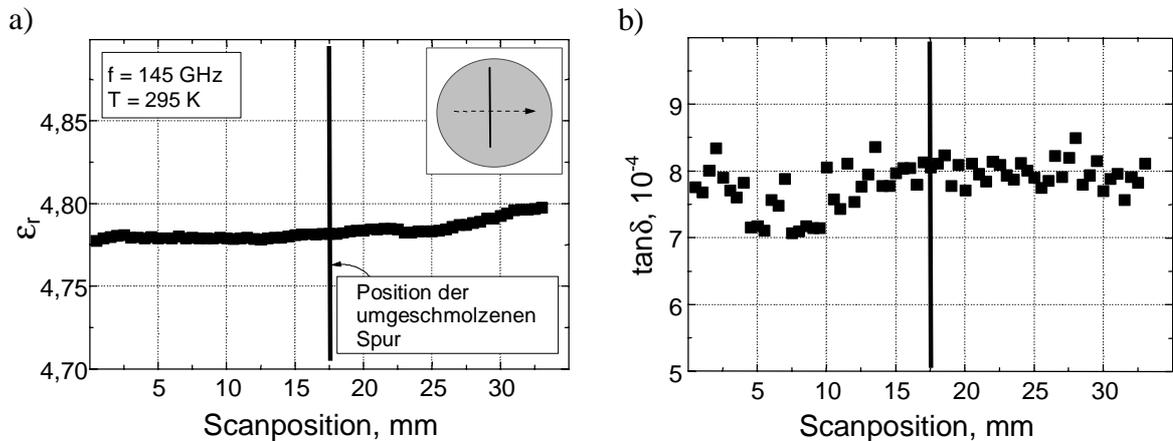


**Bild 3.96:** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verschiedener Teststrukturen aus Wolfram in Cordierit.

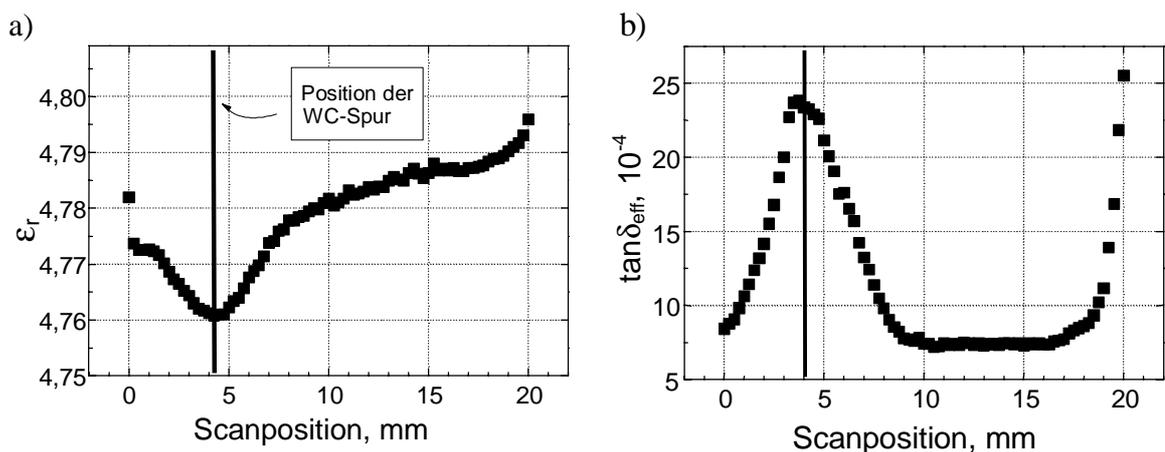
### 3.6 Dielektrische Eigenschaften der modifizierten Cordierit-Keramik

Die unbehandelten Cordieritsubstrate wiesen bei 90 GHz eine relative dielektrische Konstante von  $\epsilon_r = 4,78$  und einen Verlusttangens von  $\tan \delta = 6 \cdot 10^{-4}$  auf. Bei ca. 145 GHz betragen die entsprechenden Werte  $\epsilon_r = 4,81$  und  $\tan \delta \sim 7,5 \cdot 10^{-4}$ . Um den Einfluss der lokalen Modifikation zu ermitteln, wurden an ausgewählten Proben orts aufgelöste Messungen der dielektrischen Parameter und des Oberflächenwiderstandes  $R_s$  durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit dem bei 145 GHz betriebenen Messaufbau. **Bild 3.97** zeigt das Ergebnis eines radialen Linescans über eine bei  $1250^\circ\text{C}$  ohne Zusatz umgeschmolzene Spur. Sowohl für  $\epsilon$  als auch für  $\tan \delta$  war im Bereich der Spur keine Änderung festzustellen. Im Gegensatz dazu führte die Modifikation mit Zusatzstoff zu einer Veränderung dieser Parameter. So konnte eine mit WC dispergierte Spur ( $P_L = 25 \text{ W}$ ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ,  $T_P = 1250^\circ\text{C}$ ) durch die Messung der dielektrischen Parameter eindeutig detektiert werden. Wie aus **Bild 3.98** deutlich wird, führte der eingebrachte Zusatzstoff WC lokal zu einer leichten Verringerung von  $\epsilon_r$  (**Bild 3.98a**) und einer scheinbaren Erhöhung des ermittelten Wertes  $\tan \delta$  (**Bild 3.98 b**), während im Bereich des unbehandelten Substrates der unveränderte Wert von  $\tan \delta \sim 7,5 \cdot 10^{-4}$

vorlag. Der Anstieg bei maximaler radialer Position ist auf Randeffekte bei der Messung zurückzuführen.



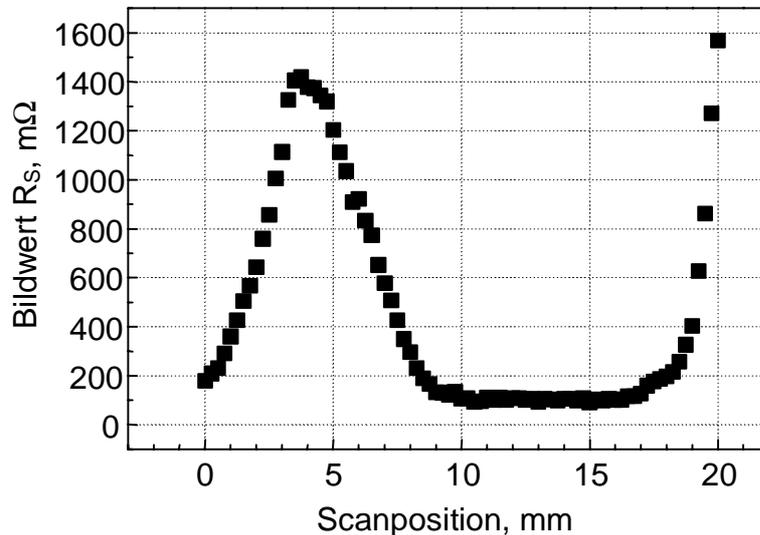
**Bild 3.97:** Dielektrische Parameter eines Cordieritprobe mit umgeschmolzener Spur; Linescan: a) rel. dielektrische Permittivität  $\epsilon_r$ , b) Verlusttangens  $\tan \delta$ .



**Bild 3.98:** Dielektrische Parameter einer Cordieritprobe mit WC-Spur ( $P_L = 25 \text{ W}$ ,  $v_L = 250 \text{ mm/min}$ ); Linescan: a) rel. dielektrische Permittivität  $\epsilon_r$ , b) Verlusttangens  $\tan \delta$ .

Der scheinbare Anstieg von  $\tan \delta$  wurde auf im Vergleich zum Kupferspiegel erhöhte ohmsche Verluste in der eingebrachten Leiterbahn zurückgeführt. So wurden aus den Daten der Messung die ortsaufgelösten Bildwerte des Oberflächenwiderstandes  $R_S$  (vgl. Kap. 2.4.3) berechnet. Die modifizierte Spur befand sich nach Einbau in den Resonator auf dem planaren Kupferspiegel. Das bedeutet, dass der Einfluss der Spur als eine Änderung des Oberflächenwiderstandes des Spiegels beschrieben werden kann. In **Bild 3.99** ist der gemessene Bildwert von  $R_S$  in Abhängigkeit von der Strahlposition aufgetragen. Im Bereich der WC-Spur kam es zu einer Erhöhung des Widerstandes gegenüber dem Wert für Kupfer ( $R_S(\text{Cu}) = 98 \text{ m}\Omega$  [122]). Die Messungen bestätigten damit die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Spur, die allerdings deutlich schlechter war als die des Kupferspiegels.

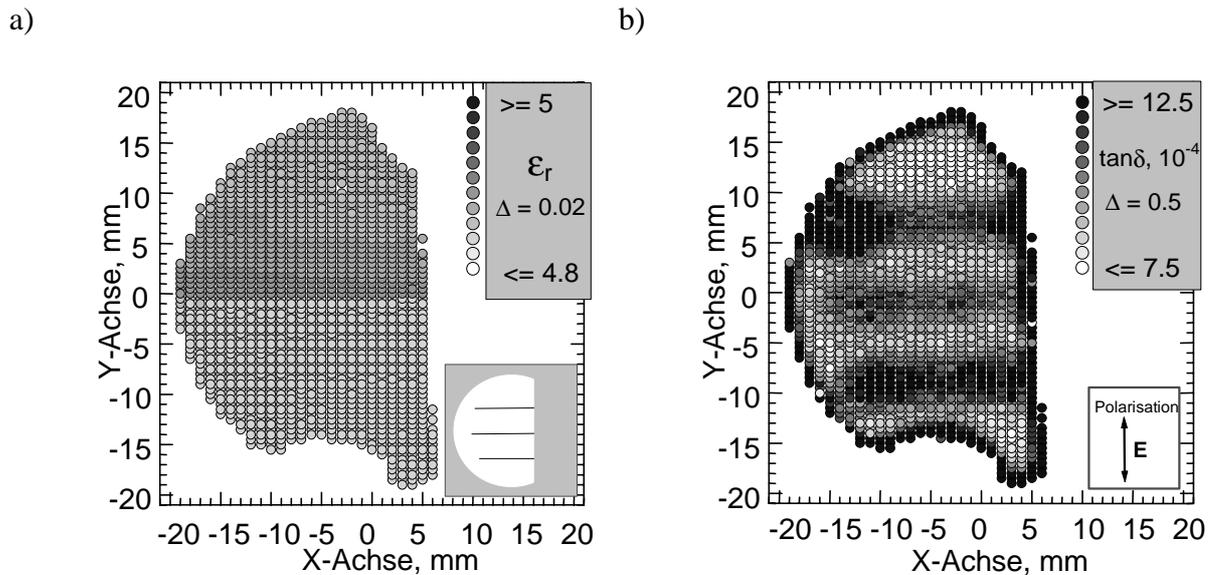
Eine Umrechnung der  $R_s$ -Bildwerte in die tatsächliche Widerstandsgröße der Spur, in die gewisse Interpretationen eingehen (mathematische Entfaltung), erfolgt im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse in Kap. 4. So ist die Breite der radialen Position, über die die scheinbaren (effektiven)  $\tan \delta$ -Werte und damit die  $R_s$ -Bildwerte variieren, im Wesentlichen durch die Größe der Strahltaile ( $2w_0 = 6,6 \text{ mm}$ ) gegeben.



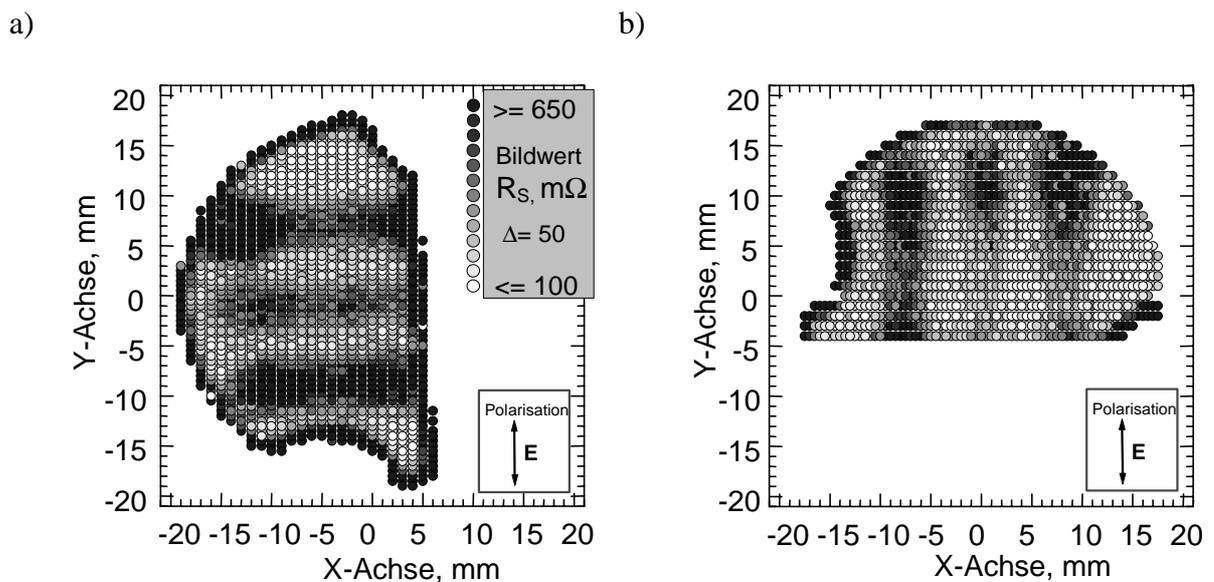
**Bild 3.99:** Bildwert des Oberflächenwiderstandes für eine Cordieritprobe mit WC-Spur.

Messungen der dielektrischen Parameter bzw. des Oberflächenwiderstandes erfolgten auch an mit Wolfram dispergiertem Cordierit. Mit der orts aufgelösten Messung wurde nahezu die vollständige Probenfläche (Einschränkungen am Rand aufgrund der Probenhalterung) charakterisiert. Aus den Messdaten erfolgte die Bestimmung der entsprechenden Parameter und als Ergebnis wurden Kartierungen der dielektrischen Parameter und des Oberflächenwiderstandes erstellt. In **Bild 3.100** sind die Ergebnisse der  $\epsilon_r$ - und  $\tan \delta$ -Auswertung für eine mit drei W-Spuren modifizierte Probe dargestellt (Messung nach Absägen des für den Querschliff benötigten Probenteils).

Im Bild von  $\epsilon_r$  waren die auf dem Substrat aufgetragenen W-Spuren nicht eindeutig zu identifizieren (siehe **Bild 3.100a**). Im Bild von  $\tan \delta$  grenzen sie sich aber durch erhöhte Verlustwerte deutlich vom umgebenden Substrat ab (**Bild 3.100b**). Dies übersetzt sich entsprechend in das Bild des Oberflächenwiderstandes, wie in **Bild 3.101** zu erkennen ist. Messungen, bei denen das E-Feld senkrecht zu den Spuren polarisiert war (**Bild 3.101a**), lieferten im Bereich der W-Leitpfade gegenüber dem Kupferspiegel erhöhte Werte des Oberflächenwiderstandes. Auch bei paralleler Ausrichtung des E-Feldes traten die W-Spuren deutlich durch ihre veränderte elektrische Leitfähigkeit hervor (**Bild 3.101b**).



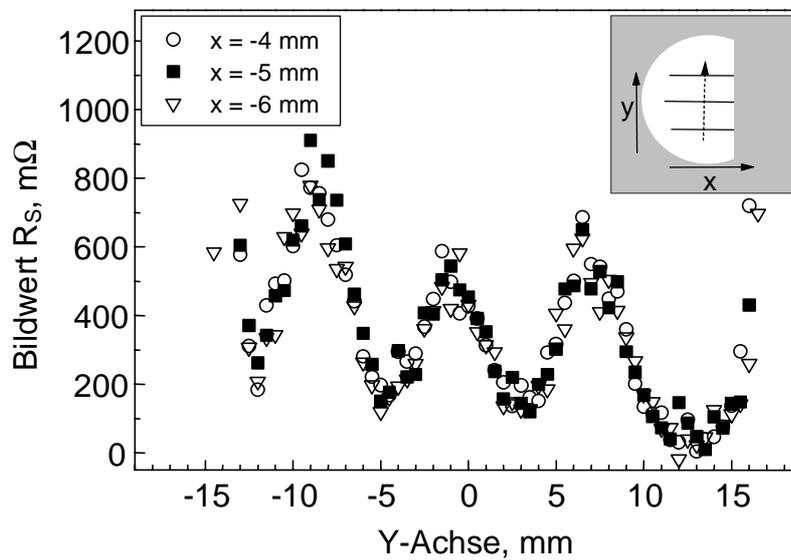
**Bild 3.100:** Kartierung einer Cordieritprobe mit drei W-Spuren:  
 a) Ergebnis der  $\epsilon_r$ -Auswertung, b) Ergebnis der  $\tan \delta$ -Auswertung.



**Bild 3.101:** Kartierung einer Cordieritprobe mit drei W-Spuren im Bild einer inhomogenen  $R_S$ -Verteilung am Planspiegel: a) Polarisation des E-Feldes senkrecht zu den Spuren, b) Polarisation des E-Feldes parallel zu den Spuren.

Zur quantitativen Bestimmung des Verlaufes des Oberflächenwiderstandes wurden Linescans senkrecht über die Spuren hinweg durchgeführt. Die Messungen erfolgten an drei verschiedenen nah beieinanderliegenden X-Positionen, um eine statistische Mittelung zu erhalten. Das Ergebnis ist in **Bild 3.102** zu sehen. Wie bei der einzelnen WC-Spur in **Bild 3.98** zeigten sich auch hier im Bereich der leitfähigen Spuren Überhöhungen im Bildwert des Oberflächenwiderstandes. Die Absolutwerte des Widerstandes waren aber deutlich

niedriger als im Fall der WC-Spur, was auf die bessere Leitfähigkeit der W-Leitpfade hinweist. Eine Abschätzung des Widerstandswertes für die eine Entfaltung des gewonnenen Bildwertes nötig ist, erfolgt in Kap. 4.

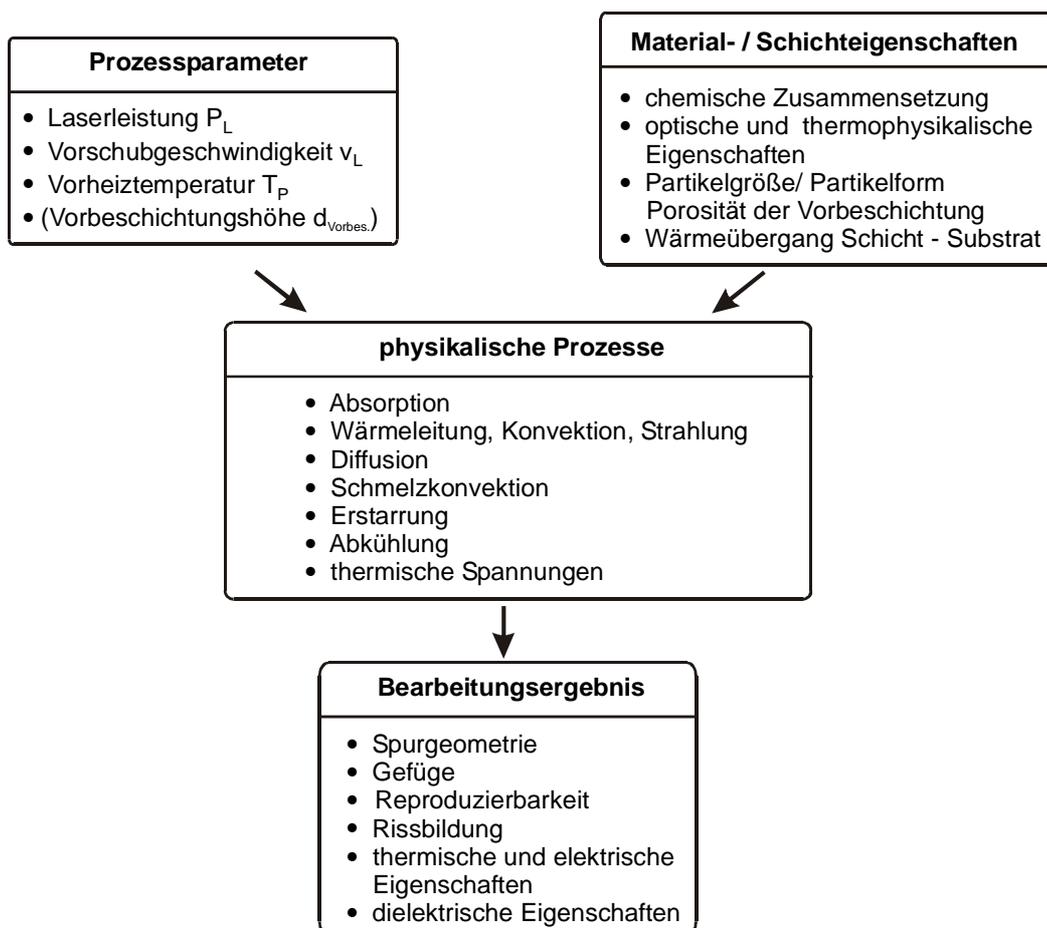


**Bild 3.102:** Linescans parallel zur Y-Achse: Bildwert des Oberflächenwiderstandes für verschiedene X-Positionen (E-Feld senkrecht zu den modifizierten Spuren).

## 4 Diskussion

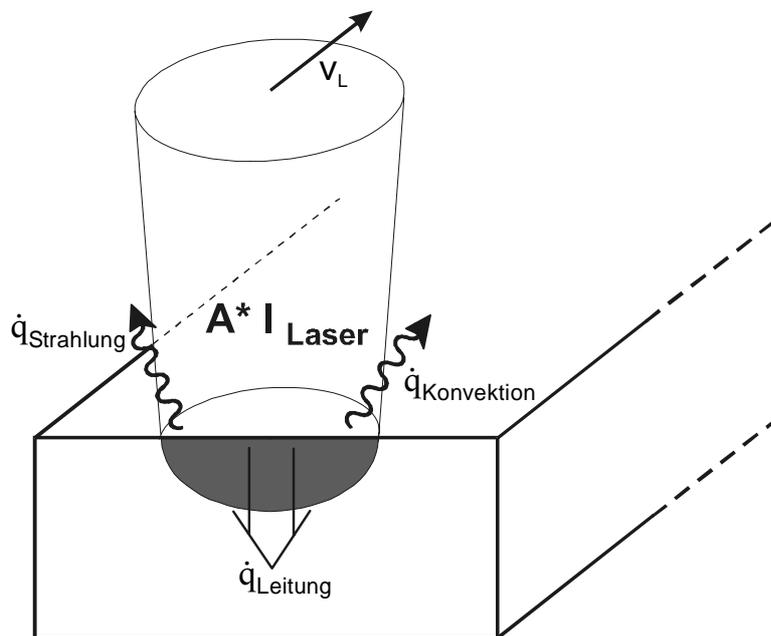
In der vorliegenden Arbeit wurde die laserinduzierte Oberflächenmodifikation zur Herstellung von thermischen und elektrischen Leitpfaden untersucht. Dazu gehörte insbesondere die Ermittlung geeigneter Verfahrensparameter und die Untersuchung ihres Einflusses auf das entstehende Gefüge und dessen Eigenschaften. Der Modifikationsprozess erfolgte unter Einsatz verschiedener Zusatzstoffe, deren Kompatibilität mit dem keramischen Substratwerkstoff Cordierit untersucht wurde.

Die lasergestützte Randschichtbehandlung der Cordierit-Keramik führte lokal zur Bildung einer flüssigen Phase. Nach einer Neuverteilung von Stoffteilchen (Atomen) in der Schmelze, erstarrte diese aufgrund der auf den Laserprozess folgenden Abkühlung. Die Vorgänge, die bei der Lasermaterialbearbeitung auftreten, sind durch eine Vielzahl **physikalischer Prozesse** bestimmt. **Bild 4.1** gibt eine Übersicht über die wichtigsten Prozessparameter und Materialeigenschaften sowie die während der Randschichtmodifizierung auftretenden physikalischen Phänomene.



**Bild 4.1:** Verfahrensparameter und physikalische Prozesse bei der laserinduzierten Randschichtmodifizierung.

Neben den reinen **Prozessparametern** Laserleistung, Strahlquerschnitt, Geschwindigkeit und Vorheiztemperatur, die gezielt eingestellt werden können, spielen auch die **Eigenschaften von Grundwerkstoff und Vorbeschichtung**, d.h. deren chemische Zusammensetzung, die Partikelgröße und -form sowie die physikalischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Substratwerkstoff und Zusatzstoff sind über die Materialauswahl festgelegt. Eine beliebige Variation ihrer Eigenschaften ist nicht möglich. Die während der Laserbehandlung auftretenden Prozesse werden von der Gesamtheit der genannten Parameter beeinflusst. Über den **Absorptionskoeffizienten A** der Keramik bzw. der Vorbeschichtung bestimmt sich der Anteil der vorgegebenen Laserenergie, der in das Werkstück eingekoppelt wird. Der **Nettowärmefluss** durch die Oberfläche in das Werkstück  $\dot{q}_{\text{Leitung}}$  ( $\dot{q}$ : flächenbezogener Wärme/Energiestrom) setzt sich zusammen aus der auf die Fläche bezogenen absorbierten Laserleistung  $A \cdot I_{\text{Laser}}$  ( $I = P_L/\text{Fläche}$ ), den Verlusten durch **Emission thermischer Strahlung**  $\dot{q}_{\text{Strahlung}}$  aus der heißen Oberfläche und den Verlusten durch **konvektiven Wärmestrom**  $\dot{q}_{\text{Konvektion}}$  an die umgebende Atmosphäre (vgl. **Bild 4.2**). Der Energieeintrag führt zur Erwärmung der obersten Randschicht und lokal zur Überschreitung der Schmelztemperatur. **Diffusionsprozesse** und **Schmelzbadkonvektion** bewirken eine Umordnung von Stoffteilchen innerhalb des aufgeschmolzenen Bereichs. Im Falle eines Zusatzstoffes werden zusätzlich neue Stoffteilchen (z.B. in der Form von Partikeln) in die Schmelze eingebracht und mit dieser durchmischt. Die Abkühlung führt schließlich zur Erstarrung der Schmelze.



**Bild 4.2:** Energieströme bei der laserinduzierten Randschichtmodifizierung eines Werkstücks.  $\dot{q}_{\text{Leitung}} = A \cdot I_{\text{Laser}} - \dot{q}_{\text{Strahlung}} - \dot{q}_{\text{Konvektion}}$  mit  $I = P/\text{Fläche}$  und  $\dot{q}$  flächenbezogener Wärmestrom.

Das Ergebnis der Laserbearbeitung hängt stark vom Ablauf der beschriebenen Prozesse ab. Die Spurgröße (Breite  $b$  und Tiefe  $d$ ) ist abhängig von der eingebrachten Energiedichte und das entstehende Gefüge bestimmt sich aus der Zusammensetzung der Vorbeschichtung und

den nach dem Laserprozess im Schmelzbad auftretenden Abkühlraten. Die Größe der Abkühlgeschwindigkeit hat außerdem einen signifikant Einfluss auf die **Rissbildung**. Dauer und Stärke der auftretenden Schmelzbadbewegung beeinflussen die Aufmischung mit den Partikeln aus der Vorbeschichtung, wodurch wiederum die **thermischen und elektrischen Eigenschaften** des entstandenen Composites festgelegt werden.

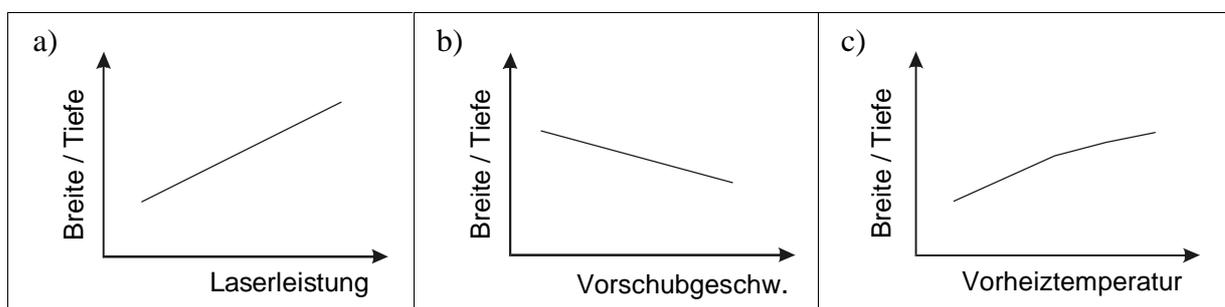
In den folgenden Abschnitten sollen die dargestellten Phänomene analysiert werden. Dazu müssen die Ergebnisse der Experimente genauer betrachtet werden.

#### 4.1 Spurgeometrie und Gefüge

In diesem Abschnitt soll der Einfluss verschiedener Faktoren (Prozessparameter, Schmelzbadströmung, Eigenschaften der Vorbeschichtung und Erstarrungsbedingungen) auf die Spurgeometrie, d.h. die Spurbreite und -tiefe sowie auf das Gefüge, d.h. die Ausbildung verschiedener Phasen und die Mikrostruktur geklärt werden.

##### A) Prozessparameter

Der Einfluss von **Laserleistung  $P_L$**  und **Vorschubgeschwindigkeit  $v_L$**  wurde anhand der Experimente zum Umschmelzen der Cordierit-Keramik deutlich. **Bild 4.3** zeigt den qualitativen Verlauf von Spurbreite  $b$  und Spurtiefe  $d$  in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern (**Bild 4.3a** u. **b**).



**Bild 4.3:** Qualitative Abhängigkeit der Spurbreite und -tiefe von der Laserleistung, der Vorschubgeschwindigkeit und der Vorheiztemperatur beim Umschmelzen von Cordierit.

Für den Laserenergieeintrag gilt (nach [126]):

$$W \propto \frac{1}{B_L} \cdot \frac{P_L}{v_L} \quad (4.1)$$

mit  $B_L$ : Breite des fokussierten Laserstrahls  
 $P_L$ : Laserleistung  
 $v_L$ : Vorschubgeschwindigkeit

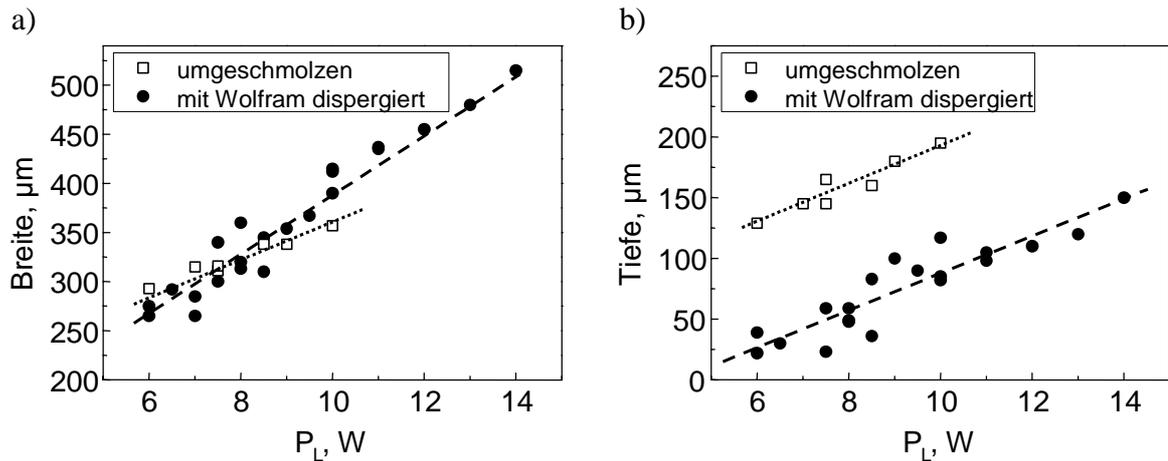
Eine Vergrößerung der Laserleistung bzw. eine Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit führt nach (4.1) zu einer Erhöhung der eingekoppelten Gesamtenergie und damit zur

Vergrößerung des Schmelzbadbereiches. Dies wird durch die Grafiken in **Bild 4.3a** und **b** bestätigt. Aus den Proportionalitäten zwischen  $P_L$  und  $b$  bzw.  $P_L$  und  $d$  folgt auch der experimentell festgestellte lineare Zusammenhang zwischen Spurbreite und -tiefe (vgl. **Bild 3.15** und **Bild 3.23**). Die hergestellten Spuren wiesen demnach im betrachteten Leistungsbereich ein festes Aspektverhältnis auf, welches von der gewählten Fokussierungsart abhing. Bei einer Spurtiefe von  $d = 0 \mu\text{m}$  ergab sich aus den ermittelten Zusammenhängen theoretisch eine endliche Spurbreite ( $b > 0 \mu\text{m}$ ), was auf die laterale Ausdehnung der Laserstrahls im Fokus hinweist (vgl. **Bild 3.15**  $d = 0 \mu\text{m}$  bei  $b = 50 \mu\text{m}$  für den FEHA-Laser und  $b = 175 \mu\text{m}$  für den TRUMPF-Laser).

Die im Falle der Herstellung mit dem FEHA-Laser auftretende größere Tiefe bei umgeschmolzenen Spuren (vgl. Kap. 3.3.1B) lässt sich auf die Energieverteilung der angeregten Mode zurückführen. Während die  $TM_{01}^*$ -Mode des TRUMPF-Lasers in der Mitte ein Intensitäts-Minimum aufweist, liegt beim FEHA-Laser ein Intensitäts-Maximum vor ( $TEM_{00}$ -Mode mit Gauß-Verteilung).

Auch die Vorheiztemperatur hatte einen Einfluss auf die Größe des modifizierten Bereiches. Der Anteil der eingekoppelten Laserenergie, der zum Erreichen der Schmelztemperatur benötigt wird, ist im Falle größerer **Vorheiztemperaturen** geringer, da eine kleinere Temperaturdifferenz zu überwinden ist. Die eingekoppelte "überschüssige" Energie konnte genutzt werden, um ein größeres Volumen aufzuschmelzen. Deshalb war mit Erhöhung der Vorheiztemperatur eine Zunahme der Spurgröße zu beobachten (vgl. **Bild 4.3c**).

Der vorgestellte Trend der Abhängigkeiten zwischen Laserparametern und Spurgröße hatte auch im Falle des Einsatzes eines Zusatzstoffes seine Gültigkeit (vgl. **Bild 3.36**, **Bild 3.48**, **Bild 3.56**). Mit Erhöhung der Laserleistung nahm die Größe des Dispergierbereiches zu. Während sich bei gleicher Laserleistung die Spurbreiten von W-dispergierter und umgeschmolzener Cordierit-Keramik kaum unterschieden, lag die Schmelzbadtiefe  $d_s$  der dispergierten Cordierit-Keramik bei kleineren Werten als in den umgeschmolzenen Keramiken. Dieser Einfluss der Vorbeschichtung wird anhand der Grafiken in **Bild 4.4** deutlich. Die signifikante Reduzierung der Schmelzbadtiefe war darauf zurückzuführen, dass nur ein Bruchteil der eingestrahnten Laserleistung tatsächlich zum Aufschmelzen genutzt werden konnte. Das im Wellenlängenbereich des  $CO_2$ -Lasers kleine Absorptionsvermögen von Wolfram im Vergleich zu keramischen Materialien sowie die mögliche Streuung des Laserstrahls an den Partikeln der Vorbeschichtung führte dazu, dass nur ein geringer Anteil der Laserleistung tatsächlich zur Erwärmung genutzt wurde. Zusätzlich führte die Wärmeleitung innerhalb der Wolframbeschichtung zur Reduzierung der für den Schmelzprozess zur Verfügung stehenden Energie.

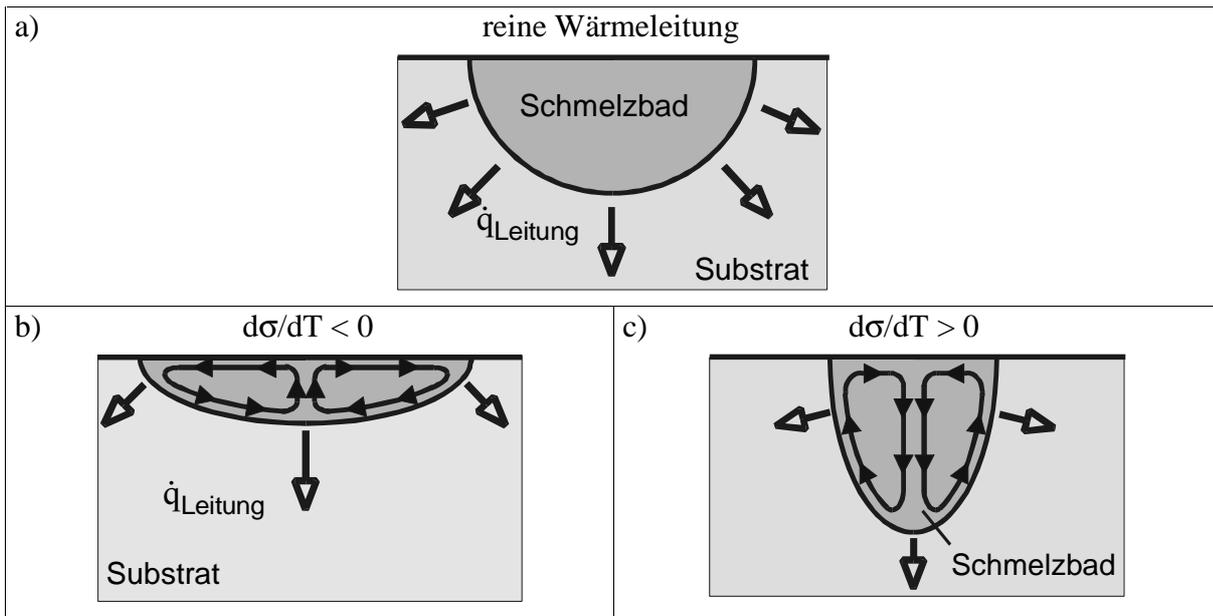


**Bild 4.4:** Vergleich der Abhängigkeit von Spurbreite und -tiefe von der Laserleistung für umgeschmolzene und mit Wolfram dispergierte Spuren ( $d_{\text{Vorbesch.}} \sim 50 \mu\text{m}$ ) (FEHA-Laser,  $f_{100}$ ,  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ,  $1250^\circ\text{C} \leq T_p \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

### B) Schmelzbadkonvektion/ strömung

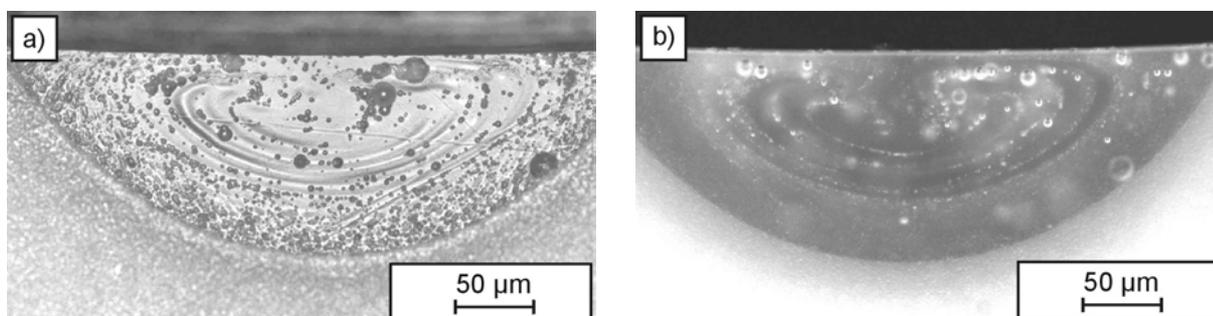
Die Spurgeometrie wird neben der Laserenergie und dem Zusatzstoff auch von der auftretenden **Schmelzbadbewegung** beeinflusst. Der von der Werkstoffoberfläche absorbierte Teil der Laserenergie führt zur Temperaturerhöhung und zur Ausbildung eines Schmelzbades, welches in der Mitte eine deutlich höhere Temperatur aufweist als am Rand. Aus den starken Temperaturgradienten in horizontaler und vertikaler Richtung ergeben sich Dichteunterschiede innerhalb der Schmelze. Diese führen zu schwerkraftbedingten Auftriebskräften und zur freien- oder Naturkonvektion [127-129]. Gleichzeitig kommt es im Falle freier Oberflächen zu einer Strömung aufgrund des Gradienten der Oberflächenspannung  $\sigma$ . Die als Marangoni-Konvektion bezeichnete Strömung verläuft von Bereichen niedriger Oberflächenspannung hin zu Bereichen hoher Oberflächenspannung [130]. Aufgrund der geringen Dimension des Schmelzbades ist die durch die Auftriebskräfte bestimmte Naturkonvektion im Allgemeinen klein gegen die durch den Gradienten der Oberflächenspannung angeregte Strömung. Die tatsächlichen Verhältnisse bestimmen sich aus der Größe der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha_T$  und der Größe der Ableitung der Oberflächenspannung nach der Temperatur  $d\sigma/dT$ . Ist die Marangoni-Konvektion der dominierende Antrieb für die Schmelzbadströmung, ergeben sich in Abhängigkeit vom Temperaturverhalten der Oberflächenspannung verschiedene Strömungsrichtungen, die in **Bild 4.5** skizziert sind. Bei reiner Wärmeleitung ergibt sich im Falle eines isotropen Substrates ein halbkreisförmiges Schmelzbad (**Bild 4.5a**). Nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur ab ( $d\sigma/dT < 0$ ), liegt in der Spurmittle, in der die Schmelze am heißesten ist, eine niedrigere Oberflächenspannung vor als am Rand. Deshalb fließt die Schmelze von der Mitte zum Rand hin und dort nach unten und in der Schmelzbadmitte wieder nach oben. Insgesamt findet ein Massefluss der heißen Schmelze nach außen statt und dann im Randbereich der Spur nach unten. Dadurch wird das Schmelzbad in die Breite gezogen (**Bild 4.5b**). Steigt dagegen die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur ( $d\sigma/dT > 0$ ), ergibt sich die umgekehrte Schmelzbadbewegung. Die

heiße Schmelze fließt zuerst in der Spurmittle nach unten und bedingt ein in die Tiefe ausgedehntes Schmelzbad (**Bild 4.5c**). Für hochreine Metalle (z.B. Eisen) ist  $d\sigma/dT < 0$  und es bilden sich Schmelzbäder wie in **Bild 4.5b** aus. Zusätze können zu einem veränderten Verlauf der Oberflächenspannung mit der Temperatur führen. Für schwefelhaltiges Eisen ergibt sich z.B. eine positive Ableitung und damit ein in die Tiefe ausgedehntes Schmelzbad. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für austenitischen Stahl beobachtet. Für den reinen Stahl gilt  $d\sigma/dT < 0$ , während Verunreinigungen, z.B. mit Schwefel, zu  $d\sigma/dT > 0$  führen [131].



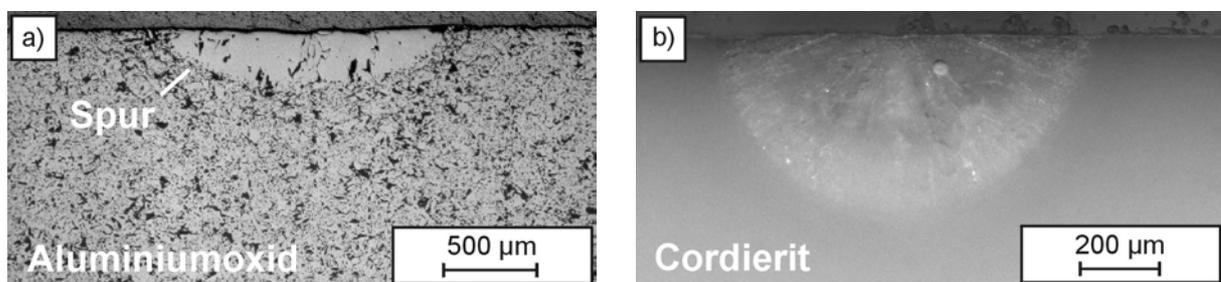
**Bild 4.5:** a) Schmelzbadgeometrie für ein isotropes Substrat im Falle reiner Wärmeleitung und schematische Darstellung der Strömungsverhältnisse in einem Schmelzbad (Marangoni-Konvektion) für unterschiedliches Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung : b)  $d\sigma/dT < 0$  und c)  $d\sigma/dT > 0$ .

Auch in umgeschmolzenen Cordierit-Keramiken der vorliegenden Untersuchung konnte die Existenz derartiger Strömungen nachgewiesen werden. **Bild 4.6** zeigt eine Spur mit einer, aufgrund eingeschlossener Gasblasen sichtbaren, eingefrorenen Schmelzbadverwirbelung.



**Bild 4.6:** LM-Aufnahmen einer umgeschmolzenen Spur in Cordierit: Eingefrorene Schmelzbadbewegung (sichtbar durch eingeschlossene Gasblasen). a) Hellfeld-Aufnahme (Probe geätzt), b) Dunkelfeld-Aufnahme.

Zu Vergleichszwecken wurden die Schmelzspuren in Cordierit typischen Spuren in Aluminiumoxid gegenübergestellt (Al24, Friatec, Eigenschaften vgl. z.B. [102]). Es zeigten sich signifikante Unterschiede in der Schmelzbadausbildung. Während der Querschnitt umgeschmolzener kristallin erstarrter Cordieritspuren nahezu halbkreisförmig war (vgl. z.B. auch **Bild 3.12**), wiesen die Spuren in Aluminiumoxid einen stärker in die Breite gezogenen Querschnitt mit deutlich geringer Tiefe auf [132]. Dies wird anhand der Aufnahmen in **Bild 4.7** deutlich, die zwei Spuren zeigen (**Bild a**: Al24, **Bild b**: Cordierit), die unter Einsatz des Linienfokus und bei Vorheizen an Luft hergestellt wurden. Da, wie im Vorangegangenen dargestellt, das Aspektverhältnis der Schmelzspuren über einen weiten Leistungsbereich konstant blieb, können die beiden Spuren trotz der unterschiedlichen Herstellungsbedingungen ( $P_L$ ,  $v_L$ ,  $T_P$ ) bezüglich ihrer Schmelzbadgeometrie einander gegenübergestellt und verglichen werden.

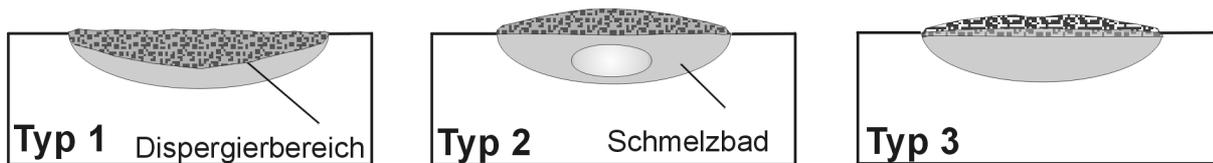


**Bild 4.7:** LM-Aufnahmen umgeschmolzener Spuren ( $f_{\text{Linie}}$ , TRUMPF-Laser): Vergleich der Schmelzbadgeometrie in a) Aluminiumoxid (Al 24-Friatec,  $P_L \sim 75$  W,  $v_L = 500$  mm/min,  $T_P = 1500^\circ\text{C}$ ) und b) Cordierit ( $P_L \sim 60$  W,  $v_L = 750$  mm/min,  $T_P = 1300^\circ\text{C}$ , Dunkelfeld-Aufnahme).

Aufgrund des in die Tiefe ausgedehnten Schmelzbades von Cordierit wurde davon ausgegangen, dass die Schmelzbadkonvektion in diesem Fall in der Spurmitte nach unten gerichtet war. Dies würde eine Marangoni-Konvektion aufgrund eines positiven  $d\sigma/dT$  (vgl. **Bild 4.5c**) voraussetzen. Da sich ein halbkreisförmiger Querschnitt theoretisch auch bei reiner Wärmeleitung ausbildet (vgl. **Bild 4.5a**), wäre auch eine nur schwach ausgebildete Marangoni-Strömung denkbar, die bei rascher Erstarrung kaum Einfluss auf die Geometrie des Schmelzbades hatte.

### C) Vorbeschichtung / Zusatzstoffe

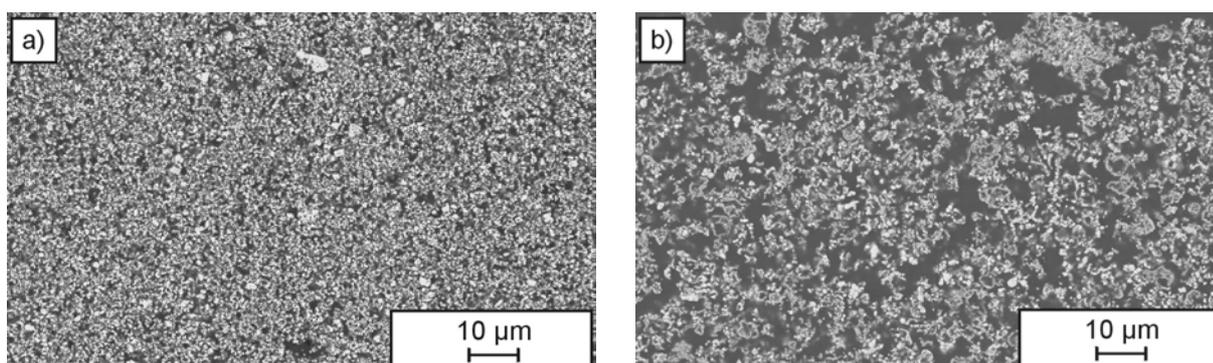
Im Falle der dispergierten, d.h. mit Zusatzstoff modifizierten Cordierit-Keramik, wurden allgemeine Aussagen über die Schmelzbadbewegung dadurch erschwert, dass sich die mit den verschiedenen Zusatzstoffen dispergierten Cordierit-Keramiken ganz unterschiedlich verhielten. Während die Lasermodifizierung mit dem Zusatzstoff Wolframkarbid eher zu einer WC-Beschichtung auf der führte und nur ein sehr schmaler Aufmischungsbereich existierte, trat im Falle von Titankarbid und Wolfram eine gute Durchmischung von Zusatzstoff und schmelzflüssiger keramischer Phase auf [133]. In **Bild 4.8** sind die relevanten Merkmale anhand typischer Querschliffe dispergierter Spuren skizziert.



**Bild 4.8:** Schematische Darstellung verschiedener Spurtypen.

Typ 1 zeigt eine “ideale“ Spur, gekennzeichnet durch einen gut durchmischten Dispergierbereich eingebettet in das Grundmaterial. Dies traf für den Typ 2 nicht zu. Hier lag der Dispersionsbereich fast vollständig oberhalb der Substratoberfläche. Ein Einsinken von Dispersoiden in das Schmelzbad unterhalb der Substratoberfläche trat praktisch nicht auf. Zusätzlich kam es häufig zur Ausbildung von Lunkern im Schmelzbad unterhalb des Dispergierbereiches. Typ 3 war gekennzeichnet durch einen sehr schmalen Dispergierbereich und eine darauf befindliche Beschichtung aus verdichteten Partikeln. Die mit Wolfram und Titankarbid modifizierte Cordierit-Keramiken erstarrten im Allgemeinen als Typ 1. Bei ungünstiger Prozessführung, z.B. bei zu kleinen Vorheiztemperaturen oder zu hoher Vorbeschichtungshöhe trat für TiC-dispergierte Keramik auch Typ 2 auf. Typ 3 beschreibt die mit WC modifizierte Cordierit-Keramik.

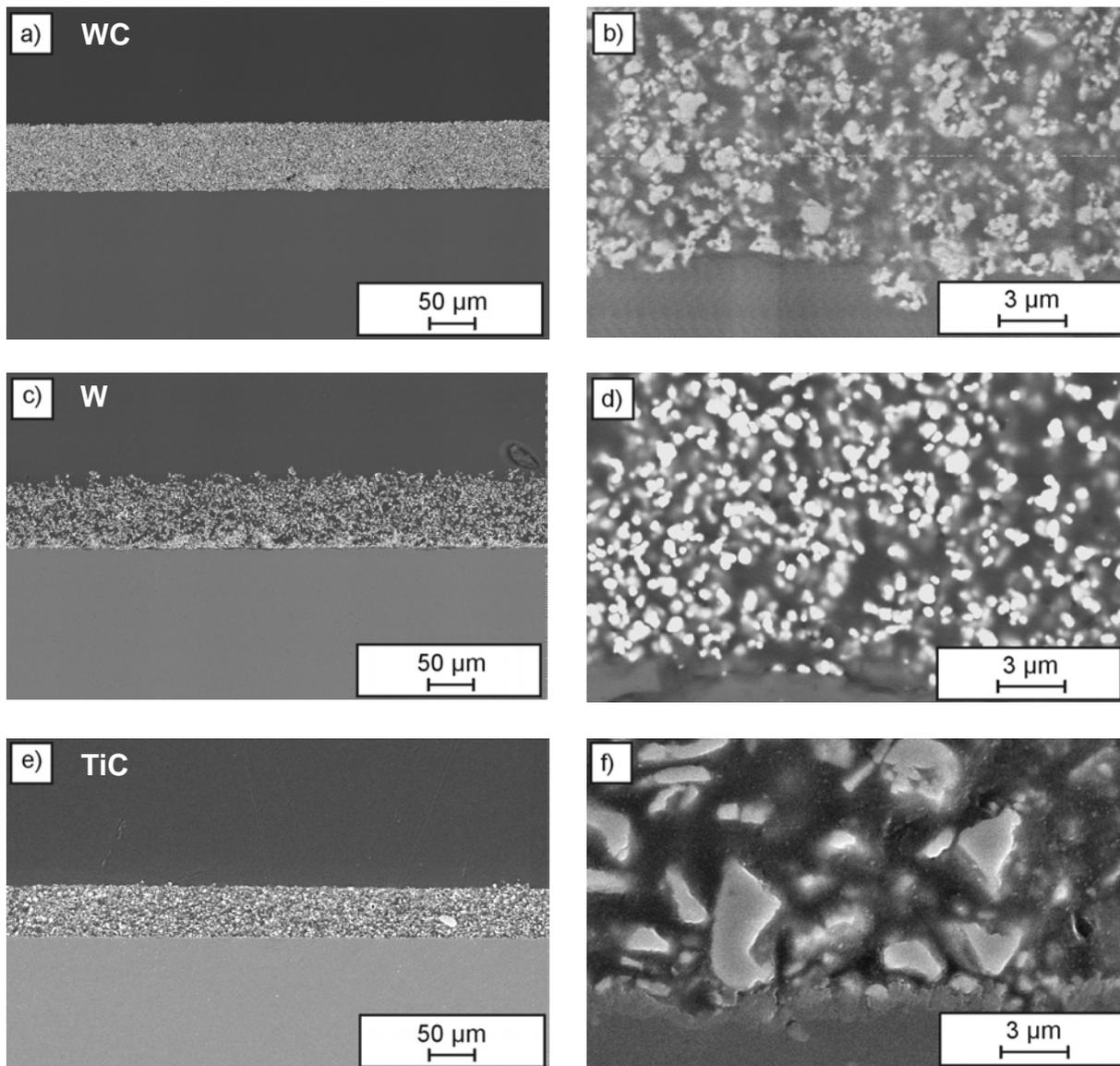
Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten sind unter anderem in den Eigenschaften der **Vorbeschichtungen** zu suchen. Die eingesetzten Pulver wiesen unterschiedliche Partikelgrößen auf. Für das TiC-Pulver lag eine relativ breite Verteilung der Partikelgröße von  $< 1 \mu\text{m}$  bis hin zu  $8 \mu\text{m}$  vor. Das WC- und das W-Pulver wiesen kleinere Partikel mit Größen  $< 1 \mu\text{m}$  auf, die allerdings teilweise agglomeriert vorlagen. REM-Aufnahmen von auf Cordieritsubstraten aufgetragenen Vorbeschichtungen zeigten, dass sich die Dichten der Pulvervorbeschichtungen unterschieden. Die Gegenüberstellung in **Bild 4.9** zeigt Ausschnitte aus einer WC-Vorbeschichtung (**Bild 4.9a**) und einer W-Vorbeschichtung (**Bild 4.9b**). Die WC-Partikel waren erheblich dichter gepackt als die W-Partikel.



**Bild 4.9:** REM-Aufnahmen von Vorbeschichtungen aus a) Wolframkarbid und b) Wolfram.

Zusätzlich wirkte sich das Aufheizen der Substrate auf die Beschichtung aus. Sintereffekte an eng gepackten Partikelansammlungen, die zu einer Verdichtung führten, waren möglich. **Bild 4.10** zeigt Aufnahmen von Vorbeschichtungen nach dem Aufheizen. In den **Bild 4.10a, c** und **e** sind Übersichtsaufnahmen zu sehen, anhand derer die Dichte der Vorbeschichtungen abgelesen werden kann. Die Aufnahmen zeigen auch, dass die Anbindung der Vorbeschichtung zum Cordieritsubstrat unterschiedlich ausgeprägt war, obwohl die einzelnen Substrate vor der Laserbehandlung gleich behandelt wurden. Die **Bild 4.10b, d** und **f** zeigen die zugehörigen Vergrößerungen aus dem Übergangsbereich zwischen Vorbeschichtung und Substrat. Während die Partikel im Falle der WC-Vorbeschichtung dicht auf dem Substrat auflagen, war der Übergang zwischen W-Schicht und Substrat durch Spalte gekennzeichnet. Die am Übergangsbereich dichter gepackten W-Partikel befanden sich auf einer teilweise durch feine Risse gekennzeichneten Substratoberfläche. Für Partikel aus der TiC-Beschichtung galt Ähnliches. Auch hier lag keine wirkliche Haftung der Vorbeschichtung auf dem Substrat vor. Einzelne kleine TiC-Partikel waren in Vertiefungen der Substratoberfläche eingelagert, welche dadurch eine sehr raue Oberfläche besaß, so dass sich zwischen ihr und der Beschichtung Ritzen und Spalten ausbildeten. Dieser unterschiedlich stark ausgebildete Kontakt zwischen Beschichtung und Substrat lässt auf während des Aufheizprozesses und der Haltezeit bei Endtemperatur auftretende unterschiedlich stark ausgeprägte Sinterprozesse zwischen der Cordierit-Keramik und den Partikeln aus der Vorbeschichtung schließen.

Es ist davon auszugehen, dass die unterschiedliche Dichte der Vorbeschichtungen, insbesondere nach dem Aufheizen, wie auch die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Schicht hatten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Messungen zum **Absorptionsverhalten** der Hartstoff- bzw. Wolfram-Vorbeschichtung durchgeführt und auch in der Literatur findet man nur vereinzelte Angaben. Qualitativ lässt sich aber feststellen, dass sowohl TiC, WC wie auch W im Bereich der CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung von  $\lambda \sim 10,6 \mu\text{m}$  eine deutlich schlechtere Absorption aufweisen als das keramische Substratmaterial. Deshalb kam es im Falle der Modifikation mit Zusatzstoff zu der bereits dargestellten Abnahme der Schmelzbadtiefe (vgl. **Bild 4.4b**). Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass größere Partikel das Absorptionsverhalten begünstigen. Dies könnte erklären, warum die Breite der TiC-Spuren bei etwas größeren Werten lag als die der W-Spuren (vgl. **Bild 3.36** TiC mit **Bild 3.56** W). Zusätzlich besitzt Wolfram eine signifikant höhere Wärmeleitfähigkeit als TiC ( $\lambda_{\text{therm.,W}} \sim 170 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_{\text{therm.,TiC}} \sim 20 \text{ W/mK}$ ). Ein Teil der eingestrahelten Energie wurde demnach sehr schnell innerhalb der Beschichtung abgeführt und stand damit nicht für die Schmelzbadbildung zur Verfügung, was zu einer Verkleinerung des Schmelzbades führte.



**Bild 4.10:** REM-Aufnahmen von Vorbeschichtungen nach Aufheizen; Übersichtsaufnahmen und Vergrößerungen des Übergangsbereiches: a), b) WC, c), d) W und e), f) TiC.

Das unterschiedliche Absorptionsverhalten allein hätte durch geeignete Wahl der Prozessparameter ausgeglichen werden können. Die Dispergierversuche mit den verschiedenen Zusatzmaterialien machten aber deutlich, dass das Ergebnis der Modifikation neben der eingekoppelten Laserleistung stark von der auftretenden Schmelzbadbewegung beeinflusst wurde. Die bei Schmelzbädern auftretende Marangoni-Konvektion tritt im Falle einer vorbeschichteten Probe nur unter der Bedingung auf, dass die Schmelzbadoberfläche die Beschichtung durchdringt und somit eine freie Oberfläche mit entsprechendem Spannungsgradienten vorliegt. Auch im Falle einer unvollständigen Haftung der Vorbeschichtung (vgl. **Bild 4.10** und **d**) ist die Anregung einer solchen Konvektion denkbar. In die WC-Vorbeschichtung, die eine gute Haftung zum Substrat besaß, stieg die Schmelze während der Lasermodifizierung nur infolge von Kapillareffekten geringfügig zwischen die

Partikel, so dass nur ein sehr schmaler Dispergierbereich entstand. Eine freie Oberfläche, und damit Kräfte zum Antreiben einer Schmelzbadströmung, lagen hier nicht oder nur in sehr eingeschränktem Maße vor. Durch Erhöhung der Laserleistung vergrößerte sich zwar der aufgeschmolzene Bereich, aber eine Durchmischung mit Partikeln konnte aufgrund der fehlenden Strömung auch bei hoher Laserstrahlintensität nicht erreicht werden. Im Falle der mit TiC und W dispergierten Cordierit-Keramik war dagegen von einer teilweisen Durchdringung der Beschichtung mit Schmelze auszugehen, denn für beide Materialien entwickelte sich ein vollständig mit erstarrter Schmelze aufgefüllter Dispergierbereich. Hier kann es also auch zur Ausbildung von Strömungen aufgrund von Oberflächenspannungsgradienten gekommen sein.

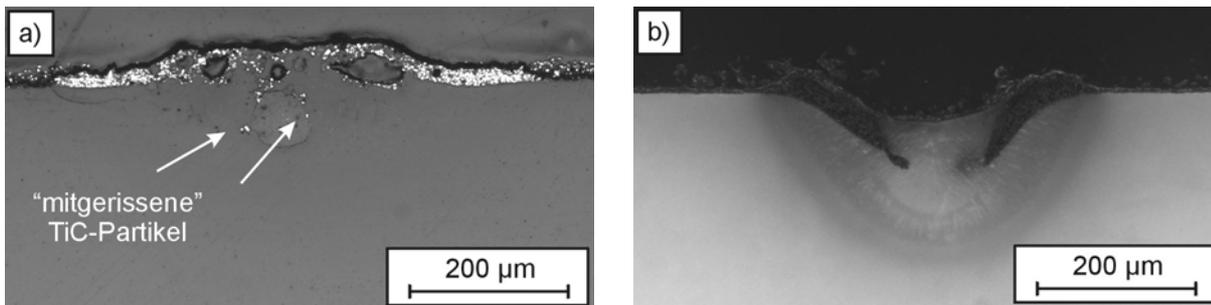
Für Wolfram war in allen Fällen ein Auffüllen der Partikelzwischenräume der Vorbeschichtung mit Schmelze zu beobachten. Aufgrund ihrer hohen Dichte sind die Wolframpartikel ( $\rho_W \sim 19,3 \text{ g/cm}^3$ ) schwerkraftbedingt in die Schmelze eingesunken. Zusätzlich ist die Wirkung von Kapillarkräften vorstellbar, durch welche die Schmelze in die Vorbeschichtung "hineingesogen" wurde. Nach Erstarrung waren die W-Partikel gleichmäßig im Dispergierbereich verteilt. Ob hier nur ein Absinken der Vorbeschichtung vorlag oder ob zusätzlich eine Marangoni-Konvektion auftrat, konnte nicht geklärt werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass zumindest eine schwache Strömung existierte, welche die Durchmischung unterstützte.

Für die mit Titankarbid dispergierte Cordierit-Keramik galt Ähnliches. Hier wurde die Schmelzbadbewegung hauptsächlich durch Kapillarkräfte bestimmt, weshalb vereinzelt auch Spuren vom Typ 2 (vgl. **Bild 4.8**) auftraten, die eine dispergierte Schicht oberhalb der Substratoberfläche aufwiesen. Die nach oben gesogene Schmelze erstarrte an der Oberfläche und ließ im Schmelzbereich Poren zurück. Existierte das Schmelzbad lang genug, trat auch hier ein Absinken der TiC-Partikel auf, wobei dies aufgrund der geringeren Dichte von TiC ( $\rho_{\text{TiC}} \sim 4,9 \text{ g/cm}^3$ ) deutlich schwächer ausgeprägt war als bei Wolfram. Wiederum ist eine Unterstützung derartiger Schmelzbadbewegungen aufgrund von Marangoni-Strömungen denkbar.

Für den Fall, in dem eine vollständige Durchdringung der Vorbeschichtung und damit eine freie Oberfläche der Schmelze vorlag, kam es zu zusätzlichen Strömungsvorgängen. Dies machen die Aufnahmen in **Bild 4.11** deutlich, die zwei "fehlerhafte" Spuren zeigen. Die "TiC-Spur" in **Bild 4.11a** weist eine hohe Anzahl von Lunkern auf. An der zu modifizierenden Stelle lag eine fehlerhafte (zu dünne) Vorbeschichtung vor, weshalb diese beim Laserprozess mit Schmelze überspült wurde. In der entstandenen freien Oberfläche lag aufgrund des vorhandenen Temperaturgradienten ein Oberflächenspannungsgradient vor. Anhand einzelner "mitgerissener" TiC-Partikel ließ sich eine Schmelzbadbewegung ablesen, die in der Schmelzbadmitte nach unten und von dort aus wieder nach oben entlang der flüssig-fest Phasengrenze gerichtet war. Ein anderes Beispiel, in der die Schmelzbadströmung deutlich wird, zeigt **Bild 4.11b**, in welchem eine W-Spur zu sehen ist, die mit zu hoher Leistungsdichte hergestellt wurde. Das Schmelzbad war stark in die Tiefe ausgedehnt. Die Beschichtung selbst wurde in der Mitte von Schmelze überströmt und durch die

Schmelzbadbewegung “auseinandergerissen“. Aufgrund der Form des Schmelzbades und der in der Dunkelfeld-Aufnahme sichtbaren Kristallisationsfronten wurde angenommen, dass eine Marangoni-Konvektion vorlag, die in der Spurmittle Material nach unten transportierte (vgl. **Bild 4.5c**).

Die Beispiele zeigen, dass sich eine zu starke Marangoni-Konvektion negativ auf die Homogenität der Spuren auswirkte. Eine schwache Marangoni-Konvektion konnte dagegen die Homogenität innerhalb der Spur unterstützen.

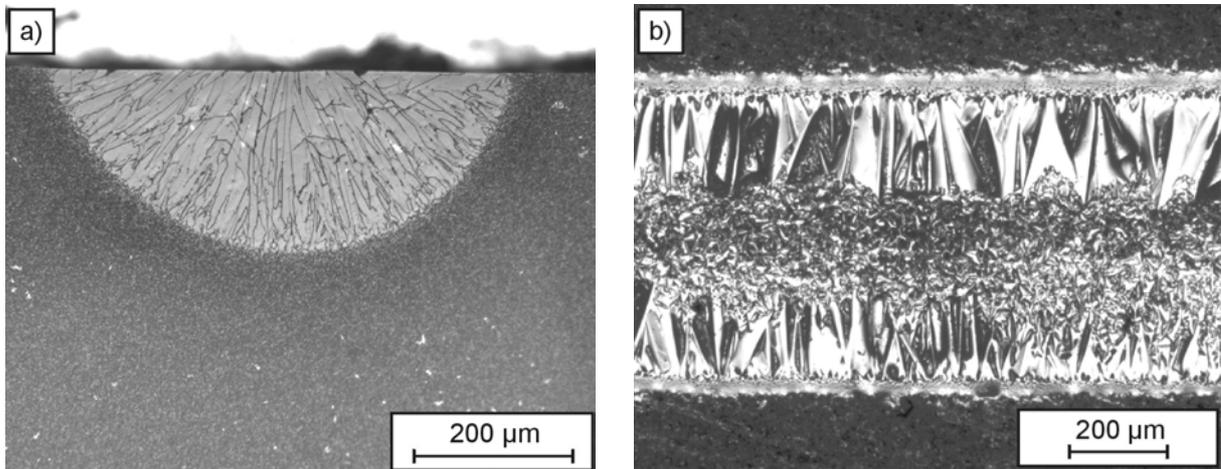


**Bild 4.11:** LM-Aufnahmen fehlerhafter Spuren: Maragoni-Strömung führte  
a) zum Mitreißen einzelner Partikel aus einer TiC-Vorbeschichtung und  
b) zu einem Auseinanderreißen einer W-Beschichtung.

#### D) Erstarrungsverhalten

Die Eigenschaften des entstandenen Composites aus keramischer Matrix und Dispersoiden waren stark abhängig von dem Erstarrungsverhalten nach dem Laserprozess. Beim Umschmelzen ohne Zusatz zeigte sich ein von der Vorheiztemperatur abhängiges **Kristallisationsverhalten**. Temperaturen  $< 900^{\circ}\text{C}$  führten zu einer glasigen Erstarrung. Dies deutet auf eine sehr schnelle Erstarrung bzw. eine Abschreckung der Schmelze hin. Mit Zunahme der Vorheiztemperatur nahm der Anteil der kristallinen Phase zu (vgl. z.B. Aufnahmen in **Bild 3.13**). Dabei trat verstärkt heterogene Keimbildung auf, d.h. die Ausbildung des größten Teils der Körner war an der Grenzfläche zum festen Substrat (Phasengrenze) zu beobachten. Die Kristallite waren am Spurrand zur Mitte und vom Spurgund zur Oberfläche hin ausgerichtet. Vereinzelt war auch Kornwachstum von der Schmelzbadmitte aus zu beobachten (**Bild 3.13c**). Dies weist darauf hin, dass Verunreinigungen im Schmelzbad als Keimbildner dienen. Das Kristallisationsverhalten spiegelte das Temperaturprofil nach dem Laserprozess wider. In den oberflächennahen Randbereichen lagen kleinerer Körner vor als in der Spurmittle, in der höhere Temperaturen und damit längere Erstarrungszeiten vorlagen. Die beschriebenen Kristallisationsvorgänge werden anhand der Aufnahmen in **Bild 4.12** deutlich, welche eine laserumgeschmolzene Spur im Querschliff nach Ätzung in Natronlauge und die Aufsicht der Spur “as lasered“ zeigen. Im Querschliff **Bild 4.12a** waren im Saum des Übergangsbereiches zum nicht umgeschmolzenen Bereich Kristallite mit einer Größe von bis zu  $50\ \mu\text{m}$  zu erkennen. Im Inneren der Spur lagen dagegen langgestreckte Kristallite mit Längen bis zu  $200\ \mu\text{m}$  vor. In **Bild 4.12b** ist das Kristallisationsverhalten in der Spuroberfläche zu sehen. Die “kleinen Körner“ in der

Spurmitte entsprechen den Spitzen der langgestreckten nahezu senkrechten Kristalliten, während es sich bei den “großen Körnern“ am Rand um die im Oberflächenbereich erstarrten Kristallite aus dem Randbereich handelt.



**Bild 4.12:** LM-Aufnahmen einer umgeschmolzenen Spur: a) Querschliff (geätzt) b) Spuraufsicht.

Das Auftreten von zweigeteilten Spuren wie in **Bild 3.20** lässt sich ebenfalls mit dem auftretenden Temperaturfeld erklären. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit im Randbereich der Spur führte zu einer glasigen Erstarrung dieses Bereiches (vgl. **Bild 3.20c**). Durch die langsamere Abkühlgeschwindigkeit im Inneren der Spur konnte dagegen eine Kristallisation erreicht werden.

Durch die Zugabe von Partikeln zum Schmelzbad veränderte sich das Kristallisationsverhalten. Das Wachstum der vom unteren Spurrand wachsenden Körner wurde beim Auftreffen auf die Partikel behindert. In den REM- und LM-Aufnahmen der dispergierten Keramik (vgl. **Bild 3.39c**, **Bild 3.41a**, **Bild 3.54b** und **Bild 3.61a** u. **b**) sind unterhalb des Dispergierbereiches Kristallite anhand ihrer Korngrenzenphasen zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass die Partikel innerhalb des Dispergierbereiches als heterogene Keimbildner wirkten. Eine Identifizierung von Cordieritkörnern innerhalb des Dispergierbereiches konnte aber nicht erfolgen. Auch durch Ätzen gelang es nicht, mögliche Korngrenzenphasen sichtbar zu machen. Dadurch waren Aussagen über die Korngröße in diesem Bereich nicht möglich.

Im Falle des Zusatzes TiC existierten innerhalb des Dispergierbereiches neben den TiC-Dispersoiden weitere Gefügebestandteile (**Bild 3.42b**), die in die Cordieritmatrix eingebunden vorlagen. Die Korngröße dieser Gefügebestandteile lag unter  $5\ \mu\text{m}$  und ihre Zusammensetzung wies einen Anteil an Ti auf (vgl. **Bild 3.43**). Der Si-Anteil war gegenüber der Substratzusammensetzung stark reduziert. Hier könnte es zur Ausbildung von Mischphasen zwischen  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_2$  und  $\text{TiO}_2$  gekommen sein. Durch das Aufheizen der Substrate inklusive Vorbeschichtung im Vakuumofen sollte eine Oxidation der Vorbeschichtung weitgehend unterdrückt worden sein. Mittels EDX-Analyse wurde aber in Bereichen sehr kleiner TiC-Partikel innerhalb der Vorbeschichtung (aufgeheizt auf  $1300^\circ\text{C}$  im Vakuumofen) ein geringes Vorkommen an Sauerstoff registriert. Dies kann als Hinweis für die Bildung von



aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung von Spur und Substrat auf. Man spricht hierbei auch von **thermischer Fehlanpassung** bzw. **thermischem Mismatch**. Beide Ursachen für die Rissbildung werden nun speziell für die Modifizierung von Cordierit mit TiC, WC und W betrachtet.

Keramiken weisen einen, im Vergleich zu Metallen, niedrigen **Thermoschockwiderstand** auf, d.h. sie besitzen eine geringe mechanische Beständigkeit gegenüber inhomogenen Temperaturfeldern [4,22,87]. Die bei der Abkühlung der vom Laserstrahl modifizierten Keramik auftretenden thermischen Spannungen sind von material-, laser- und prozessspezifischen Kennwerten abhängig. Das während des Laserprozesses aufgeprägte Temperaturprofil weist hohe Temperaturgradienten auf. **Bild 4.14** zeigt ein mittels FEM-Berechnungen bestimmtes Temperaturprofil während des Laserumschmelzens (nach H. Gruhn [135]). Besonders hohe Temperaturgradienten herrschen direkt am Übergang zwischen schmelzflüssiger Phase ( $T > 1740\text{K}$ ) und dem durch den Laserstrahl erhitzten Substratbereich. Der modifizierte Oberflächenbereich will sich aufgrund der in diesem Bereich besonders starken Abkühlung stark zusammenziehen. Dem wirkt jedoch die Bindung mit dem Substrat entgegen, welches selbst kleineren Temperaturgradienten ausgesetzt ist und deshalb bei Abkühlung im geringeren Maße schrumpft. Aus diesem unterschiedlichen Schrumpfungsverhalten folgen Spannungen. Sie spielen im schmelzflüssigen Zustand keine Rolle. Im Verlauf der Abkühlung nach Erstarrung der Schmelze ist jedoch ein Abbau, insbesondere aufgrund der geringen bleibenden Verformbarkeit von Keramiken ( $< 0,2\%$ ) [88], nicht mehr möglich. Besonders hohe Zugspannungen treten dann in der Spuroberfläche und am Übergang zum Substrat auf. Erreichen diese eine Größe, die die Zugfestigkeit der Keramik bzw. des Composites übersteigt, bilden sich Risse aus. Da die Höhe der thermischen Spannungen stark von den auftretenden Temperaturgradienten abhängig ist, war eine Absenkung der Spannungen durch Erhöhung der Vorheiztemperatur möglich. Während eine Bearbeitung kalter oder nicht ausreichend erwärmter Cordierit-Keramiken zu Rissen und eventuell zur Zerstörung des Substrats führte (vgl. **Bild 3.24a**), traten derartige Risse bei Aufheizung über eine Grenztemperatur nicht mehr auf.



**Bild 4.14:** FEM-Simulation des Temperaturprofils während des Laseroberflächenumschmelzens von Cordierit ( $P_L$  (TRUMPF)  $\sim 70$  W,  $v_L = 1000$  mm/min,  $T_P = 1350^\circ\text{C} = 1623$  K).

Das Thermoschockverhalten von Werkstoffe wird oft durch die Berechnung der sogenannten Wärmespannungsparameter abgeschätzt (vgl. Kap. 2) [22,91]. Zwei dieser Parameter zur Bestimmung des Verhaltens bei Temperaturwechselbeanspruchung (TWB) sind wie folgt definiert [87,88,136]. :

$$R_1 \equiv \frac{\sigma_z (1-\nu)}{\alpha E} \quad \text{und} \quad R_2 \equiv \frac{\sigma_z (1-\nu)}{\alpha E} \cdot \lambda \quad (4.2)$$

mit  $\sigma_z$ : Zugfestigkeit  
 $E$  : E-Modul  
 $\alpha$  : Ausdehnungskoeffizient  
 $\nu$  : Poissonzahl  
 $\lambda$  : Wärmeleitfähigkeit

Zur Charakterisierung des Verhaltens einer Keramik bei Temperaturwechselbeanspruchung sind mindestens diese beiden Wärmespannungsparameter  $R_1$  und  $R_2$  nötig. Insgesamt existieren 7 Parameter ( $R_1$ - $R_7$ ), die das Thermoschockverhalten unter verschiedenen Bedingungen behandeln. Im Falle einer sehr schnellen Abkühlung, d.h. wenn die Oberfläche sofort die Umgebungstemperatur annimmt, aber das Probeninnere stark in der Temperatur nachhinkt (Wärmeübergangskoeffizient  $h \rightarrow \infty$  und  $\lambda$  klein) entspricht  $R_1$  der maximal ertragbaren Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\max}$ . Erfolgt dagegen eine langsamere Abkühlung ( $h < \infty$ ), verringert sich die maximal auftretende Zugspannung. Sie ist eine Funktion von der Biotzahl ( $B = h \cdot d / \lambda$ , mit  $d$  Plattendicke) und hängt deshalb von der Geometrie des abgeschreckten Körpers ab. Für kleine  $B$  erhält man für die ertragbare Temperaturdifferenz:

$$\Delta T_{\max} = R_2 \cdot \frac{C}{h} \quad (4.3)$$

wobei  $C$  ein Formfaktor ist, der die Abhängigkeit von der Werkstückgeometrie erfasst [88]. Mit den in Tabelle 4.1 zusammengefassten Materialkonstanten erhält man für Cordierit  $R_1 \sim 320$  K. In der Literatur findet man auch Werte im Bereich  $R_1 \sim 380$  K [137]. Im Vergleich dazu ergibt sich für  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $R_1 \sim 98$  K (nach [137] für z.B. 92%iges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $R_1 \sim 130$  K). Während  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate demnach auf Temperaturen kurz unterhalb der Schmelztemperatur vorgeheizt werden müssen, reichen für Cordieritsubstrate nach den gemachten Abschätzungen Vorheiztemperaturen  $> 1150^\circ\text{C}$  aus. Es ist allerdings davon auszugehen, dass für die im Vakuumofen stattfindende Abkühlung von Schmelztemperatur auf Substrattemperatur  $h \rightarrow \infty$  nicht vollständig gültig ist, weshalb die Angabe des Wärmespannungsparameters  $R_1$  nicht ausreicht. Für  $R_2$  erhält man für Cordierit  $R_2 \sim 640$  W/m. Zur Berechnung wurde  $\lambda = 2$  W/mK eingesetzt, was dem Mittelwert der in der Literatur vorhanden Daten entspricht. Dieser Wert ist auch für höhere Temperaturen gültig, da sich die Wärmeleitfähigkeit von Cordierit nur geringfügig mit der Temperatur ändert [138]. Je nach

genauer Zusammensetzung besitzen Cordierit-Keramiken aber auch Wärmeleitfähigkeiten von 3-5 W/cmK, wodurch sich für den 2. Wärmespannungsparameter  $R_2$  Werte um 1000 W/m ergeben. Die Wärmeleitung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weist dagegen eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Das Thermoschockverhalten bei hohen Temperaturen ( $\geq 1600^\circ\text{C}$ ) kann dann durch  $R_2 \sim 550$  W/m beschrieben werden. Eine Umrechnung dieser Parameter auf die tatsächliche ertragbare Temperaturdifferenz erfolgte aufgrund unzureichender Kenntnisse über die Größe von  $h$  und  $C$  nicht.

Materialparameter	Cordierit	$\text{Al}_2\text{O}_3$
E-Modul $E$ , GPa	130	380 [102]
lin. therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ , 25-300°C, $10^{-6}/^\circ\text{C}$	3,6	8
Poissonkonstante $\nu$	0,25*	$\sim 0,25$
(Zug-) Festigkeit $\sigma_{\text{Fest}}$ , MPa	200	400
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ , W/mK	2-2,3 (25-100°C) [22]	36 (RT) 5,6 (1600°C) [33]
Schmelztemperatur $T_s$ , °C	1465	2030

**Tabelle 4.1:** Materialdaten zur Berechnung der Wärmespannungsparameter.

\* Wert wurde von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übernommen,  $\nu(\text{Al}_2\text{O}_3)$  Mittelwert nach [33].

Die dargestellten Ergebnisse sind nur als grobe Abschätzungen zu betrachten, da z.B. die Wirkung von Fehlstellen nicht erfasst wird. Für eine vergleichende Bewertung unterschiedlicher Materialien sind sie aber sehr gut geeignet. Der bereits in Kap. 1 vorgestellte sehr gute Thermoschockwiderstand der Cordierit-Keramik, insbesondere auch im Vergleich zu Aluminiumoxid, bestätigt sich durch die Berechnungen. Die gemachte Abschätzung ( $\Delta T_{\text{Max}} \sim 320^\circ\text{C}$ ) bestätigt den experimentellen Befund, dass bei Vorheiztemperaturen  $\geq 1200^\circ\text{C}$  in den umgeschmolzenen Spuren keine Risse am Übergang zum Substrat beobachtet wurden. Auch bei der Modifikation von oxidkeramischen Werkstoffen auf Aluminiumoxidbasis bzw. Mullit führte eine ausreichende Vorheizung zu rissfreien Gefügen. Die zur rissfreien Bearbeitung von  $\text{ZrO}_2$ -Keramik nötige Aufheizung konnte dagegen nicht erreicht werden [64]. Auch bei der Laserbehandlung, d.h. beim Umschmelzen keramischer Schutzschichten wirkte sich eine hohe Vorheiztemperatur günstig aus [93]. Wie gerade dargestellt, liegt in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Grenztemperatur zur Herstellung rissfreier Gefüge deutlich höher als in Cordierit. Bei Vorheiztemperaturen unter  $1500^\circ\text{C}$  existierten nach Laserumschmelzen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik Rissnetzwerke [91].

In der umgeschmolzenen Cordierit-Keramik konnten dagegen bei ausreichender Vorheiztemperatur nur **Querrisse** in der Spuroberfläche nachgewiesen werden, die keine Verzweigungen aufwiesen. Sie traten in relativ regelmäßigen Abständen auf (vgl. **Bild 3.64**).

Als Grund für diese Art der Rissbildung ist der Laservorschub anzugeben, durch den zusätzlich hohe Temperaturgradienten erzeugt wurden [64]. Aufgrund des Spannungsgradienten entstehen auch Schmelzbadströmungen in Laservorschubrichtung, d.h. die existierenden Scherspannungen werden in eine Schmelzbadbewegung umgesetzt. Es kommt zur Wechselwirkung zwischen dem Geschwindigkeitsfeld dieser Strömung und dem aufgeprägten Temperaturfeld. Die angeregte Schmelzbadströmung verstärkt den Temperaturgradienten und erhöht somit die Risswahrscheinlichkeit. Auch beim Schweißen von Metallen treten regelmäßig Aufwürfe in der Schweißspur, die sogenannten Schweißraupen auf, anhand derer das Strömungs- und Erstarrungsverhalten deutlich wird. Während die Schmelze abkühlt und von der Liquidus- zur Soliduslinie übergeht, entstehen auch hier Spannungen infolge der Schrumpfung des bereits erstarrten Bereichs. Zusätzlich können in dem noch nicht verfestigten angrenzenden Bereich Trennungen entlang von Korngrenzen entstehen, die als Risse zurückbleiben [139]. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte beim Umschmelzen bzw. Legieren durch eine Erniedrigung der Vorschubgeschwindigkeit eine gleichmäßigere Erwärmung, und damit eine Reduzierung der Rissdichte erreicht werden. Eine vollständige Unterdrückung der Risse konnte beim Legieren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aber selbst durch optimierte Parameter nicht erzielt werden [102]. Auch die Entstehung der Querrisse in dispergierten Cordierit-Keramiken ist auf das durch den Laservorschub und die angeregten Strömungen aufgeprägte Temperaturprofil zurückzuführen. In den Spuren wurden Spannungen initiiert, die an der Spuroberfläche zur Rissbildung führten. Im Spurrinneren, in dem aufgrund der gegenüber der Oberfläche geringeren Wärmeabstrahlung kleinere Temperaturgradienten vorherrschten, lagen reduzierte Spannungen vor. Hier wurden Schwachstellen erzeugt, die erst nach zusätzlicher Belastung z.B. durch den Ritztest zur Ausbildung von Rissen führten (vgl. **Bild 3.79**).

Die zweite Ursache für die Rissausbildung lag, wie schon dargestellt, in der **thermischen Fehlanpassung** zwischen den unterschiedlichen Materialien. Durch das Dispergieren der Cordierit-Keramik mit den Materialien TiC, WC und W entstand lokal ein Stoffverbund (Composit), der mit der unveränderten Keramik verbunden war. Das Composit unterschied sich insbesondere in der thermischen Ausdehnung vom umgebenden Substratmaterial. Dies führte zunächst zu veränderten Eigenspannungen bei der Abkühlung von der Erstarrungstemperatur bis zur Vorheiztemperatur. Da aber der Einfluss der vorhandenen hohen Temperaturgradienten deutlich größer ist als der der veränderten Wärmedehnung, wurde von einer Korrektur der gemachten Abschätzungen zum Thermoschockverhalten abgesehen.

Im Gegensatz zu rein umgeschmolzenen kristallin erstarrten Spuren traten für dispergierte Spuren beim Abkühlen von Vorheiztemperatur auf Raumtemperatur zusätzlich Spannungen zwischen modifiziertem Bereich und Substrat auf. Auch beim Abkühlen der bei niedrigen Vorheiztemperaturen ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) umgeschmolzenen glasig erstarrten Spuren entstanden derartige Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und kristalliner Phase. Zur groben Abschätzung der auftretenden Spannungen können Gleichungen verwendet werden, die auch zur Berechnung von Spannungen beim

Glasieren von Keramiken eingesetzt werden. Sie gelten für ein System aus einer Glasurschicht auf einem ebenen Keramik-Scherben, wobei Glasur und Scherben unterschiedliche Wärmeausdehnung aufweisen :

$$\sigma_G = \frac{(\alpha_G - \alpha_S) \cdot \Delta T}{\frac{1 - \nu_G}{E_G} + \frac{1 - \nu_S}{E_S} \cdot \frac{d_G}{d_S}} \quad \text{und} \quad \sigma_S = \frac{(\alpha_S - \alpha_G) \cdot \Delta T}{\frac{1 - \nu_S}{E_S} + \frac{1 - \nu_G}{E_G} \cdot \frac{d_S}{d_G}} \quad (4.4)$$

mit  $\sigma$  : Spannung in der Glasur (G) und im Scherben (S)

$\alpha$  : Ausdehnungskoeffizient Glasur und Scherben

$\nu$  : Poissonzahl

$\Delta T$ : Temperaturdifferenz beim Abkühlen

$d$  : Dicke der Glasur bzw. des Scherbens.

Diese Gleichungen wurden aus [4] übernommen, allerdings dahingegen modifiziert, dass wie üblicherweise verwendet Zugspannungen ein positives und Druckspannungen ein negatives Vorzeichen besitzen.

Gilt  $\alpha_S < \alpha_G$  dann hat die Glasur das Bestreben, sich stärker zusammenzuziehen als der Scherben. Durch die innere Haftung zwischen beiden wird diese Bewegung gehindert und in der Glasur entstehen Zugspannungen (pos. Vorzeichen). Im umgekehrten Fall  $\alpha_S > \alpha_G$  entstehen in der Glasur Druckspannungen. Durch das Verhältnis  $d_G/d_S$  wird die Geometrie erfasst. Ist dieses Verhältnis klein, sind auch die Spannungen im Keramikscherben klein. Ersetzt man die Materialdaten wie folgt, kann man die Spannungen in der dispergierten Cordierit-Keramik abschätzen:

$$\begin{aligned} \alpha_S &\rightarrow \alpha_{\text{Cordierit}} & \alpha_G &\rightarrow \alpha_{\text{Spur}} \\ E_S &\rightarrow E_{\text{Cordierit}} & E_G &\rightarrow E_{\text{Spur}} \\ \nu_S = \nu_G &\rightarrow \nu_{\text{Cordierit}} = \nu_{\text{Spur}} \\ d_G/d_S &\rightarrow d_{\text{Spur}}/d_{\text{Cordierit}} \equiv 0,05/2 = 0,025 \end{aligned}$$

Als typische Dicke (Tiefe) der Spur wurden 50  $\mu\text{m}$  angenommen und die Dicke des Substrats wurde auf 2 mm gesetzt.

In Tabelle 4.2 sind die benutzten Materialparameter und die daraus berechneten Spannungen für die unterschiedlichen Zusatzstoffe gegenübergestellt. E-Modul und Wärmeleitfähigkeit der Spurbereiche wurden unter Zuhilfenahme der Mischungsregel für mehrkomponentige Systeme abgeschätzt, die in ihrer allgemeinen Form wie folgt lautet [140]:

$$e_C^n = \sum_i V_i e_i^n \quad (4.5)$$

mit  $e_C$ : Eigenschaft des Composites

$e_i$ : Eigenschaftskennwert der i-ten Komponente

$V_i$ : Volumenanteil der i-ten Komponente

Der Exponent  $n$  liegt zwischen  $-1$  und  $+1$ . Für den Fall  $n = 1$  bzw.  $n = -1$  erhält man die **Lineare Mischungsregel (LMR)** bzw. die **Inverse Mischungsregel (IMR)**.

Die nach **LMR** und **IMR** berechneten Werte stellen die Grenzwerte für den Eigenschaftskennwert des mehrkomponentigen Werkstoffes dar. In der Tabelle 4.2 sind beide Werte für den E-Modul des zweiphasigen Werkstoffes (Spur = Composit) aus Cordierit (Matrix) und Dispergent (TiC, WC, W) angegeben.

$$E_C = c_D E_D + c_M E_M \quad (\text{LMR}) \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{E_C} = \frac{c_D}{E_D} + \frac{c_M}{E_M} \quad (\text{IMR}) \quad (4.7)$$

mit E: E-Modul

c: Konzentration, Volumenanteil

Indizes: C= Composit, D= Dispergent, M= Matrix

Für die weiteren Berechnung wurde der jeweilige Mittelwert zwischen LMR und IMR herangezogen. Im Falle von WC wurde aufgrund des experimentellen Befunds, nach dem sich kaum Cordierit zwischen den WC-Partikeln befand, von einer Beschichtung aus 100% WC ausgegangen. Dies ist nicht ganz korrekt, da nach dem Laserprozess tatsächlich eine poröse WC-Beschichtung vorlag, soll aber als Abschätzung genügen. Das in Gl. (4.4) eingesetzte  $\Delta T$  entspricht der Differenz zwischen der Temperatur oberhalb derer plastische Verformung möglich ist ( $T_{\text{plast}} \sim 1000^\circ\text{C}$ , übernommen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ).

Die Spannungen direkt am Übergang zwischen Spur und Substrat erhält man durch das Nullsetzen von  $d_{\text{Spur}}$  bzw.  $d_{\text{Cord.}}$  in Gl. (4.4) [4]. Die daraus resultierenden Spannungswerte sind ebenfalls in die Tabelle 4.2 eingefügt.

Da die laserdispergierten Spuren nicht eben auf dem Cordieritsubstrat auflagen, ist davon auszugehen, dass die tatsächlich vorherrschenden Spannungen, insbesondere in den Randbereichen aufgrund der Krümmung höher lagen als die berechneten. Die oben aufgeführten Spannungen können aber gut als Abschätzungen herangezogen werden. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Zusatzmaterialien sind sehr deutlich. Mit TiC dispergierte Spuren weisen demnach die höchste Rissanfälligkeit auf. In einer Beschichtung aus einem Composit aus TiC + Cordierit auf einem Cordieritsubstrat treten nach den Berechnungen Zugspannungen in einer Höhe auf ( $\sigma_{\text{Spur}} \sim 400 \text{ MPa}$ ), bei denen von einem Versagen der Schicht auszugehen ist (vgl.  $\sigma_{\text{Cord.}} \sim 200 \text{ MPa}$ ). Für WC und W liegen die möglichen Spannungen innerhalb des Substrates und der Schicht dagegen unterhalb der Festigkeit. Dieses theoretische Ergebnis bestätigt die experimentellen Erfahrungen. Die rissfreie Herstellung von Spuren auf TiC-Basis gelang nur in Einzelfällen, insbesondere bei Spuren mit kleinem Querschnitt. Bei dem Großteil der mit TiC modifizierten Cordierit-Keramik wurde der Ansatz von Rissen nachgewiesen. Diese verliefen etwas unterhalb der

Spur bzw. des Schmelzbades im Substrat und damit im Bereich höchster Zugspannungen (vgl. **Bild 3.33**, **Bild 3.34**).

Materialparameter	Cordierit	TiC	WC	W
E-Modul E, GPa	130	~460	~700 <b>650</b> [34]	360 [34] <b>407</b> [113]
lin. therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ , $10^{-6}/K$	3,6	7,95	3,9	4,6
Poissonkonstante $\nu$	0,25			
		Spur 40Vol% TiC	<i>Spur</i> 100Vol% WC	Spur 40Vol% W
E-Modul E, GPa	LMR	262		241
	IMR	182		179
	$E_{Mittel}$	→222	650	→210
lin. therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ , $10^{-6}/^{\circ}C$	LMR	5,3		4
	IMR	4,6		3,9
	$\alpha_{Mittel}$	→ 5,0	3,9	→ 4,0
Spannungen $\sigma$ , MPa direkt an der Grenze zwischen Spur und Substrat	$\sigma_{Cordieritsubs.}$	~ -10	-6	-3
	$\sigma_{Spur}$	389	51	105
	$\sigma_{Cordieritsubs.}$	-238	-51	-68
	$\sigma_{Spur}$	406	255	110

**Tabelle 4.2:** Materialdaten [111] (siehe auch Tabelle 2.2) und berechnete Spannungen beim Abkühlen von  $T_{Plast}$  auf RT.

Das mit WC modifizierte Cordierit nahm eine *Sonderstellung* ein, da hier kein Dispergieren sondern ein Beschichten stattfand. Die nach der Theorie berechneten Spannungen liegen weit unterhalb der Festigkeit des Materials. Nur direkt am Übergang herrschen höhere Zugspannungen in der Beschichtung. In den bei ausreichender Vorheiztemperatur hergestellten Spuren wurden praktisch kaum Risse identifiziert (nur vereinzelt traten Querrisse auf). Der wenn auch sehr schmale Dispergierbereich zwischen Cordieritsubstrat und WC-Beschichtung wirkte als gradierte Anpassung und trug zusätzlich zu einer Minderung der Spannung bei.

Auch für die mit Wolfram dispergierte Cordierit-Keramik waren nach den Abschätzungen relativ niedrige Spannungen zu erwarten. Die hergestellten W-Spuren wiesen bei ausreichender Vorheiztemperatur nur schwach ausgeprägte Querrisse in der Oberfläche auf. Risse im Übergangsbereich Spur-Substrat traten nicht auf.

Die Experimente machten deutlich, dass zur rissfreien Modifizierung der Cordierit-Keramiken, d.h. zur Minderung des Thermoschocks, eine Mindest-Vorheiztemperatur nötig

war und dass der Zusatzstoff Wolfram aufgrund der geringeren thermischen Fehlanpassung eine bessere Kompatibilität mit der Cordierit-Keramik besaß als Titankarbid. Die angestellten theoretischen Betrachtungen zur Entstehung möglicher thermischer Spannungen bestätigen dieses Ergebnis.

### 4.3 Elektrische und thermische Eigenschaften

Wie im Vorangegangenen gezeigt, hängen die Eigenschaften der modifizierten Spurbereiche stark von den Eigenschaften der Grundmaterialien ab. Dies gilt auch für die thermische- und elektrische Leitfähigkeit des erzeugten **Composits**, die sich aus den entsprechenden Eigenschaften von **Matrix** (Cordierit) und **Dispergent** (Zusatzstoff) bestimmen. Die rein umgeschmolzene Cordierit-Keramik nimmt hier eine Sonderstellung ein. Spuren, die ohne Zusatzstoff umgeschmolzen wurden, wiesen keine messbare elektrische Leitfähigkeit auf. In Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur wurde aber eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit registriert. Die bei niedrigen Vorheiztemperaturen ( $< 900^{\circ}\text{C}$ ) hergestellten, nahezu vollständig glasig erstarrten Spuren, zeigten eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem kristallinen Substratmaterial. In kristallinen Stoffen, die aufgrund ihrer Bindungsverhältnisse keine freien Elektronen aufweisen, bestimmt sich die Wärmeleitung über die Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen (Phononen- oder Gitterleitfähigkeit) [140,141]. Nach Debye ist die Gitterleitfähigkeit direkt proportional zur freien Weglänge der Phononen. Materialien mit hoher Fehlstellendichte weisen kleine mittlere freie Weglängen auf und damit niedrige Werte von  $\lambda_{\text{therm.}}$ . Dies gilt insbesondere für Gläser, die keine geordnete Gitterstruktur besitzen und bei denen die freie Weglänge der Phononen durch die Zufallsstruktur auf die Größenordnung der Atomabstände beschränkt ist. Damit weisen Gläser eine kleine nur geringfügig mit der Temperatur ansteigende Wärmeleitfähigkeit auf [140]. Dieser Effekt zeigte sich beim reinen Umschmelzen. Erst mit Zunahme der Vorheiztemperatur und der daraus resultierenden Erhöhung des Anteils an kristalliner Phase war eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zu beobachten. Vorheiztemperaturen  $> 1200^{\circ}\text{C}$ , die schließlich zu einer kristallinen Erstarrung führten, bedingten eine Wärmeleitfähigkeit, die der des Substrates (geordnete Gitterstruktur) entsprach.

Zur Bestimmung der Eigenschaften mehrphasiger Gefüge (mehrkomponentiger Werkstoffe) existieren in der Literatur eine Vielzahl von Modellen, welche unter verschiedenen Bedingungen angewandt werden können. Da die bereits erwähnte Mischungsregel (Gl. (4.5)) weder eine Geometrie noch eine Vorzugsrichtung der einzelnen Gefügebestandteile erfasst, stellt sie eines der einfachsten Modelle dar. In Tabelle 4.3 sind die Eigenschaftskennwerte elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und thermische Leitfähigkeit  $\lambda_{\text{therm.}}$  von Cordieritmatrix und Dispergent Wolfram aufgeführt. Für die Leitfähigkeit von Cordierit wird der in [12] angegebene Wert von  $\sigma = 10^{-12} \text{ 1}/\Omega\text{m}$  verwendet. Die Größen stellen die Grundlage für die weiteren Betrachtungen dar. Die Berechnungen erfolgen ausschließlich für das Composit aus Cordierit und Wolfram, da Berechnungen für TiC bzw. WC aufgrund der experimentellen Befunde nicht sinnvoll erscheinen. Die mit TiC dispergierten Spuren zeigten teilweise Inhomogenitäten und die elektrische und thermische Leitfähigkeit war durch Risse gestört.

Am Ende des Abschnitts soll deshalb nur eine kurze qualitative Bewertung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Spuren erfolgen. Die aus einer WC-Beschichtung bestehenden Spuren fallen ebenfalls aus den Betrachtungen heraus, da es hier praktisch nicht zur Bildung eines Composites kam.

Für die W-Spuren wird im Weiteren eine Zusammensetzung der Spur (Composit) aus 40 Vol% Wolfram und 60 Vol% Cordierit zugrunde gelegt. Diese Zusammensetzung entspricht einem typischen Wert der experimentell bestimmten Phasenanteile (vgl. **Bild 3.66**). In Tabelle 4.3 sind zusätzlich die nach LMR und IMR berechneten (vgl. Gl. (4.6) und (4.7): E ersetzt durch  $\lambda$  bzw.  $\sigma$ ) Kennwerte aufgeführt. Wie erwartet geben die berechneten Leitfähigkeiten nicht die Kennwerte des Composites wieder. Die Materialwerte für die elektrische Leitfähigkeit der zwei Phasen unterscheiden sich um Größenordnungen, weshalb aus den Grenzwerten nach LMR und IMR keine weiteren Informationen gewonnen werden können. Die Grenzwerte der thermischen Leitfähigkeit erlauben dagegen eine erste Abschätzung.

Materialparameter	Cordierit	W	Composit Grenzwert nach LMR	Composit Grenzwert nach IMR
elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , 1/ $\Omega\text{m}$	$\sim 10^{-12}$	$18,2 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$ $\sim \sigma_{\text{Wolfram}}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$ $\sim \lambda_{\text{therm.Cord.}}$
thermische Leitfähigkeit $\lambda_{\text{therm.}}$ , W/mK	5*	$\sim 170$	70	5

**Tabelle 4.3:** Materialdaten und nach LMR und IMR berechnete Eigenschaftsgrenzwerte für ein Composit aus 40 Vol% W und 60 Vol% Cordierit (\* gemessen am IMF I).

Wie bereits erwähnt hängen die Eigenschaften eines Composites stark von dessen Mikrostruktur ab. Nach Bruggemann [142] können zweiphasige Materialien in zwei Strukturen auftreten, für die sich ganz unterschiedliche Eigenschaften ergeben. Man unterscheidet zwischen **Einlagerungsstruktur**, bei der die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung unendlich langer Ketten von Partikeln  $\ll 1$  ist und **Durchdringungsstruktur** für die diese Wahrscheinlichkeit bei ungefähr 1 liegt. Für beide Fälle lassen sich Formeln zur Bestimmung der Leitfähigkeiten herleiten, die z.B. in [143] zusammengefasst sind. Diese Modelle erfassen auch die Form (Kugeln, Zylinder, Lamellen) und die Orientierung der Gefügebestandteile. Allgemein gilt für die Leitfähigkeit ( $\lambda_{\text{elektr.}}$ ,  $\lambda_{\text{therm.}}$ ) eines Zweiphasenwerkstoffes demnach :

$$\lambda = f(\lambda_1, \lambda_2, \text{Orientierung, Form}); c_1 + c_2 = 1$$

Ein Blick auf die Mikrostruktur des Stoffverbundes aus Cordierit und Wolfram, die z.B. in den Spurausschnitten in **Bild 3.61** zu sehen ist, zeigt W-Partikel mit nahezu kugelförmiger Gestalt. Zusätzlich wird aus den Schliffbildern deutlich, dass es teilweise zur Ausbildung von Ketten zwischen den leitfähigen Partikeln kommt. Deshalb wird im folgenden davon

ausgegangen, dass das Composit eine Durchdringungsstruktur aufweist. Die gemachten Annahmen sollen nun durch Berechnungen bestätigt werden. Mit Hilfe des für die Durchdringungsstruktur gültigen Modells werden die thermischen und elektrischen Eigenschaften des Zweikomponentenwerkstoffes beschrieben. Dieser besteht aus einer Matrix mit der Eigenschaft  $\lambda_M$  und einem in diese Matrix eingelagerten Dispergenten ( $\lambda_D$ ). Die ausführliche Herleitung der Formel zur Berechnung der Leitfähigkeiten lässt sich z.B. in [144] nachlesen. Hier soll nur das Ergebnis für den Fall kugelförmiger Dispergenten vorgestellt werden. Folgende Gleichung muss erfüllt werden.

$$c_D(\lambda_D - \lambda_C)\left(\frac{4/3}{\lambda_D + \lambda_C} + \frac{1/3}{\lambda_C}\right) = -(1 - c_D)(\lambda_M - \lambda_C)\left(\frac{4/3}{\lambda_C + \lambda_M} + \frac{1/3}{\lambda_C}\right) \quad (4.8)$$

Nach Einsetzen der thermischen Leitfähigkeiten von Cordieritmatrix und Dispergent Wolfram (vgl. Tabelle 4.3) sowie der Konzentration ( $c_D = 0,4$ ) erhält man eine Gleichung, die gelöst wird für

$$\lambda_{\text{therm.,C}} \sim 38,5 \text{ W/mK}$$

Diese nach dem Modell für die Durchdringungsstruktur berechnete thermische Leitfähigkeit liegt nah an den experimentell bestimmten Daten, nach denen die Wolframspuren bis zu mehr als die 10-fache Leitfähigkeit des Substrats aufweisen (Kap. 3.5.4), was Werten bis zu 50 W/mK entspricht. Die lokal höhere Wärmeleitfähigkeit könnte mit einem größeren Volumenanteil der Dispergenten in diesem Bereich erklärt werden. So erhält man unter der Annahme einer veränderten Konzentration  $c_D$  die in der Tabelle 4.4 angegebenen Werte für die thermische Leitfähigkeit des Composites.

Zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_C$  (setze  $\lambda = \sigma$ ) kann (4.8) vereinfacht werden, da  $\sigma_M \sim 0$  ( $\sigma_{\text{Cordierit}} \sim 10^{-12} \text{ 1}/\Omega\text{m}$ ) gilt. Man erhält dann:

$$c_D(\sigma_D - \sigma_C)\left(\frac{4/3}{\sigma_D + \sigma_C} + \frac{1/3}{\sigma_C}\right) = \frac{5}{3}(1 - c_D) \quad (4.9)$$

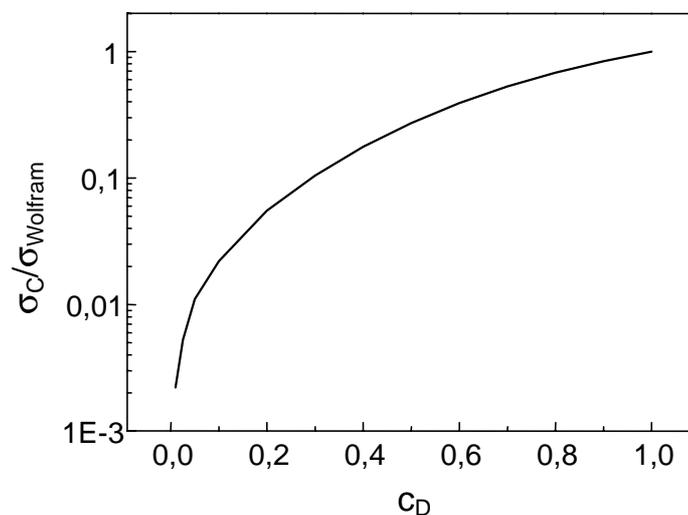
Diese Gleichung wird im Falle von  $c_D = 0,4$  erfüllt für

$$\sigma_C \sim 3,2 \cdot 10^6 \text{ 1}/\Omega\text{m}.$$

Dies entspricht einem Widerstandswert von  $\rho_{\text{elektr.}} \sim 0,3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ . Die experimentell bestimmten spezifischen Widerstände der W-Spuren lagen etwa eine Größenordnung höher bei  $\rho_{\text{elektr.}} \sim 5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  (vgl. Kap. 3.5.4). Dieser Unterschied kann nicht allein anhand einer veränderten Konzentration des Dispergenten erklärt werden, wie aus Tabelle 4.4 bzw. **Bild 4.15** deutlich wird, in welchem die Veränderung der Leitfähigkeit des Composites mit der Konzentration des Dispergenten graphisch dargestellt ist.

Konzentration Dispergent $c_D$	$\lambda_{\text{therm.}}$ des Composites, W/mK	$\sigma$ des Composites, $1/\Omega\text{m}$	$\rho_{\text{elektr.}}$ des Composites, $\Omega\text{m}$
0,3	26,8	$1,9 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
0,4	38,5	$3,2 \cdot 10^6$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
0,5	53,9	$4,9 \cdot 10^6$	$0,2 \cdot 10^{-6}$
0,6	72,7	$7,1 \cdot 10^6$	$0,1 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 4.4:** Thermische und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergents  $c_D$ , errechnet nach dem Modell der Durchdringungsstruktur.



**Bild 4.15:** Auf die Leitfähigkeit von Wolfram normierter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Composites  $\sigma_C$  mit der Konzentration des Dispergents  $c_D$ .

Stattdessen kann die Diskrepanz anhand der auftretenden Querrisse erklärt werden. Eine Durchdringungsstruktur liegt vor, wenn zwei durchgängige Phasen nebeneinander existieren, d.h. wenn die Voraussetzung der Ausbildung von “unendlich langen Ketten“ zwischen den leitfähigen Partikeln erfüllt ist. Querrisse können zur Unterbrechung derartiger Ketten führen, wodurch das leitfähige Volumen deutlich reduziert und der Widerstand heraufgesetzt wird. Um zu klären, ob die Annahme der Existenz einer Durchdringungsstruktur wirklich richtig ist, sollen hier auch kurz die Ergebnisse im Falle einer Einlagerungsstruktur vorgestellt werden. Wiederum soll nur auf die vereinfachten Gleichungen für den Fall kugelförmiger Dispergents eingegangen werden. Man erhält [143,144]:

$$1 - c_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \cdot \sqrt[3]{\frac{\lambda_M}{\lambda_C}} \quad (4.10)$$

bzw. für den Grenzfall  $\lambda_M/\lambda_D \ll 1$ .

$$\lambda_C = \lambda_M (1 - c_D)^{-3} \quad (4.11)$$

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wurde die allgemeine Gleichung (4.10) verwendet. Sie wird erfüllt für eine thermische Leitfähigkeit der Spur von

$$\lambda_{\text{therm.,C}} \sim 12 \text{ W/mK.}$$

Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit und auch unterhalb der unter Annahme der Durchdringungsstruktur berechneten Wärmeleitfähigkeit.

Für das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten von Matrix und Dispergent gilt die zur Anwendung von (4.11) nötige Bedingung  $\sigma_M/\sigma_D \ll 1$  und man erhält für

$$\lambda_{\text{elektr.,C}} \sim 5 \cdot \lambda_{\text{elektr.,M.}}$$

Danach würde die Wolframspur praktisch keine Leitfähigkeit aufweisen; experimentell wurde diese aber nachgewiesen. Beide Ergebnisse zeigen, dass die experimentellen Befunde nicht mit dem Modell der Einlagerungsstruktur erklärt werden können.

Auch mit dem in der Literatur vorhandenen Modell nach Maxwell-Euken für ein Zweikomponentensystem aus Matrix und eingelagerten kugelförmige Partikeln [136]:

$$\lambda_C = \lambda_M \frac{1 + 2V_D \frac{1-a}{2a+1}}{1 - V_D \frac{1-a}{a+1}} \quad (4.12)$$

$$a = \frac{\lambda_M}{\lambda_D} \quad (4.13)$$

erhält man eine unzureichende Beschreibung. Aus  $V_D = 0,4$  folgt:

$$\lambda_{\text{therm.,C}} \sim 8,8 \text{ W/mK}$$

Auch dieser Wert liegt deutlich unterhalb der für die W-Spuren experimentell bestimmten Werte.

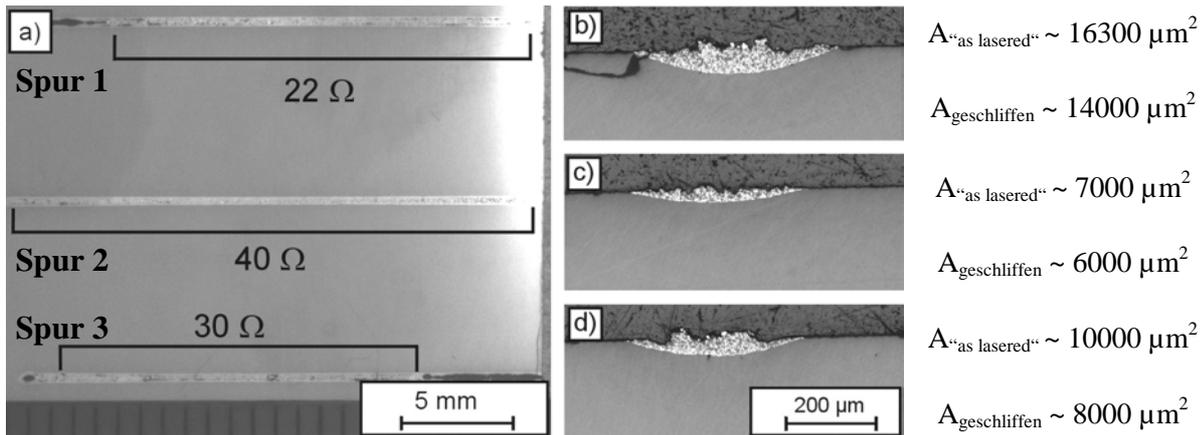
Die Gesamtheit der Berechnungen bestätigt die Annahme, dass das vorhandene Composit aus Cordieritmatrix und eingelagerten W-Partikeln als **Durchdringungsstruktur** vorliegt. Durch die Anwendung des entsprechenden Modells konnten die experimentell bestimmten Werte für die thermische Leitfähigkeit gut bestätigt werden und zwar unter der Voraussetzung, dass ca. 40-50 Vol% Wolfram vorliegen. Das Modell lieferte ebenfalls zufriedenstellende Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit. Die hier vorhandene Diskrepanz, d.h. die zu niedrige

elektrische Leitfähigkeit der W-Spuren kann, wie schon dargestellt, durch das Auftreten von Querrissen erklärt werden. Derartige Störungen werden in dem Modell nämlich nicht erfasst. Die Größe der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit der TiC- und WC-Spuren wird aufgrund der vorhandenen Inhomogenitäten nicht explizit betrachtet. Es sei hier nur kurz dargestellt, dass die deutlich schlechtere Leitfähigkeit der TiC-Spuren auf die vorhandenen Inhomogenitäten, d.h. die Schwankungen in der Partikeldichte und die Rissbildung zurückzuführen ist. Anhand von **Bild 4.15** wird deutlich, dass eine lokal auftretende geringere Dispergentenkonzentration zu einer deutlichen Reduzierung der Leitfähigkeit in diesem Bereich führt. Ebenso folgt aus einer starken Rissbildung eine signifikante Reduzierung des leitfähigen Volumens. Beide Faktoren führen zu einer Erhöhung des Widerstandes der gesamten Spur.

#### 4.4 Dielektrische Eigenschaften

Die laserinduzierte Modifizierung führte zu einer lokalen Veränderung der **dielektrischen Eigenschaften**, die über Messungen von  $\epsilon$  und  $\tan \delta$  bei 145 GHz bestimmt wurden. Außerhalb des modifizierten Bereiches lag das Substrat unverändert vor (vgl. **Bild 3.100**). Auch das Umschmelzen ohne Zusatzstoff wirkte sich nicht signifikant aus (vgl. **Bild 3.97**). Der eigentliche Laserprozess und der damit verbundene Energieeintrag verursachten demnach keine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften. Durch Einbringen eines Zusatzstoffes veränderten sich die dielektrischen Eigenschaften dagegen deutlich. Innerhalb der Spurbereiche traten insbesondere erhöhte Hochfrequenzverluste auf. Die leichte Änderung der  $\epsilon_r$ -Werte im Bereich der Spuren ist auf deren Tiefe zurückzuführen. Das unveränderte Substrat war im Bereich der Spuren um die Spurtiefe dünner, woraus eine leichte Verschiebung der Resonanzfrequenz und damit eine Änderung von  $\epsilon_r$  folgte. Deutlicher war jedoch der Einfluss der Modifizierung anhand der Kartierungen im Bild von  $\tan \delta$  und dem Oberflächenwiderstand  $R_S$  (vgl. **Bild 3.100** und **Bild 3.101**) zu erkennen. Die eingebrachten W-Leitpfade ließen sich eindeutig identifizieren. Die Kartierungen im Bild einer inhomogenen  $R_S$ -Verteilung zeigten innerhalb der Spuren, gegenüber den Werten des Kupferspiegels, erhöhte Widerstandswerte. Auf den expliziten Auswerteformalismus zur quantitativen Bestimmung der tatsächlichen Oberflächenwiderstände innerhalb der Spuren soll hier nicht eingegangen werden. Die dazu nötigen Berechnungen können in [122] nachgelesen werden. Anschaulich lässt sich aber folgendes erklären. Die einzelnen Bildwiderstände, d.h. die einzelnen Messpunkte in den Kartierungen ergeben sich aus der Summe der lokalen Oberflächenwiderstände gewichtet entsprechend der Intensitätsverteilung des elektromagnetischen Strahls im Resonator. In der Auswertung wird also erfasst, dass die Strahlintensität innerhalb der untersuchten Fläche eines Messpunktes ( $\pi w_0^2$ ;  $w_0$ : Strahldurchmesser auf Probenoberseite) nicht als homogen anzusehen ist, sondern eine gaußsche Struktur mit einem Intensitäts-Maximum in der Mitte aufweist. Die gemessenen Bildwiderstände ergeben sich demnach aus dem Faltungintegral zwischen Oberflächenwiderstand und Abbildungsfunktion des Resonators [122]. Zur Bestimmung der tatsächlichen lokalen Oberflächenwiderstände ist eine Entfaltung der Bildwiderstände nötig. In Kap. 3.6 wurde das Ergebnis

einer orts aufgelösten Messung bzw. eines Linescans über eine Probe mit drei eingebrachten Spuren aus Wolfram vorgestellt (**Bild 3.102**). Für diese ausgewählte bereits geschliffene und polierte Probe wurden die Oberflächenwiderstände anhand der Ergebnisse aus den Hochfrequenzmessungen bestimmt und in die entsprechenden spezifischen Widerstände der einzelnen Spuren umgerechnet. Zum Vergleich wurden auch die mittels Ohmmeter gemessenen Gleichstromwiderstände in spezifische Widerstände umgerechnet. **Bild 4.16** zeigt das Substrat und die gemessenen Gleichstromwiderstände der drei Spuren.



**Bild 4.16:** Cordieritsubstrat mit drei W-Spuren: a) Übersichtsaufnahme, b)-d) Querschliffe der einzelnen Spuren und zugehörige Querschnittsflächen.

Zusätzlich sind die zu den einzelnen Spuren gehörigen Querschliffe dargestellt, aus denen die Querschnittsflächen der Leitpfade bestimmt wurden. Aus diesen Daten folgt für die spezifischen elektrischen Widerstände der drei Spuren:

$$\rho(\text{Spur 1}) \sim 16 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m},$$

$$\rho(\text{Spur 2}) \sim 10 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m} \text{ und}$$

$$\rho(\text{Spur 3}) \sim 14 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}.$$

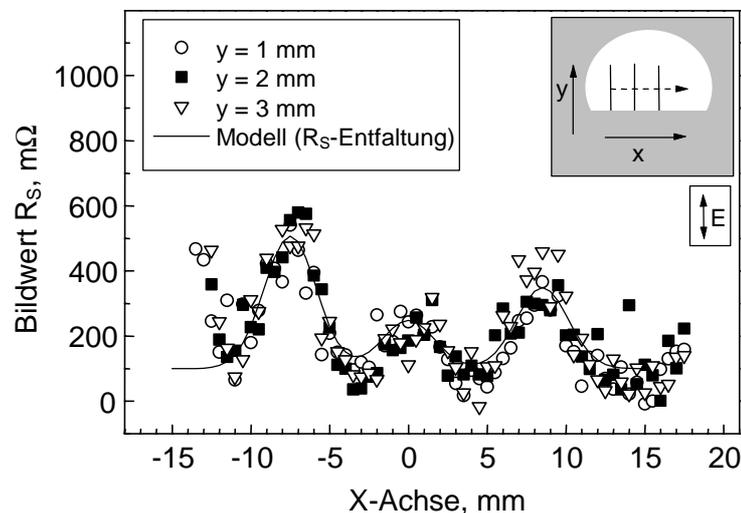
Zur Bestimmung der Oberflächenwiderstände der Spuren aus den Hochfrequenzmessungen wurde eine Anpassung der aus den Linescans gewonnenen Daten durchgeführt (vgl. **Bild 3.102**). Über eine Mathcad-Berechnung (mathematische Software für technische Berechnungen, Mathsoft Inc.) wurde das Abbildungsverhalten des Resonators berechnet und zwar für den Fall dreier leitfähiger Spuren. Dabei wurden die Spuren als Modifikationen (höherer Widerstand) auf dem Kupferspiegel, auf dem sie auflagen, betrachtet. Den Spuren (angepasst über Kastenpotenziale) wurde eine Breite von  $400 \mu\text{m}$  zugewiesen, was in etwa den experimentell ermittelten Breiten entsprach. Beginnend mit drei Startwerten für die Oberflächenwiderstände der einzelnen Spuren erfolgte deren iterative Änderung. Diese wurde solange durchgeführt bis das berechnete Abbildungsverhalten dem experimentell gemessenen entsprach. Die Berechnungen wurden für den Fall durchgeführt, in dem das E-Feld parallel zu den Spuren ausgerichtet war. **Bild 4.17** zeigt die aus den orts aufgelösten Messungen gewonnen Bildwerte des Oberflächenwiderstandes entsprechend dreier Linescans senkrecht

zu den Spuren an nebeneinanderliegenden Y-Positionen. Die ebenfalls dargestellte Anpassung der Daten (durchgezogene Linie) erfolgte mit den in der Bildunterschrift angegebenen Werten für  $R_S$ . Sie liegen in der Größenordnung von wenigen Ohm ( $R_S(\text{Spur 1}) = 4,35 \Omega$ ;  $R_S(\text{Spur 2}) = 1,65 \Omega$  und  $R_S(\text{Spur 3}) = 2,70 \Omega$ ) und es wird deutlich, dass die experimentell bestimmten Daten durch die Anpassung gut beschrieben werden. Aus diesen über die Anpassung gewonnenen Oberflächenwiderständen können die spezifischen Widerstände berechnet werden über:

$$\rho = \frac{R_S^2 \cdot 2}{\omega \mu_0}. \quad (4.14)$$

mit  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$ : Resonanzfrequenz

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am, magnetische Permeabilität oder magnetische Feldkonstante.



**Bild 4.17:** Linescans senkrecht zu den Spuren: Bildwert des Oberflächenwiderstandes an drei verschiedenen Y-Positionen (E-Feld parallel zu den Spuren), Anpassung der Daten durch Modell mit  $R_S(\text{Spur 1}) = 4,35 \Omega$ ;  $R_S(\text{Spur 2}) = 1,65 \Omega$  und  $R_S(\text{Spur 3}) = 2,70 \Omega$ .

Nach Einsetzen der Resonanzfrequenz des Systems  $f_{\text{res.}} = 145$  GHz in Gl. (4.14) erhält man:

$$\rho(\text{Spur 1}) \sim 33 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m},$$

$$\rho(\text{Spur 2}) \sim 4,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m},$$

$$\rho(\text{Spur 3}) \sim 12,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}.$$

Die über die Widerstandsmessungen mit dem Ohmmeter (Gleichstrommessung) bestimmte Widerstände lagen bei etwas niedrigeren Werten (vgl. S.136). Insgesamt ist die Übereinstimmung aber sehr gut. Innerhalb eines Faktors von 1-2 stimmen die Werte überein. Auch die Abfolge der Widerstandswerte (Spur 2 besitzt den kleinsten und Spur 1 den größten

Widerstand) wird von der Hochfrequenzmessung richtig erfasst. Ein Grund für die geringe Diskrepanz könnte darin liegen, dass die Spuren an den verschiedenen Positionen unterschiedlich hohe  $R_S$  aufwiesen. Die Anpassung erfolgte nach einer Mittelung der Daten von nur drei benachbarten Positionen, die nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Spur sein müssen. Zusätzlich ist die Hochfrequenzmessung empfindlicher auf die Existenz von Rissen, wodurch ebenfalls die leicht erhöhten Werte erklärt werden können.

Für die in **Bild 3.98** vorgestellte WC-Spur erhält man nach Anpassung der  $R_S$ -Bildwerte der HF-Messung einen spezifischen Widerstand von  $\rho \sim 3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ . Der entsprechende aus der Gleichstrommessung bestimmte Wert lag bei  $\rho \sim 3 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ . Diese Diskrepanz von einer Größenordnung kann teilweise mit dem höheren Beitrag der Risse in der HF-Messung begründet werden. Der Hauptgrund für den Unterschied wird aber in der Geometrie der Spur liegen. Die WC-Spur lag auch nach Anschleifen fast vollständig auf dem Substrat auf und war nicht in dieses eingebettet. Die Probe lag deshalb nicht vollständig plan auf dem Kupferspiegel auf, weshalb sowohl die Messung selbst als auch die Auswertung mit Fehlern behaftet sind. So sind z.B. starke Streuverluste denkbar, die zu scheinbar erhöhten Verlusten und damit erhöhten Oberflächenwiderständen führen. Eine Umrechnung der Bildwiderstände in die spezifischen Widerstände ist in diesem Fall also nicht sinnvoll.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass durch die Hochfrequenzmessung im Resonator das elektrische Verhalten einer modifizierten Probe sehr gut erfasst werden konnte. Leitfähige Bereiche waren eindeutig vom isolierenden Material zu unterscheiden. Die gute Übereinstimmung der Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände im Falle der W-Spuren weist außerdem darauf hin, dass sich die dielektrischen Verluste des Dielektrikums innerhalb des Composites nicht wesentlich erhöht haben.

## 5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die lokale Modifizierung der Eigenschaften von Cordierit-Keramik. Über einen lasergestützten Modifikationsprozess sollten Pfade mit erhöhter thermischer und elektrischer Leitfähigkeit in die Keramik eingebracht werden.

Die Herstellung der für die lasergestützte Modifizierung eingesetzten Cordieritsubstrate erfolgte über die pulvermetallurgische Route durch Sintern von kristallinem Ausgangspulver. Die dabei gewählte Sintertemperatur von 1300°C führte zu nahezu dichter Cordierit-Keramik (~ 98-99 % theor. Dichte). Mittels infraroter Laserstrahlung (CO<sub>2</sub>-Laser) wurden die Keramikoberflächen lokal aufgeschmolzen und verschiedene Zusatzstoffe mit erhöhter thermischer und elektrischer Leitfähigkeit (TiC, WC und W) eingebracht. Auf diesem Weg wurde ein Stoffverbund mit veränderten Eigenschaften erzeugt. In Vorversuchen erfolgte das Einbringen der Zusatzstoffe durch direktes Einspritzen von Pulvern in die Cordieritschmelze (einstufige Prozessführung). Der Großteil der Versuche beschäftigte sich mit der zweistufigen Prozessführung, bei der das zu dispergierende Pulver vor dem Laserprozess als Vorbeschichtung mit definierter Höhe auf die Substratoberfläche aufgebracht wurde. Aufgrund seiner Thermoschockempfindlichkeit musste der keramische Werkstoff vor der Laserbehandlung aufgeheizt werden. Nur so konnte die Herstellung rissfreier Gefüge erreicht werden. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Hartstoff- bzw. metallischen Vorbeschichtung sollte das Vorheizen unter Sauerstoffabschluss stattfinden. Zu diesem Zweck wurde ein Vakuumofen entwickelt, der das Aufheizen der keramischen Substrate erlaubte. Durch ein oberhalb der Probe angebrachtes Fenster erfolgte die Laserbehandlung der weiterhin beheizten Probe. Eingesetzt wurden zwei CO<sub>2</sub>-Laser, die sich in der Anregungsart und in der Lasermode unterschieden: Ein TRUMPF-Laser mit HF-Anregung und TEM<sub>01</sub>-Mode und ein FEHA-Laser mit DC-Anregung und TEM<sub>00</sub>-Grundmode.

Über die Variation der Prozessparameter (Vorheiztemperatur, Vorschubgeschwindigkeit und Laserleistung) konnte das Gefüge und die Geometrie der eingebrachten modifizierten Spurbereiche eingestellt werden. Dabei wurden insbesondere auch verschiedene Fokussierspiegel eingesetzt und so verschiedene Spurbreiten realisiert.

Beginnend mit Umschmelzversuchen wurde der Einfluss der einzelnen Prozessparameter untersucht. Mit den gewonnenen Informationen erfolgte dann die Ermittlung geeigneter Prozessfenster für die Herstellung der Spuren mit den unterschiedlichen Zusatzstoffen. Die hergestellten Laserspuren wurden mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Weiterhin erfolgte die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit über die Messung des ohmschen Widerstandes und die Bestimmung der Änderung der thermischen Leitfähigkeit mittels photothermischer Methode. Zusätzlich wurden auch die dielektrischen Eigenschaften der Cordierit-Keramik vor und nach Modifizierung untersucht.

Das Gefüge der (ohne Zusatzstoff) laserumgeschmolzenen Cordierit-Keramik war stark von der gewählten Vorheiztemperatur abhängig. Nahezu unabhängig von Laserleistung und

Vorschubgeschwindigkeit erstarrte die Cordieritschmelze bei Vorheiztemperaturen  $< 900^{\circ}\text{C}$  glasartig. Zusätzlich kam es zur Ausbildung stark ausgeprägter Risse. Diese verliefen unterhalb der umgeschmolzenen Spur im Substrat und führten zu einer unzureichenden Haftung. Weiterhin traten Risse auf, die quer zur Spur verliefen und auch das umliegende unbehandelte Substrat schädigten. Bei Temperaturen zwischen  $900^{\circ}\text{C}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  lagen Mischgefüge vor, die sowohl kristalline als auch amorphe Anteile aufwiesen. Ab  $1200^{\circ}\text{C}$  bildete sich ein vorwiegend kristallines Gefüge. Risse unterhalb der Spuren traten nicht auf. Die Querrisse waren weniger stark ausgeprägt und auf den modifizierten (umgeschmolzenen) Spurbereich beschränkt. Durch die Anwendung von Laserleistungen zwischen 5 W und 80 W und die Verwendung verschiedener Fokussierspiegel konnten unterschiedliche Leistungsdichten erzielt und damit Spurbreiten zwischen  $250\ \mu\text{m}$  und 1 mm eingestellt werden. Spurbreite und -tiefe nahmen mit Erhöhung der Laserleistung und ebenfalls mit Erhöhung der Vorheiztemperatur zu. Zwischen Spurbreite und -tiefe existierte ein linearer Zusammenhang, d.h. es lag ein festes Aspektverhältnis vor.

Eine elektrische Leitfähigkeit der umgeschmolzenen Spurbereiche konnte nicht nachgewiesen werden. Eine signifikante Änderung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Substrat trat nur in bei niedrigen Vorheiztemperaturen ( $< 1200^{\circ}\text{C}$ ) hergestellten Spuren auf. Insbesondere die bei  $800^{\circ}\text{C}$  hergestellten Spuren, die die glasige Erstarrung zeigten, wiesen eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit auf.

Die mit dem Zusatzstoff TiC durchgeführten Experimente nach der einstufigen Prozessführung zeigten Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die hergestellten Spuren waren gekennzeichnet durch eine inhomogene Verteilung von Dispersoiden innerhalb der keramischen Matrix. Diese Inhomogenität wurde auf eine ungleichmäßige Pulverförderung zurückgeführt. Diese verhinderte insbesondere die Herstellung schmaler Leitpfade. Zusätzlich traten Poren und Lunker auf, die neben den auftretenden Rissen zu einer ungenügenden Haftung der Spur zum Substrat führten. Durch eine Erhöhung der Vorheiztemperatur auf Werte von  $1350^{\circ}\text{C}$  konnte die Rissbildung reduziert werden. Eine vollständige Unterdrückung der Rissbildung gelang aber nicht, da die vorgeheizten Proben nach Entnahme aus dem Ofen vor und während des Laserprozesses bereits abkühlten. Diese Abkühlung wurde durch das auf die Probe geblasene Trägergas, mit dem die einzuspritzenden Pulverpartikel transportiert wurden, noch verstärkt. Dadurch kam es zu hohen Temperaturgradienten und zu Thermoschockrissen. Die einzelnen TiC-Partikel selbst waren nach dem Laserprozess fest in die keramische Matrix eingebunden. Über lokale Bereiche wurde sowohl eine Erhöhung der elektrischen als auch der thermischen Leitfähigkeit festgestellt, die allerdings durch Risse oder Inhomogenitäten unterbrochen wurde.

Mittels zweistufigem Prozess konnten mit dem Additiv TiC Gefüge mit deutlich verbesserten Eigenschaften hergestellt werden als mittels einstufigem Prozess. Nach der Laserbehandlung lagen die Hartstoffpartikel homogen verteilt in der keramischen Matrix vor und die Ergebnisse waren reproduzierbar. Allerdings waren die Spuren i. Allg. nicht rissfrei. Risse

traten in Form von Querrissen auf und es existierten auch bei hohen Vorheiztemperaturen ( $\sim 1300^\circ\text{C}$ , in-situ-Beheizung) häufig Rissansätze im Substrat unterhalb der Spuren. Insgesamt war die Anbindung der Spuren zum Substrat aber deutlich stärker als im Falle der über das direkte Einspritzen von Pulverpartikeln hergestellten Spuren. Unter Verwendung des Linienfokussierspiegels ( $6 \times 1 \text{ mm}^2$ ) und Laserleistungen des TRUMPF-Lasers zwischen 25 und 50 W wurden Spurbreiten zwischen 250 und  $700 \mu\text{m}$  eingestellt. Eine elektrische und thermische Leitfähigkeit konnte über größere Spurbereiche erzielt werden. Typische spez. elektrische Widerstände lagen in der Größenordnung  $10^{-3} \Omega\text{m}$  und die thermische Leitfähigkeit wurde innerhalb der Spuren um den Faktor 2 erhöht.

Mit dem Zusatzstoff WC konnten mittels des zweistufigen Verfahrens ebenfalls Leitpfade hergestellt werden. Hierfür kam der FEHA-Laser und der Linienfokussierspiegel zum Einsatz. Die WC-Spuren wiesen eine im Vergleich zu den TiC-Spuren stark veränderte Geometrie auf. Es existierte nur ein sehr schmaler Dispergierbereich, d.h. nur ein sehr kleiner Bereich, in dem es zu einer Aufmischung zwischen WC-Partikeln und Cordierit-Keramik kam. Die Leitfähigkeit der Spuren beruhte auf einer lokalen Verdichtung der WC-Vorbeschichtung, die auf dem Substrat bzw. auf dem vom Laser erzeugten Schmelzbereich auflag. Die Breite der verdichteten WC-Spurbereiche lag in der Größenordnung von  $300 \mu\text{m}$ , wobei die zugehörigen Schmelzbereiche unterhalb der Schicht eine Breite bis zu  $600 \mu\text{m}$  besaßen. Die spezifischen elektrischen Widerstände der WC-Spuren lagen im Bereich  $10^{-5} \Omega\text{m}$ . Aufgrund der geringen Aufmischung war allerdings die Haftung zum Substrat nicht optimal. Vereinzelt traten unterhalb der verdichteten WC-Spur im Schmelzbereich Risse auf.

Durch die lasergestützte Randschichtmodifizierung mit dem Zusatzstoff W wurde die Zielsetzung, thermisch und elektrische Leitpfade mit einer guten Anbindung an das Substrat reproduzierbar herzustellen, erreicht. Die nach dem zweistufigen Verfahren mit dem FEHA-Laser hergestellten W-Spuren waren gekennzeichnet durch eine homogene Verteilung von W-Partikeln innerhalb der Cordieritmatrix, wobei der Volumenanteil der leitfähigen W-Phase bei ca. 35 % - 40 % lag. Der modifizierte Bereich bestand aus einem Dispergierbereich und einem darunter liegenden Schmelzbereich, die beide in das keramische Substrat eingebettet und deshalb fest mit diesem verbunden waren. Mit Laserleistungen zwischen 5 W und 30 W (Vorschubgeschwindigkeit  $v_L = 1000 \text{ mm/min}$ ) wurden Spuren mit einer Breite von 200 bis  $550 \mu\text{m}$  hergestellt. Die Spurtiefen konnten entsprechend zwischen 25 und  $80 \mu\text{m}$  variiert werden. Sowohl mit dem Linienfokussierspiegel als auch mit dem Punktfokussierspiegel hergestellte Spuren zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen Spurbreite und -tiefe.

Bei Vorheiztemperaturen  $< 1200^\circ\text{C}$  hergestellte W-Spuren waren durch Rissbildung gekennzeichnet. Durch die Wahl einer ausreichend hohen Vorheiztemperatur ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ) wurden die Risse im Substrat unterhalb der Spur vollständig unterdrückt. Die Ausbildung von Querrissen konnte nicht vollständig verhindert werden. Die vorhandenen Querrisse traten aber in geringerer Häufigkeit auf und waren nur über eine begrenzte Spurbreite und Spurtiefe

ausgedehnt, so dass sie nur zur Abschwächung aber nicht zur Unterbrechung der elektrischen Leitfähigkeit führten.

Die über die Messung des ohmschen Widerstandes und die Bestimmung der Spurgeometrie gewonnenen spezifischen Widerstände der W-Leitpfade lagen im Bereich  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$   $\Omega\text{m}$ , d.h. ca. zwei Größenordnungen oberhalb des Widerstandes von reinem Wolfram. Dies entsprach Oberflächenwiderständen  $R_{\square}$  von 0,3 - 0,6  $\Omega$ .

Die an ausgewählten Spuren durchgeführten temperaturabhängigen Widerstandsmessungen zeigten den für Metalle typischen linearen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wurde zu ca.  $4,4 \cdot 10^{-3}$  1/K bestimmt.

Die bei Temperaturen  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$  hergestellten W-Spuren zeigten eine um das 10-fach höhere Wärmeleitfähigkeit als das Substrat. Risse, die bei Spuren auftraten, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden, konnten anhand der Wärmeleitfähigkeitsmessung sehr gut identifiziert werden und zwar durch eine lokale Verschlechterungen der Wärmeleitfähigkeit.

Anhand von Scratchtests an ausgewählten W-Spuren wurde deren Haftung auf dem Substrat überprüft. Deutliche Schädigungen, die schließlich zu Ausbrüchen führten, waren ab Normalkräften von ca. 30 N zu beobachten. Allerdings waren diese Schädigungen auf Bereiche um die Querrisse herum beschränkt. Deshalb waren die Querrisse im Zusammenhang mit der mechanischen Festigkeit als Schwachstellen anzusehen.

Die Messung der dielektrischen Eigenschaften der modifizierten Substrate zeigte, dass diese außerhalb der Spuren unverändert vorlagen. Die Spurbereiche selbst konnten aber durch Änderungen von  $\tan \delta$  und dem Oberflächenwiderstand  $R_S$  eindeutig identifiziert werden. Die orts aufgelöste Bestimmung dieser Parameter zeigte im Bereich der W-Spuren jeweils eine signifikante Erhöhung.

Aus den gemessenen Oberflächenwiderständen konnten die spezifischen Widerstände der einzelnen Spuren abgeschätzt werden. Die Größenordnung der über diesen Weg erhaltenen spezifischen elektrischen Widerstände entsprach den aus den Gleichstrommessungen mittels Ohmmeter gewonnenen.

Die thermischen und elektrischen Eigenschaften des Stoffverbundes aus Cordieritmatrix und Wolframpartikeln wurden unter Annahme des Modells für eine Durchdringungsstruktur abgeschätzt. Die berechnete thermische Leitfähigkeit zeigte eine gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten. Die elektrische Leitfähigkeit der W-Spuren war etwa eine Größenordnung kleiner als die nach dem Modell erwartete Leitfähigkeit. Dieser Unterschied konnte jedoch mit der Existenz von Fehlstellen, wie z.B. Rissen erklärt werden, die in dem Modell nicht erfasst werden. Die vorhandene Übereinstimmung zeigt, dass das einfache Modell gut zur Beschreibung des Stoffverbundes angewandt werden kann und es wird deutlich, dass die elektrische Leitfähigkeit insbesondere durch eine Reduzierung der Risse

weiter erhöht werden kann. Da die Risse aber die Haftung der Spuren auf dem Substrat unter Normalbedingungen nicht signifikant beeinflussen und ein durchgängiger Stromtransport gewährleistet ist, bleibt die Funktionalität der Spuren auch bei reduzierter elektrischer Leitfähigkeit vollständig erhalten.

An ausgewählten mäanderförmigen W-Spuren, die mit Hilfe des FEHA-Lasers mit Punktfokus hergestellt wurden, wurde die Heizbarkeit der Strukturen demonstriert. Dazu wurden die Spuren elektrisch kontaktiert und Spannungen bis zu 50 V angelegt. An Luft wurden Temperaturen bis zu 450°C erreicht, bevor die Oxidation des Wolframs einsetzte.

Diese Experimente geben einen Hinweis auf mögliche Einsatzgebiete derartiger Strukturen. Das entwickelte Verfahren kann z.B. für die Herstellung von Heizstrukturen beliebiger Geometrie eingesetzt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen machen deutlich, dass das Verfahren der lasergestützten Randschichtmodifizierung unter der Bedingung einer geeigneter Materialkombination für die Herstellung von thermischen und elektrischen Leitpfaden in Keramiken angewandt werden kann. Am Beispiel von Cordierit-Keramik wurde gezeigt, dass bei Wahl optimierter Prozessparameter und angepasster Zusatzstoffe eine lokale Modifizierung reproduzierbar erfolgen kann. Die entwickelte Versuchsanlage erlaubt die Herstellung von leitfähigen Strukturen in kleiner Stückzahl. Mögliche Anwendungen derartiger Strukturen sind z.B. robuste Heizstrukturen oder auch definierte Widerstände. In Hinblick auf eine Erweiterung des Anwendungspotenzials erscheint eine Weiterführung der Arbeiten sinnvoll, wobei insbesondere die Modifizierung weiterer keramischer Substratmaterialien wie z.B. Aluminiumoxid erfolgen sollte.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Waser, D. Hennings, T. Baiatu: Dielektrische Keramiken. In H. Schaumburg (Hrsg.): Keramik, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, B. G. Teubner, Stuttgart, (1994) S. 335-347.
- [2] Roosen, F. Aldinger: Keramik als Substrat- und Gehäusewerkstoff. In Werkstoffe der Mikrotechnik, VDI-Berichte Nr. 796 (1989) 15-33.
- [3] G. Partridge: Glass-ceramics with controlled dielectric properties. Adv. Mater. 2 (1990) No.3, 147-150.
- [4] H. Salmang, H. Scholze: Keramik; Teil 1. Allg. Grundlagen und wichtige Eigenschaften. Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [5] M. I. Montrose: EMC and printed circuit board design. In G. R. Blackwell (ed.): The electronic packaging handbook, CRC Press (2000), pp. 6-31-6-44.
- [6] H. H. Meinke, K.-H. Löcherer (Hrsg.): Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Band 2: Komponenten. Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- [7] R. F. Hoffmann: Integrierte Mikrowellenschaltungen. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [8] C. Gerthsen , H. Vogel: Gerthsen Physik. Springer-Verlag, Berlin, (1999).
- [9] H. H. Meinke, K.-H. Löcherer (Hrsg.): Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Band 1: Grundlagen. Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- [10] S. J. Mumby, D. A. Schwarzkopf: Dielectric Properties and high-speed electrical performance issues. In Electronic materials handbook, Volume 1: Packaging, ASM International, (1989) pp. 597-610.
- [11] G. R. Blackwell : Circuit Boards. In G. R. Blackwell (ed.): The electronic packaging handbook, CRC Press (2000), pp. 5-8-5-16.
- [12] R. W. Vest: Materials aspects of thick-film technology. In R. C. Buchanan (ed.): Ceramic materials for electronics. Marcel Dekker Inc., New York, (1991) pp. 435-488.
- [13] R. Heidinger, S. Nazare, A. Schüßler, A. Montenero, G. Gnappi, E. Beyne, P. Pieters, J. Roggen: Processing and characterization of cordierite-metal composite structures ( COMET ). Summary report of Brite Euram Project No BE-7179, (1997).
- [14] S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar, L. W. Herron: Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging. Am. Ceramic Soc. Bulletin Vol.72, No. 1 (1993) 90-95.
- [15] T. Rudolph: Sintern und  $ZrO_2$ -Verstärkung von Cordieritkeramiken. Dissertation Universität Stuttgart, Stuttgart, (1990).

- [16] P. Predecki, J. Haas, J. Faber, R. L. Hittermann: Structural aspects of the lattice thermal expansion of hexagonal cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [3] (1987) 175-182.
- [17] E. F. Osborn, A. Muan: System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Phase equilibrium diagrams of oxide systems, plate 3. *Am. Ceram. Soc.* (1960).
- [18] W. Vogel: *Glaschemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1979)
- [19] R. D. Shannon, A. N. Mariano, G. R. Rossman: Effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on dielectric properties of single-crystal cordierite and comparison with polycrystalline cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [9] (1992) 2395-2399.
- [20] B. P. Saha, R. Johnson, I. Ganesh; G. V. N. Rao, S. Bhattacharjee, Y. R. Mahajan: Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths. *Mat. Chemistry and Physics* 67 [1-3] (2001) 140-145.
- [21] A. K. Nandi: Thermal expansion behavior of boron-doped cordierite glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [3] (1999) 789-790.
- [22] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik; Teil 2. Keramische Werkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [23] D. M. Ibrahim, S. M. Naga, Z. Abdel Kader, E. Abdel Salam: Cordierite-Mullite Refractories. *Ceramic International* 21 [4] (1995) 265-269.
- [24] K.-H. Zum Gahr, P. Neumann: Oscillating sliding wear of cordierite glass and ceramic in liquid media. *Wear*, 203-204 (1997) 107-118.
- [25] J. Schneider, P. Neumann, Y. Liu, K.-H. Zum Gahr: Gläser und Glaskeramiken auf Cordieritbasis als Tribowerkstoffe für mediengeschmierte Gleitkomponenten. In F. Klocke, B.-R. Höhn (Hrsg.): *Werkstoffe für die Fertigungstechnik, Werkstoffwoche '98, Band V*. Wiley-VCH, Weinheim, (1999) S.215-220.
- [26] H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai, M. Suzuki, K. Urabe, S. Udagawa: Crystal structures and mechanism of thermal expansion of high cordierite and its solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [6] (1986) 492-498.
- [27] P. Scardi, N. Sartori, A. Giachello, P. P. Demaestrie, F. Branda: Thermal stability of cordierite catalyst supports contaminated by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J. Europ. Ceram. Soc.* 13 (1994) 275-282.
- [28] L. Montanaro, A. Bachiorrini, A. Negro: Deterioration of cordierite honeycomb structure for diesel emission control. *J. Europ. Ceram. Soc.* 13 (1994) 129-134.
- [29] A. Bachiorrini: New hypotheses on the mechanism of the deterioration of cordierite diesel filters in the presence of metal oxides. *Ceramics International* 22 [1] (1996) 73-77.
- [30] K. H. Schüller: *Keramische Werkstoffe für die Elektrowärmetechnik*. In *Handbuch der Keramik (Gruppe II J 3)*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg., (1968).

- [31] D. R. Bridge, D. Holland, P. W. McMillan: Development of the alpha-cordierite phase in glass ceramics for use in electronic devices. *Glass Technology* Vol. 26 No. 6 (1985) 286-292.
- [32] R. R. Tummala: Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [5] (1991) 895-908.
- [33] E. Dörre, H. Hübner: *Alumina: Processing, properties and applications*. Springer-Verlag Berlin, (1984).
- [34] H. Gräfen (Hrsg.): *VDI Lexikon: Werkstofftechnik*. VDI Verlag, Düsseldorf, (1993).
- [35] *CD Römpp Chemie Lexikon*. Thieme-Verlag, Stuttgart, (1995).
- [36] J.-M. Wu, S.-P. Hwang: Effects of ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ) additives on microstructural development and phase-transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5] (2000) 1259-1265.
- [37] T. Rudolph, D. V. Szabó, W. Pannhorst, K.-L. Weisskopf, G. Petzow: Microstructural development of  $P_2O_5$ -modified cordierite glass ceramic during sintering, Part 1. Microscopic characterization. *Glastech. Ber.* 64 (1991) Nr. 8, 218-224.
- [38] T. Rudolph, D. V. Szabó, W. Pannhorst, K.-L. Weisskopf, G. Petzow: Microstructural development of  $P_2O_5$ -modified cordierite glass ceramic during sintering, Part 2. Densification experiments. *Glastech. Ber.* 64 (1991) Nr.12, 305-309.
- [39] E. M. Rabinovich: Cordierite glass-ceramics produced by sintering. In J. H. Simmons, D. R. Uhlmann, G.H. Beall (eds.): *Advances in ceramics* Vol. 4, Nucleation and crystallization in glasses. The Am. Ceram. Society, Columbus, (1982) pp. 327-333.
- [40] K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato: Low-temperature fabrication of cordierite-ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [3] (1999) 783-785.
- [41] Y.-M. Sung: Effect of additives on the crystallization and sintering of  $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$  glass ceramics. *Journ. of Mat. Science* 31 [20] (1996) 5421-5427.
- [42] P. Amosta, M. Cesari, A. Montenero, G. Gnappi, L. Lan: Crystallization behaviour in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . *Journ. of Non-Crystalline Solids* 192-193 (1995) 529-533.
- [43] A. Saccani, F. Sandrolini, C. Leonelli, T. Manfredini: Electrical properties and microstructure of glass-ceramics materials from  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  systems. *Journ. of Mat. Sci.* 31 (1996) 5993-5998.
- [44] G. Partridge, C.A. Elyard, H. D. Keatman: Glass ceramic materials for use in substrate packaging application. *Glass Technology* Vol. 30 No.6 (1989) 215-219.

- [45] Z. Yuc, J. Zhou, H. Zhang, Z. Gui, L. Li: Low-temperature sinterable cordierite glass-ceramics for high-frequency multilayer chip inductors. *Journ. of Mat. Science Letters* 19 [3] (2000) 213-215.
- [46] T. Ebadzadeh, W. E. Lee: Processing-microstructure-property relations in mullite-cordierite composites. *Journ. of the Europ. Ceramic Soc.* 18 [7] (1998) 837-848.
- [47] G. R. Blackwell : Thermal Management. In G. R. Blackwell (ed.): *The electronic packaging handbook*, CRC Press (2000), pp. 11-1-11-3.
- [48] J. S. Thorp, M. Akhtaruzzman, E. A. Logan: The dielectric properties of glass-ceramic-on-metal substrates for microelectronic packaging. *Journ. of Mat. Science* 26 (1991) 5367-5374.
- [49] D. P. H. Hasselman, K. Y. Donaldson, J. Liu, L. J. Gauckler, P. D. Owny: Thermal conductivity of particulate-diamond-reinforced cordierite matrix composite. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [7] (1994) 1757-1760.
- [50] J. Ma, K. Liao, P. Hing: Effect of aluminum nitride on the properties of cordierite. *Journ. of Mat. Science* 35 (2000) 4137-4141.
- [51] W. Menz, P. Bley: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VCH Verlag, Weinheim, (1993).
- [52] H. Dubbel (Begr.), W. Beitz (Hrsg.): *Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer-Verlag, Berlin, (1997).
- [53] H. Hügel: *Strahlwerkzeug Laser*. Teubner Stuttgart, (1992)
- [54] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist: *Laser*. B. G. Teubner Verlag Stuttgart, (1991)
- [55] A. Mayer: *Lasermaterialbearbeitung mit starkem Wachstum*. *Laser Magazin* 4 (2000) 4.
- [56] W. M. Steen: *Laser material processing- 2<sup>nd</sup> ed.*, Springer-Verlag, London, (1998).
- [57] M. Cantello, d. Cruciani, G. Molino, V. Canavese: Laser beam welding in the power range between 100 W and 150 kW. In *Proc. ECLAT`88*. Bad Nauheim, (1988) pp.28-32.
- [58] U. Draugelates, J. Wilde: Laserstrahlschweißen des kaltzähen Stahls X 8 Ni 9. In *Proc. ECLAT`88*. Bad Nauheim, (1988) pp.37-41.
- [59] Ch. Binroth, J. Breuer, G. Sepold, T. C. Zuo: Laserstrahlschweißen von Aluminiumlegierungen. In *Proc. ECLAT`88*. Bad Nauheim, DVS-Verlag Düsseldorf (1988) pp. 38-41.
- [60] F. Eichhorn. M Faerber: Schneiden mit CO<sub>2</sub>-Hochleistungslasern - Analyse der Schnittqualitäten. In *Proc. ECLAT`88*. Bad Nauheim, DVS-Verlag Düsseldorf (1988) pp.17-19.
- [61] P. Feinle, G. Nowak: Auftragen von molybdänhaltigen Verschleißschutzschichten mit dem CO<sub>2</sub>-Laser. In *Proc. ECLAT`88*. Bad Nauheim, DVS-Verlag Düsseldorf (1988) pp.73-75.

- [62] A. Schüssler, P. H. Steen, P. Erhard: Laser surface treatment dominated by buoyancy flows. *J. of Appl. Phys* 71 (4) (1992) 1972-1975.
- [63] G. Herziger, P. Loosen (Hrsg.): *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung*. Carl Hanser Verlag, München, (1993).
- [64] G. Reißer, U. Seifert, A. Fischer, G. Zscherpe: Lasermodifizierung von Keramikwerkstoffen. In *Proc. ECLAT`90*. Erlangen, European Media Service EMS, Witzmannsburg (1990) pp. 569-579.
- [65] I. Black, K. L. Chua: Laser Cutting of thick ceramic tile. *Optics & Laser Technology*, 29 (1997) 193-205.
- [66] V. Sinhoff, U. Clemens: Developments and trend in rapid prototyping. *ECLAT 1998*, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, (1998) pp.73-77.
- [67] K. G. Ibbs: Lasers for stereolithography. In J. F. Ready (ed.): *LIA handbook of laser materials processing*. Laser Institute of America (2001).
- [68] E. Beyer, K. Wissenbach: *Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung*. Springer-Verlag, Berlin, (1998).
- [69] W. Meiners, A. Moral, K. Wissenbach, R. Poprawe: Manufacturing of metal and ceramic parts using selective laser sintering. *ECLAT 1998*, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, (1998) pp. 437-442.
- [70] B. Stucker: The selective laser sintering process. In J. F. Ready (ed.): *LIA handbook of laser materials processing*. Laser Institute of America (2001).
- [71] Y. Tsui: Thin film deposition. In J. F. Ready (ed.): *LIA handbook of laser materials processing*. Laser Institute of America (2001).
- [72] D. B. Chrisey, G. .K. Hubler (eds.): *Pulsed laser deposition of thin films*. John Wiley & Sons, New York, (1994).
- [73] T. H. Baum, C. E. Larson, R. L. Jackson: Laser-induced chemical vapour deposition of aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 55 [12], (1989) 1264-66.
- [74] J. G. Black, S. P. Doran, M. J. Ehrlich: Low-temperature laser deposition of tungsten by silane and disilane- assisted reactions. *Appl. Phys. Lett.*, 56 [11], (1990) 1072-74.
- [75] V. Hopfe, R. Jäckel, K. Schönfeld, B. Dresler, O. Throl: Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur CMC-Herstellung: Beschichten keramischer Faserbündel mittels Laser-CVD. In J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel (Hrsg.): *Werkstoffwoche 98, Band VII*, Wiley-VCH, Weinheim, 563-568.
- [76] M. Ozegowski, K. Meteva, S. Metev, G. Sepold: Pulsed laser deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>films – influence of laser parameters on the characteristics of particle fluxes and film properties. *ECLAT 1998*, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, (1998) pp. 475-480.

- [77] E. Beyer: Hochleistungs-Diodenlaser - Von der Vision zum Werkzeug. Laser Magazin 6 (1999) 4.
- [78] H. Hügel: Recent developments of solid state and diode lasers for material processing. Proceedings ECLAT 1998, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, (1998) pp.3-10.
- [79] B. Ehlers, R. W. Solarz: Diode lasers. In J. F. Ready (ed.): LIA handbook of laser materials processing. Laser Institute of America (2001).
- [80] W. D. Scharfe, W. Rath: Lasers for industrial applications in materials processing. In R. P. Agarwala (ed.): Lasers in Materials Science; Material Science Forum 301 (1999) 253-286.
- [81] R. Poprawe, P. Loosen, D. Petring, A. Ehrfeld: New lasers for new applications. . Proceedings ECLAT 1998, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, (1998) pp.11-19.
- [82] J. Eichler, H.-J. Eichler: Laser: Bauformen, Strahlführungen, Anwendungen. Springer-Verlag Berlin, (1998).
- [83] A. Gasser, K. Wissembach, G. Backes, E. Hoffmann, R. Poprawe: Maßgeschneiderte Oberflächen durch Laserstrahl-Oberflächenbehandlung mit Zusatzstoffen - eine Übersicht. Laser und Optoelektronik 29 (3) (1997) 66-75.
- [84] R. Vilar: Laser Alloying and Laser Cladding. In R. P. Agarwala (ed.): Lasers in Materials Science; Material Science Forum 301 (1999) 229-252.
- [85] G. Spur: Keramikbearbeitung. Carl Hanser Verlag München, Wien, (1989).
- [86] C. Emmelmann: Trennen von Keramik mit Laserstrahlung.(Dissertation) Fortschritt-Berichte VDI Reihe 2 Nr 253. VDI-Verlag Düsseldorf, (1992).
- [87] D. Munz, T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (1989).
- [88] H. W. Hennicke, R Kersting: Über die Temperaturwechselbeständigkeit keramischer Werkstoffe. In Handbuch der Keramik ( Gruppe IV B2i ), Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg., (1970) 1-8.
- [89] J. Schneider, K. Przemec, I. Lenke, K.-H. Zum Gahr: Laser-supported surface modification of alumina ceramic with regard to improved tribological properties. ECLAT 1998, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH (1998) pp.207-213.
- [90] S.-Z. Lee, K.-H. Zum Gahr: Remelting of alumina by high power CO<sub>2</sub>-Lasers. In Proc. ECLAT`90. Erlangen, European Media Service EMS, Witzmannsburg (1990) pp. 515-521.
- [91] S.-Z. Lee, K.-H. Zum Gahr: Surface treatments of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics by CO<sub>2</sub>-lasers. Mat.-wiss. u. Werkstofftechn., 23 (1992) 117-123.
- [92] H. D. Burchards, B. L. Mordike, R. Sivakumar: Laserstrahlumschmelzen von keramischen Oberschichten. In Proc. ECLAT`88. Bad Nauheim, (1988) S. 79-81.

- [93] A. Gasser, E. W. Kreuz, S. Leibrandt, K. Wissenbach: Verdichten von thermisch gespritzten Schichten mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung. In Proc. ECLAT'88. Bad Nauheim, (1988) pp.81-85.
- [94] K. Przemec: Herstellung und tribologische Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik mit laserdispertierten Wolfram- bzw. Niob-Zusätzen. Dissertation, IKM-Schriftenreihe Nr. 20, Universität Karlsruhe, (1997).
- [95] J. F. Ready, V. S. Kovalenko: Surface alloying. In J. F. Ready (ed.): LIA handbook of laser materials processing. Laser Institute of America (2001).
- [96] D. Schaupp: Einfluss des Randschichtaufbaus auf die mechanischen Eigenschaften und das tribologische Verhalten lasermodifizierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik. Dissertation, IKM-Schriftenreihe Nr. 34, Universität Karlsruhe (2001).
- [97] S. Rüdiger, H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rohde, J. Schneider, K.-H. Zum Gahr: Laser-induced surface modification of cordierite. In H. Dimigen : Surface Engineering, Euromat 99- Vol. 11, Wiley-VCH, Weinheim (2000) 510-515.
- [98] K.-H. Zum Gahr, C. Bogdanow, J. Schneider: Friction and wear reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by laser-induced surface alloying. Wear, 181-183 (1995) 118-128.
- [99] K.-H. Zum Gahr: Modeling and microstructural modification of alumina ceramic for improved tribological properties. Wear, 200 (1996) 215-224.
- [100] S.-Z. Lee, K.-H. Zum Gahr: Laser-induced surface alloying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> powders. Ceram Intern., 20 (1994) 147-157.
- [101] K.-H. Zum Gahr, S.-Z. Lee: Friction and wear of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> surface alloyed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics in unlubricated sliding contact. Mat. wiss. u. Werkstofftechn., 25 (1994) 110-118.
- [102] J. Schneider: Tribologisches Verhalten HfO<sub>2</sub>-laserlegierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik unter ungeschmierter Gleitbeanspruchung. Dissertation, IKM-Schriftenreihe Nr. 18, Universität Karlsruhe (1997)
- [103] C. Bogdanow, K.-H. Zum Gahr: Schwingungsverschleiß an TiB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> und TiC-ZrO<sub>2</sub> oberflächenlegierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik unter Variation der Luftfeuchte. Mat.-wiss. u. Werkstofftechn., 26 (1995) 394-402.
- [104] I. Lenke, K.-H. Zum Gahr: TiN oberflächenverstärkte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik für tribologisch beanspruchte Bauteile. In K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): Reibung und Verschleiß. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1996) S. 305-310.
- [105] I. T. Lenke: Laserdispertieren von TiN-Partikeln in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik und tribologische Eigenschaften im reversierenden Gleitkontakt bis 500°C. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1998).
- [106] H. Esrom: Excimer laser-induced surface activation of aluminium nitride for electroless metal deposition, MRS Symp. Proc., 204, (1991) 457-65.

- [107] H. Esrom, J. Zhang, A. J. Pedraza: Excimer laser-induced decomposition of aluminum nitride, *MRS Symp. Proc.*, 236, (1992) 383-8.
- [108] B. Stolz: Laserinduziertes selektives Modifizieren von Keramik zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. (Dissertation. RWTH Aachen), Shaker Verlag Aachen, (2000).
- [109] Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, JCPDS, Pennsylvania, (1994/95)
- [110] D. R. Lide (ed.): *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC-Press (2000).
- [111] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger: Datensammlung Hartstoffeigenschaften. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* 28 (1997) 59-76.
- [112] R. Blachnik (Hrsg.): *Taschenbuch für den Chemiker und Physiker / D'Ans Lax; Band 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*. Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- [113] H. Czichos (Hrsg.): *Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, (1996) (2000).
- [114] E. A. Brandes, G. B. Brook (eds.): *Smithells Metals Reference Book*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, (1992).
- [115] J. K. Lump: Hybrid assemblies. In G. R. Blackwell (ed.): *The electronic packaging handbook*, CRC Press (2000), pp. 7-1-7-6.
- [116] L. I. Maissel, R. Glang: *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill Book Company New York, (1970).
- [117] C. A. Harper (ed.): *Handbook of thick film hybrid microelectronics*. McGraw-Hill Book Company, New York, (1974).
- [118] M. Rohde: Mikrostrukturen und Schichtsysteme prüfen; Anwendung. photo-thermischer Methoden. *Materialprüfung* 38 [6] (1996) 241-5.
- [119] M. Rohde: Reduction of thermal conductivity of SiC by radiation damage. *Journ. of Nuclear Mat.* 182 (1991) 87-92.
- [120] M. Rohde, B. Schulz: Radiation damage in fusion window materials studied by thermal conductivity. In R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles (eds.): *Effects of radiation on materials: 15<sup>th</sup>. International Symposium*, ASTM STP 1125. Am. Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1992) pp. 764-775.
- [121] R. E. Taylor, K. D. Maglic: Pulse method for thermal diffusivity measurement. In K. D. Maglic : *Compendium of thermophysical property measurement methods, Vol 1: Survey of measurement techniques*. Plenum Press, New York, (1984) 305-336.
- [122] R. Schwab: Ortsaufgelöste Untersuchung des Oberflächenwiderstandes von epitaktischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Dünnschichten mit Millimeterwellen. Dissertation Universität Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6331, Karlsruhe, (1999).

- [123] R. Schwab: Open resonator setup for spatially resolved and temperature dependent mm-wave property measurements: In T. J. Parker (ed.). Conf. Digest: 23-rd Int. Conference on infrared and millimeterwaves, Colchester, GB (1998) pp. 390-91.
- [124] R. Schwab, R. Spörl: MM-wave characterisation of low loss materials using open resonators. Contributions to the ITG-Conf. Displays and vacuum electronics, Garmisch-Partenkirchen (1998), pp. 363-68.
- [125] L. H. VanVlack: Materials science for engineers. Addison Wesley, (1970) S.284f.
- [126] K. Jasmin, R. Rawlings, D. West: Operating regimes for laser surface engineering of ceramics. J. Mat. Sci.,27 (1992) 1937-1946.
- [127] P. Erhard, C. Hölle: Buoyancy-dominated melt pool convection during laser surface treatment. In S. H. Davis: Interactive dynamics of convection during laser surface treatment. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Chamonix. Kluwer Acad. Publ. (1992) 217-20
- [128] M. Sc. Xuhui He: Simulation und experimenteller Nachweis von Legierungsprozessen beim Laseroberflächenlegieren. Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1994).
- [129] Norbert Pirch: Randschichtlegieren von Aluminiumoxidwerkstoffen mit Laserstrahlung: physikalische Prozesse, Modelle und Integrationsverfahren. Dissertation RWTH Aachen ( D82 ),, Verlag Shaker Aachen, (1995).
- [130] J. Mazumder: Overview of melt dynamics in laserprocessing. Optical engineering, Vol.30 (8), (1991) 1208-19.
- [131] G. Tsotridis, H. Rother, E. D. Hondros: Marangoni flow and the shapes of laser-melted pools. Naturwissenschaften 76, (1989) 216-218.
- [132] S. Schreck, R. Heidinger, M. Rohde, J. Schneider, K.-H- Zum Gahr: Thermal and electrical properties of lasermodified ceramics. Materials Week 2001- Proceedings, to be published.
- [133] S. Schreck (Rüdiger), H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rohde, J. Schneider, K.-H- Zum Gahr: Local modification of thermal and electrical properties of Cordierite ceramics. Materials Week 2000-Proceedings, ed. a. org.: Werkstoffwoche-Partnerschaft, Frankfurt, 25-28 Sept. 2000, URL: [www.materialsweek.org/proceedings](http://www.materialsweek.org/proceedings).
- [134] E. M. Levin, C.R. Robbin, H. F. McMurdie: Phase diagrams for ceramists. The American Ceramic Society (1964).
- [135] H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rohde. S. Rüdiger, J. Schneider, K.-H. Zum Gahr: Process modelling of the laser induced surface modification of ceramic substrates for thermal and electrical lines in microsystems. In D. Kumar, D. P. Norton, C. B. Lee, K. Ebihara, X. X. Xi (eds.): Laser solid interactions for materials processing. Mat. Res. Soc. Symp. Proceed. Vol. 617 (2000), J5.3.1-J5.3.6

- 
- [136] W. D. Kingery: Property measurements at high temperatures: Factors affecting and methods of measuring materials properties at temperatures above 1400°C (2550°F). John Wiley & Sons, New York, (1959).
- [137] P.P. Bock: Temperaturwechselbeanspruchung keramischer Werkstoffe durch Luftabschreckung. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 51 (1974) 252-255.
- [138] Y. S. Touloukian (ed.): Thermophysical properties of high temperature solid materials. Volume 4: Oxides and their solutions and mixtures. The Macmillan company, New York, (1967).
- [139] R. Malisius: Schrumpfungen, Spannungen und Risse beim Schweißen. Deutscher Verlag für Schweißtechnik ( DVS ), Düsseldorf, (1977) S.129-130.
- [140] W.D. Kingery: Introduction to ceramics. John Wiley & Sons, New York, (1960).
- [141] W. Schatt: Einführung in die Werkstoffwissenschaft, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1983).
- [142] D. A. G. Bruggemann: Berechnungen verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. Annalen der Physik 5.Folge, 24, (1935) 636ff.
- [143] B. Schulz: Die Abhängigkeit der Feldeigenschaften zweiphasiger Werkstoffe von ihrem Gefügebau. Theoretische Überlegungen und experimentelle Prüfung am Beispiel der Wärmeleitung von Cerments. Dissertation Universität Karlsruhe Gesellschaft für Kernforschung M.B.H., KFK-Bericht 1988, Karlsruhe (1974)
- [144] W. Niesel: Die Dielektrizitätskonstante heterogener Mischkörper aus isotropen und anisotropen Substanzen. Annalen der Physik 6.Folge, 10, (1952) 336-48.