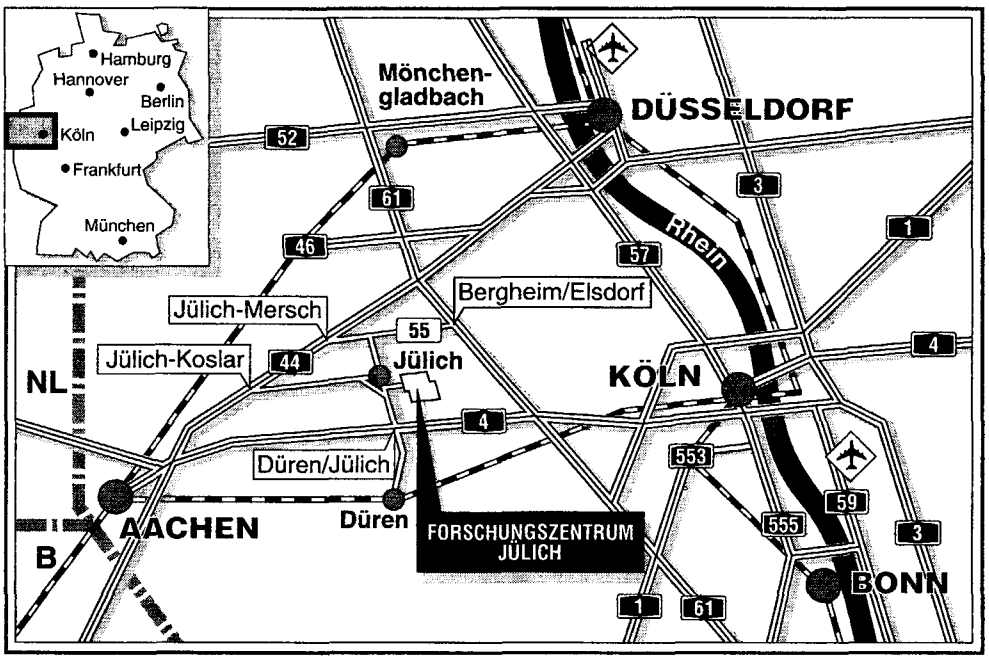
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Werkstoffe der Energietechnik

Fügen von SiC-Keramiken mittels Borcarbid, Silicium und Kohlenstoff für Hochtemperaturanwendungen

Ioannis Tzartzas
E. Gyarmati A. Naoumidis H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3079
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3079
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3079
Juni 1995
ISSN 0944-2952

Fügen von SiC-Keramiken mittels Borcarbid, Silicium und Kohlenstoff für Hochtemperaturanwendungen

Ioannis Tzartzas*
E. Gyarmati A. Naoumidis H. Nickel

*Dissertation

Joining of SiC-Ceramics by means of Boron Carbide, Silicon and Carbon for High Temperature Applications

by

I. Tzartzas
E. Gyarmati
A. Naoumidis
H. Nickel

Abstract

The present work is a contribution to joining of SiC-Ceramics for high temperature applications. The aim was to develop a joining technique for Silicon Carbide ceramics by means of boron, carbon and silicon.

The joint is created by the formation of a welding zone, which consists of SiC as it is the material to be joined. For this purpose are used the follow means:
a) sputtering layers of B_4C, Si and C,
b) vacuum coatings of Si or Si foils and C,
c) powder mixtures of B_4C, Si and C.

The joints were examined at ceramographic cross sections of the bonding zone, by means of XRD, REM/EDAX, TEM and EPMA. The bond strength was determined in the 4-point bend test at room temperature and at 1370° C.

It was found that a useable result can be obtained, if the temperature of the joining process exceeds the melting point of Si (1410° C). A high bending strength with a high Weibull modulus was achieved by using sputter layers. The powder mixtures provided a satisfactory bending strength with a low Weibull modulus.

Fügen von SiC-Keramiken mittels Borcarbid, Silicium und Kohlenstoff für Hochtemperaturanwendungen

von

I. Tzartzas
E. Gyarmati
A. Naoumidis
H. Nickel

Kurzfassung

Diese Arbeit beinhaltet einen Beitrag zum Fügen von SiC-Keramiken für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Zielsetzung der Arbeit war eine Verbindungstechnik zu entwickeln, um mittels der Elemente B, C uns Si, Siliciumcarbidkeramik miteinander zu verbinden.

Die Verbindung wurde durch Bildung einer materialgleichen Fügenaht - d.h. durch Bildung von SiC - erzeugt. Dazu wurden folgende Mittel verwendet:
a) dünne Sputterschichten aus B_4C, Si und C,
b) dünne Si-Aufdampfschichten oder Si-Folien und C,
c) Pulvermischungen aus B_4C, Si und C.

Keramographische Schliffe aus der Fügezone wurden untersucht mittels XRD, REM/EDAX, TEM und EPMA. Die Festigkeit wurde im 4-Punkt-Biegeversuch ermittelt, bei Raumtemperatur und bei 1370° C.

Es wurde festgestellt, daß ein brauchbares Ergebnis nur dann erhalten werden kann, wenn die Temperatur des Fügeprozesses oberhalb des Schmelzpunktes von Si (1410°C) liegt. Eine hohe 4-Punkt-Biegefestigkeit mit einem hohen Weibul Modul wurde durch die Sputterschichten erreicht. Eine zufriedenstellende Festigkeit mit geringem Weibul Modul lieferten die Pulvermischungen.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	**EINLEITUNG**	1
1.1	Einleitung und Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	4
2.	**THEORETISCHE UND METHODISCHE GRUNDLAGEN**	5
2.1	Verbindung und Grenzflächen	5
2.1.1	Physikalische Wechselwirkungen	6
2.1.2	Chemische Wechselwirkungen	9
2.1.3	Sintern	11
2.2	Verbindungsverfahren und Stand der Technik	14
2.2.1	Mechanische Verbindungen	14
2.2.2	Kleben	15
2.2.3	Löten	16
2.2.4	Schweißen	19
2.3	Bruchmechanische Betrachtungen des Keramikverbundes	21
2.4	Phasengleichgewichte und Eigenschaften der Verbindungen	24
2.4.1	Das binäre System Si-C	24
2.4.2	Das binäre System B-Si	26
2.4.3	Das binäre System B-C	28
2.4.4	Das ternäre System B-C-Si	30
3.	**VERWENDETE WERKSTOFFE UND EXPERIMENTELLE EINRICHTUNGEN**	34
3.1	Werkstoffe	34
3.1.1	α-Siliciumcarbid	34
3.1.2	β-Siliciumcarbid	36
3.1.3	Targets	36
3.1.4	Pulver	36
3.2	Experimentelle Einrichtungen	38
3.2.1	Sputteranlage	38
3.2.2	Bedampfungsanlage	40
3.2.3	Hochtemperaturofen	41

3.2.4	Heißpresse	41
3.2.5	4-Punkt-Biegevorrichtung	43
3.3	Verfahrensweise	45
3.3.1	Beschreibung der Experimente mit Sputterzwischenschichten	45
3.3.2	Beschreibung der Experimente mit Pulvermischungen	51
4.	**DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE UND ERGEBNISSE**	54
4.1	Vorversuche: fraktographische Untersuchung und Auswertung	54
4.2	Experimente mit B_4C- und Si-Sputterschichten	59
4.3	Experimente mit Si- und C-Sputterschichten	66
4.3.1	Optimierung der Fügeparameter	66
4.3.2	Fügeversuche und Ergebnisse	73
4.3.2.1	Diskussion der Ergebnisse	76
4.4	Alternativen zur Si-Sputterschicht	79
4.4.1	Si-Folie und C-Sputterschicht	79
4.4.2	Si-Aufdampfschicht und C-Sputterschicht	82
4.5	Experimente mit Pulvermischungen als Fügemittel	85
4.5.1	Experimente mit Borcarbid- und Silicium-Pulver	85
4.5.2	Experimente mit Silicium-, Borcarbid- und Kohlenstoffpulver	90
5.	**ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK**	95
6.	**LITERATURVERZEICHNIS**	100

1. EINLEITUNG

1.1 Einleitung und Problemstellung

Die ständig zunehmenden Energie- und Umweltprobleme stellen eine permanente Herausforderung für Wissenschaft und Technik dar. Deren Bewältigung erfordert große Anstrengungen sowohl bei der Erschließung neuer, umweltfreundlicher und unerschöpflicher Energiequellen als auch bei der effektiven und möglichst wenig umweltbelastenden Nutzung der begrenzt vorhandenen fossilen Brennstoffe. Die Weiterentwicklung und Wirtschaftlichkeit der Sonnenenergie, die Realisierung der Energiegewinnung aus Kernfusion, Energiesparen durch Rückgewinnung der beträchtlichen Mengen an Industrieabwärme, umweltschonende Müllverbrennung und die mögliche Verringerung der CO_2- und Schadstoffemissionen durch erhöhte Wirkungsgrade im Kraftwerks- und Motorenbau sind einige richtungsweisende Prozesse. Die obengenannten Prozesse sind aber meistens mit höheren Temperaturen (über 1000°C) und/oder mit sehr korrosiven Einflüssen der Arbeitsmedien verbunden. Deren Realisierung hängt daher entscheidend von der Lösung offener werkstofftechnischer Fragen ab. Die Anforderungen an die einzusetzenden Werkstoffe liegen weit über den Möglichkeiten der klassischen metallischen Werkstoffe. Die Technik hat in den meisten Fällen die Grenze der Belastbarkeit bisheriger metallischer Werkstoffe erreicht.

Bestimmte keramische Werkstoffe, die unter dem Begriff Struktur-, Ingenieur-, oder Hochleistungskeramik zusammengefaßt werden /1/, zeichnen sich durch außerordentlich gute und besonders für den Hochtemperaturbereich günstige Eigenschaften aus. Hoher Schmelz- bzw. Dissoziationspunkt, gute Temperaturwechsel- und Hochtemperaturbeständigkeit, Beibehaltung der Festigkeit auch bei hohen Temperaturen, Korrosionsbeständigkeit, hohe Härte und Verschleißfestigkeit, sowie eine niedrige Dichte sind einige der wichtigen Merkmale. Hinzu kommt ein praktisch unerschöpfliches Reservoir an Rohstoffen für die Herstellung derartiger Materialien.

Trotzdem sind Keramiken von einem problemlosen Einsatz als Strukturwerkstoffe im Maschinen- und Anlagebau noch weit entfernt. Wegen ihrer hohen Sprödigkeit sind sie sehr empfindlich gegen Zugspannungen. Aufgrund fehlender Gleitebenen können lokale Spannungsüberhöhungen anders als bei den metallischen Werkstoffen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden. Sie treten bei Belastung an werkstoffinhärenten Fehlern wie

Poren, Einschlüssen und Gefügeinhomogenitäten auf und sind die Ursache für Rißinitiierung und -ausbreitung. Bei andauernder Belastung kann dieses zu einem katastrophalen Versagen des Bauteils führen. Da diese Werkstoffehler sich sehr nach Art, Form und Größe unterscheiden, variieren auch die Festigkeitskenndaten des Werkstoffes entsprechend, was eine sichere Bauteilkonstruktion erschwert.

Bei großen Keramikkörper-Dimensionen wächst die zu verarbeitende Rohstoffmasse und damit auch die Schwierigkeit, Größe und Anzahl der inhärenten Werkstoffehler zu begrenzen und unter Kontrolle zu halten. Es ist auch schwierig die Prozeßbedingungen bei der Herstellung über große Dimensionen konstant zu halten, um dadurch makroskopische Eigenspannungen und dimensionsabhängige Volumenreduzierungen vollständig vermeiden zu können.

Neben der Größe stellt auch die Form der Keramikkörper ein Problem dar. Hochdichte Keramiken guter Qualität werden durch Verfahren wie z.B. das heißisostatische Pressen erzeugt, wofür sehr hohe Drücke erforderlich sind. Dies führt zu Formen relativ einfacher Geometrie, so daß Bauteile, die eine komplexe Form besitzen, nicht in einem Stück hergestellt werden können. Hinzu kommt, daß eine Qualitätskontrolle durch zerstörungsfreie Prüfverfahren effektiver bei Bauteilen einfacher Geometrien durchzuführen ist /2/. Aus diesen Gründen lassen sich nur kleine Keramikkörper oder solche mit einfacher Form kontrolliert und unter Einhaltung bestimmter Qualitätsanforderungen herstellen. Größere oder komplexe Keramikkörper hingegen sind schwieriger und unter Einbuße an Qualität zu fertigen. Es ist deshalb sinnvoll und oft notwendig, große und/oder komplexe Komponenten aus Teilkomponenten kleinerer Größe oder einfacher Form durch Verbinden aufzubauen.

Einer der wichtigsten und aussichtsreichsten ingenieurkeramischen Werkstoffe ist das Siliciumcarbid. Neben den obengenannten, für Keramik charakteristischen Eigenschaften, zeichnet sich Siliciumcarbid auch durch eine gute Wärmeleitfähigkeit aus (bei 20°C 65-150 und bei 900°C 40 W/mK) /3-5/.

Siliciumcarbid ist damit als Strukturkeramik ein äußerst attraktiver Kandidat für Komponenten im Motorenbau und bei Energieumwandlungsanlagen, wo erhöhte Arbeitstemperaturen höhere Wirkungsgrade der ablaufenden thermodynamischen Prozesse ermöglichen (z.B. Abgasturbolader /6/ und Wärmetauscher für Turmsonnenkraftwerke /7/-/9/). Der raschen Markteinführung

solcher keramischen Bauteile steht jedoch u.a. eine fehlende Fügetechnik im Wege /10/).

Die bei Keramikverbunden zu lösenden Probleme können wie folgt zusammengefaßt werden:

a) Beim Einsatz von keramischen komponenten in Energiekonversionssystemen wird eine hohe Festigkeit sowie Korrosions-, Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit bei hohen Arbeitstemperaturen gefordert. Wenn Siliciumcarbid-Keramik bei diesen äußerst ungünstigen Arbeitsbedingungen eingesetzt werden soll, weil sie diese Anforderungen erfüllt, müssen auch die Verbindungsstellen der Keramik entsprechend diesen Anforderungen standhalten. Andernfalls wird der Anwendungsbereich des ganzen Bauteils durch die Verbindungsstellen erheblich begrenzt.

b) Ein Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen SiC-Keramik und der Fügenahtzone - der bei materialungleichen Fügezonen sehr schwer zu vermeiden ist - führt bei hohen Arbeitstemperaturen zu thermischen Spannungen, die den Verbund vor allem bei thermozyklischen Belastungen zerstören können.

c) Neben den obengenannten Punkten, muß auch auf folgendes Problem hingewiesen werden. Keramikflächen, die verbunden werden müssen, weisen untereinander meistens keine gute Passung auf und können eine starke Rauhigkeit besitzen. Wegen der hohen Härte des SiC ist es bei großen oder gewölbten Flächen nur durch zeit- und kostenaufwendiges Schleifen und Polieren möglich, sie planparallel zu gestalten und aufeinander exakt anzupassen. Daher ist es sinnvoll, diese Flächenrauhigkeit und -unebenheit durch eine entsprechend dicke Fügenaht auszugleichen.

Aus dieser Problematik wird verständlich, daß eine ideale Fügezone materialgleich oder besser materialidentisch sein sollte. Mit anderen Worten sollte sie sowohl chemisch als auch physikalisch mit der zu verbindenden Keramik identische Eigenschaften aufweisen. Der Begriff physikalische Eigenschaften beinhaltet auch Werkstoffkenngrößen wie z.B. Dichte, Gefügestruktur, Korngrößenverteilung, Festigkeit etc.. Äußerst wichtig bleibt dabei, daß die Eigenschaften der Verbindung auch bei Langzeiteinsatz bei hohen Temperaturen unverändert bleiben.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, unter Verwendung des ternären Systems B-C-Si einen Verbund zwischen Siliciumcarbidkeramik zu erzeugen, der den oben erwähnten Anforderungen nahe kommt. Dabei wird von folgenden Tatsachen ausgegangen:

a) Die Elemente Bor und Kohlenstoff, die als Additive beim Sinterprozeß des SiC verwendet werden, erzielen ein gutes Zusammenwachsen der SiC-Körner.

b) Die Elemente Silicium und Kohlenstoff bilden bei der Herstellung von mit Silicium infiltriertem Siliciumcarbid (SiSiC) durch Reaktion miteinander sekundäres SiC, welches die primären SiC-Körner miteinander verbindet.

Ausgehend von diesen Überlegungen erscheint zunächst das Studium des ternären Systems Bor-Kohlenstoff-Silicium eine notwendige Voraussetzung für das Verständnis der Erzeugung von materialgleichen Fügezonen mit Hilfe von B_4C zu sein.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wird untersucht, inwieweit es möglich ist, eine Verbindungstechnik zu entwickeln, um mittels der oben genannten Elemente SiC-Keramik miteinander zu verbinden. Diese Verbindung soll durch Bildung einer materialidentischen Fügenaht - d.h. hier durch Bildung von SiC - erzeugt werden. Parallel wird dem Problem der Verbindung der weniger gut angepaßten Flächen durch die Erzeugung von dickeren Fügezonen Rechnung getragen.

2. THEORETISCHE UND METHODISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Verbindung und Grenzflächen

In der Technik hat die Verbindung zwischen zwei Körpern im allgemeinen die Funktion, Kräfte zu übertragen. Die zwei zu verbindenden Flächen treten direkt oder mittels Zwischenschichten in Kontakt miteinander und erzeugen eine neue gemeinsame Fläche: die Grenzfläche.

Im allgemeinen ist die Grenzfläche eine zweidimensionale Region, bei der eine Diskontinuität der Körper auftritt, die scharf oder graduell sein kann. Die Materialparameter wie Elementkonzentration, Kristallstruktur, Elastizitätsmodul, Dichte und thermischer Ausdehnungskoeffizient ändern sich von einer Seite zur anderen /11/. Durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche treten Kräfte auf, die die beiden Körper zusammenhalten. So können sie höhere oder niedrigere Belastungen über die Grenzfläche vom einen Körper zum anderen übertragen. Der Bereich der Wechselwirkung, seine Mikro- und Makrostruktur und die Kräfte, die dort wirken, sind für jede Verbindung von primärer Bedeutung.

Die Kräfte an der Grenzfläche können verschiedene Ursache haben und unterschiedlicher Natur sein. Physikalische Wechselwirkungen, chemische Reaktionen mit Neubildung einzelner Phasen, Diffusions- und Sintervorgänge und mechanische Verankerung im mikroskopischen Bereich sind für eine Haftung verantwortlich. Welcher Mechanismus dominiert und welchen Beitrag jeder einzelne Vorgang zur Verbindung leistet, hängt von der Verbindungstechnik, den Prozeßparametern und den Eigenschaften der zu fügenden Partner ab /12/.

Das Erzeugen von permanenten Verbindungen stößt hauptsächlich auf zwei Probleme /13/, /14/.

a) Die in Betracht kommenden Flächen sind nicht ideal eben. Selbst sehr sorgfältig präparierte Flächen weisen Rauheiten und Unebenheiten von mehreren Hundert oder Tausend Atomschichten auf, so daß beim Zusammenfügen solcher Flächen nur punktuell Kontakt hergestellt wird.

b) Die Oberflächen sind nicht vollständig rein. Auf jeder Fläche eines Körpers existieren Atome fremder Elemente oder Verbindungen, die entweder physikalisch adsorbiert sind, durch schwache Van-der-Waals-Kräfte an die

Oberfläche gebunden sind oder mit den Oberflächenatomen des Körpers chemische Verbindungen eingehen (z.B. kann Sauerstoff an der Oberfläche chemisch gebunden werden).

Um einen hochfesten Verbund zu erzeugen müssen alle diese Schwierigkeiten überwunden werden

2.1.1 Physikalische Wechselwirkungen

Physikalische Wechselwirkungen beruhen auf Adhäsionskräften, die bei inerten Systemen auftreten können ohne jegliche chemische Änderungen der Grenzfläche. Die Adhäsionskräfte an der Grenzfläche sind nicht zu allen Seiten hin gleich. Im Inneren eines festen oder flüssigen Körpers ist ein Molekül oder Ion allseitig von seinen Nachbarn umgeben und wird in alle Richtungen gleichmäßig angezogen, so daß die Gesamtkraft Null ist (Bild 2.1). Auf der Oberfläche dagegen werden die Moleküle bzw. Ionen nicht allseitig angezogen. Nach außen hin sind die Bindungskräfte nicht abgesättigt. Die Oberfläche befindet sich daher in einem Zustand höherer Energie. Die resultierende Kraft ist zum Inneren gerichtet. Um ein Atom oder Molekül aus dem Inneren einer Phase an die Oberfläche zu bringen, muß diese Kraft überwunden werden, d.h. es muß eine Energie aufgewendet werden, die sogenannte Oberflächenenergie.

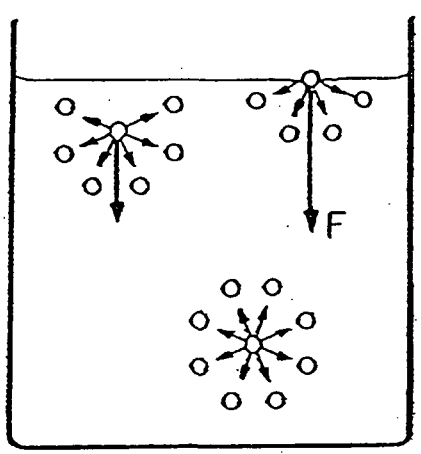


Bild 2.1: Modell zur Deutung der Oberflächenenergie.

Die Oberflächenenergie kann auf verschiedene Art und Weise abgebaut werden. In Flüssigkeiten, in denen die Moleküle leicht beweglich sind, stellt sich die Kugel als geometrische Form ein, die pro Volumen die kleinste Oberfläche hat

/15/. In Festkörpern ist eine solche starke Bewegung der Kristallbausteine nicht möglich. Hier werden z.B. die äußeren Ionen deformiert. Ionen mit großer Polarisierbarkeit lassen sich leichter deformieren, weshalb bei Oxiden meist das leichter deformierbare Sauerstoffion an der Oberfläche liegt /16/).

Theoretisch kann die Haftfestigkeit zwischen zwei Materialien durch die allgemeine Energiegleichung angegeben werden. Für eine fest/flüssig-Grenzfläche wird die Haftfestigkeit nach den von Yung und Dupré abgeleiteten Beziehungen aus der Oberflächenenergie der Partner und der Grenzflächenenergie zwischen den Komponenten errechnet /17/, /18/, /19/.

Wie Bild 2.2 zeigt, ist die Form einer Flüssigkeit z.B. eines geschmolzenen Metall-Tropfens auf einem festem Keramik-Substrat durch die Gravitation und die wechselwirkenden Ober- und Grenzflächenenergien bestimmt.

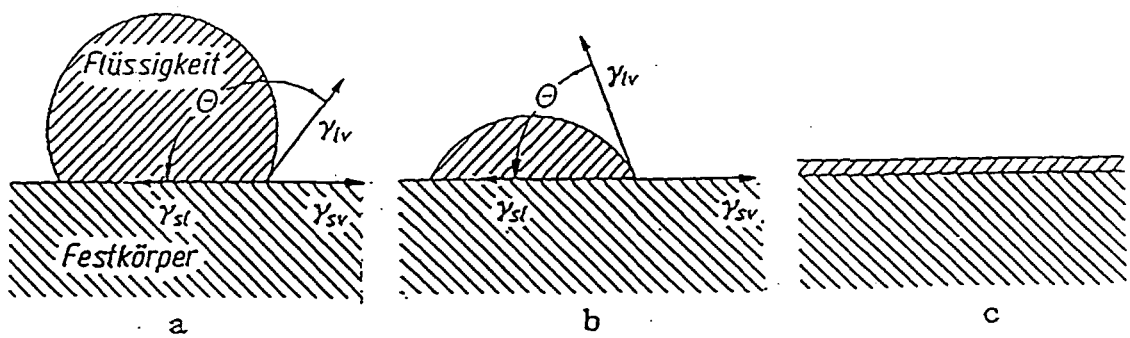


Bild 2.2: Beispiele für das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Festkörpern a) nicht benetzend ($\theta>90°$), b) benetzend ($\theta<90°$) und c) vollständig benetzend ($\theta=0$) /16/.

Für ein System aus einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Phase gilt im Gleichgewichtszustand die Young'sche Gleichung:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta - \gamma_{sv} = 0 \qquad (1)$$

bzw.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \qquad (2)$$

mit

γ_{sv}: Grenzflächenenergie des Festkörpers gegen die Dampfphase.

γ_{sl}: Grenzflächenenergie des Festkörpers gegen die Flüssigkeit.

γ_{lv}: Oberflächenenergie der Flüssigkeit gegenüber der eigenen Dampfphase (der Dampfdruck des Festkörpers wird vernachlässigt).

θ: Randwinkel der flüssigen Phase.

Der Winkel θ, auch Benetzungswinkel genannt, zwischen der Oberfläche der festen Phase und der Tangente zur flüssigen Phase im Kontaktpunkt kann zwischen 0 und 180° variieren. Er ist größer als 90° wenn γ_{sl} größer als γ_{sv} ist. Der Flüssigkeitstropfen tendiert dann zu einer Kugel. Er ist kleiner 90° wenn umgekehrt γ_{sl} kleiner als γ_{sv} ist. Der Tropfen breitet sich dann aus und benetzt die feste Phase. Der Benetzungswinkel θ ist ein Maß für die Benetzbarkeit und folglich für die Höhe der Adhäsionskräfte. Für eine gute Benetzbarkeit muß der Benetzungswinkel möglichst klein sein.

Für das Verbinden zweier Körper ist die Größe der Haftung eines Schmelztropfens des einen auf einer festen Unterlage des anderen von großer Bedeutung. Diese Größe, die durch die Adhäsionsarbeit W_A gekennzeichnet wird, ergibt sich aus der Überlegung, daß beim Durchtrennen eines Körpers zwei neue Oberflächen mit γ_{sv} und γ_{lv} entstehen, während die Grenzfläche mit γ_{sl} verschwindet. Die Adhäsionsenergie W_A zwischen dem flüssigen Tropfen und dem festen Substrat entspricht der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um eine Grenzflächeneinheit bei einer konstanten Temperatur T in zwei gleiche Oberflächeneinheiten zu trennen.

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \qquad (3)$$

Die Gleichung (3) kombiniert mit (2) ergibt die Beziehung zwischen Adhäsionsenergie, Oberflächenenergie und Benetzungswinkel:

$$W_A = \gamma_{lv} (1+\cos \theta) \qquad (4)$$

W_A ist ein Maß für die Haftung des flüssigen Tropfens auf dem festen Substrat, aber sie beschreibt nicht die Haftfestigkeit der beiden Stoffen in dem festem Zustand. Hohe mechanische Grenzflächenspannungen, verursacht durch große Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten, setzen die tatsächliche Haftfestigkeit herab /20/. Auch die Annahme von Gleichgewicht bei den oben aufgeführten Gleichungen gilt nur in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion oder Diffusion an der Kontaktfläche /21/, /22/. Aus den Gleichungen (1) bis (4) geht hervor, daß eine Verbesserung von Benetzung und Haftung nur möglich ist über eine Verringerung der Grenzflächenenergie. Durch die Zugabe von aktiven Elementen wird eine selektive Adsorption von Atomen in der Grenzfläche zwischen der flüssigen und der festen Phase und damit eine Verringerung der Grenzflächenenergie bewirkt (Bild 2.3).

Die kristallographische Orientierung spielt bei der Oberflächenenergie ebenfalls eine Rolle. Nach Rhee /23/ variiert die Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung bei kfz-Metallen bis zu 15%. Nach Butter /24/ gilt ähnliches auch für Oxidkristalle.

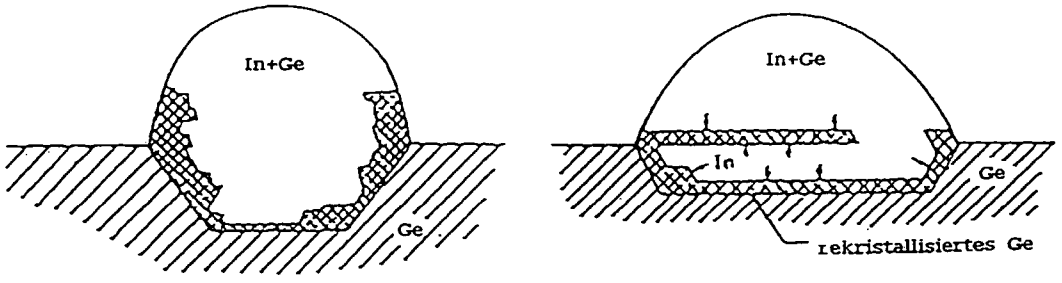


Bild 2.3: Veränderungen an der Grenzfläche fest/flüssig. Benetzung von Germanium durch Indium /21/.

2.1.2 Chemische Wechselwirkungen

Chemische Kräfte an einer Grenzfläche entstehen durch chemische Reaktion zwischen einer Gruppe von Atomen auf einer Oberfläche und einer adäquaten Gruppe auf der anderen. Die Stärke einer Verbindung hängt von der Art und Anzahl von Bindungen ab. Treibende Kraft für die chemischen Reaktionen ist das chemische Potential der beteiligten Phasen (Abnahme der freien Enthalpie). Grenzflächenreaktionen zwischen Materialien sind irreversibel /25/.

Die Art der Bindung kann eine der folgenden Bindungsarten sein: metallische Bindung, kovalente oder Atombindung, Ionenbindung und van der Vaals'sche Bindung. Diese Bindungsarten sind aber nur Grenzformen, die selten allein in reiner Form auftreten. Normalerweise sind Anteile zweier oder mehrerer Bindungsarten als Mischbindungen vorhanden (Bild 2.4).

Der Übergang von einer Bindungsart zur anderen ist im allgemeinen kontinuierlich. Besonders interessant in der Keramik ist der Übergang von der Ionen- zur Atombindung. Charakteristisch ist die Deformation der Elektronenhülle eines Ions durch das benachbarte entgegengesetzt geladene Ion. Bei reiner Ionenbindung werden die Ionen als nicht deformierte Kugeln betrachtet. In dem Maße wie die Deformation ansteigt, nimmt auch der Anteil der kovalenten

Bindung zu, bis bei der reinen kovalenten Bindung gemeinsame Elektronenpaare vorliegen /26/, /27/, /28/ (Bild 2.5).

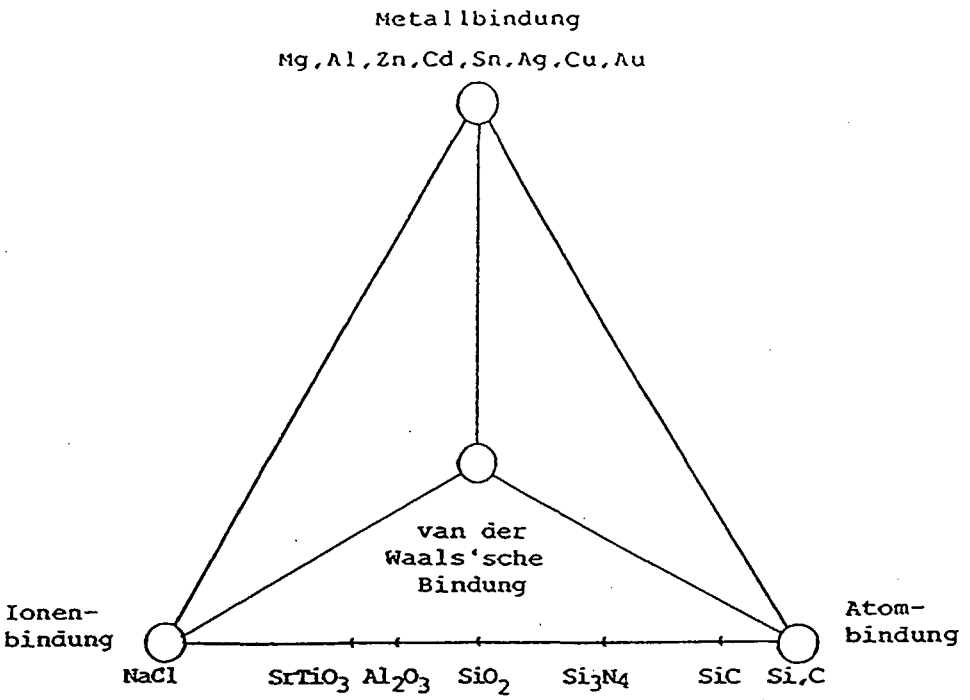


Bild 2.4: Darstellung der Übergänge der vier Bindungstypen mit Hilfe eines Tetraeders /28/.

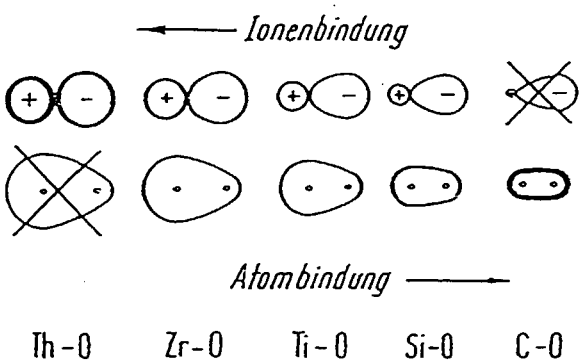


Bild 2.5: Schematische Darstellung des Übergangs zwischen Atom- und Ionenbindung /16/.

Chemische Reaktionen erniedrigen weiter die Energie des Systems und erhöhen somit die Festigkeit der Verbindung. Bei diesen Reaktionen wird die Geschwindigkeit durch die Vorgänge an der Phasengrenze bestimmt. Der Mechanismus besteht aus einem Antransport der Reaktionspartner, der Reaktion an der Phasengrenze und dem Abtransport der Reaktionsprodukte. Der erste und letzte Mechanismus wird durch die Diffusion, der mittlere durch die Phasengrenzreaktion kontrolliert. Immer wird der langsamste Schritt die

Geschwindigkeit bestimmen /16/). Sowohl die Reaktionsprodukte als auch die Reaktionsraten können je nach Zusammensetzung der Partner, Reaktionszeit und Temperatur stark variieren.

Durch das Diffusionsmodell wird der Prozeß wie folgt beschrieben /13/:

$$x^2 = D \cdot t$$

und

$$D = A \cdot e^{-Q/kT}$$

mit
x = Dicke der Reaktionszone (d.h. die Diffusionsdistanz)
D = Diffusionskonstante
t = Zeit
k = Bolzmann Konstante und
T = Absolute Temperatur.

Die Konstante A hängt von der Zusammensetzung der Partner und der Atmosphäre ab. In Metallkristallen erfolgt die Diffusion leichter als in Ionenkristallen. In einem Metallgitter sind alle Plätze äquivalent, während ein Ionenkristall aus zwei Teilgittern besteht, je eins aus Anionen und eins aus Kationen. Hier ist Diffusion nur möglich, wenn die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt ist /25/.

2.1.3 Sintern

Unter Sintern versteht man die Verfestigung und Verdichtung eines Pulvers oder porösen Körpers bei einer ausreichend hohen Temperatur mit oder ohne Druckanwendung, ohne daß chemische Reaktionen unmittelbar mitwirken, außer einer meist zu beobachtenden Schwindung /16/. Die treibende Kraft ist auch hier das Bestreben jedes Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen. Pulver zeichnen sich besonders durch eine große spezifische Oberfläche und damit durch eine hohe Oberflächenenergie aus. Beim Sintern findet eine Abnahme der Partikeloberfläche statt, und dadurch erfolgt eine Reduzierung der Oberflächenenergie. Es gibt mehrere Mechanismen, die zum Zustand geringster freier Enthalpie führen: viskoses oder plastisches Fließen, Diffusion, Verdampfung und Kondensation oder Lösung und Niederschlag /29/, /16/. Es wird unter folgenden Sinterarten unterschieden:

a) Sintern ohne flüssige Phase

Bei kleinen Krümmungsradien liegen unterschiedliche Dampfdrücke vor. Der Dampfdruck ist bei konvex gekrümmten Oberflächen erhöht und bei konkav gekrümmten Oberflächen erniedrigt relativ zu einer ebenen Fläche. Danach wird beim Modell des Bildes 2.6 zunächst Substanz von der Kornoberfläche verdampfen und im Hals zwischen den beiden Körnern kondensieren. Das ist der sogenannte Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus des Sinterns. Es findet ein Materie-Transport über die Gasphase statt zum Kontaktpunkt (oder Hals) der zwei Körner hin.

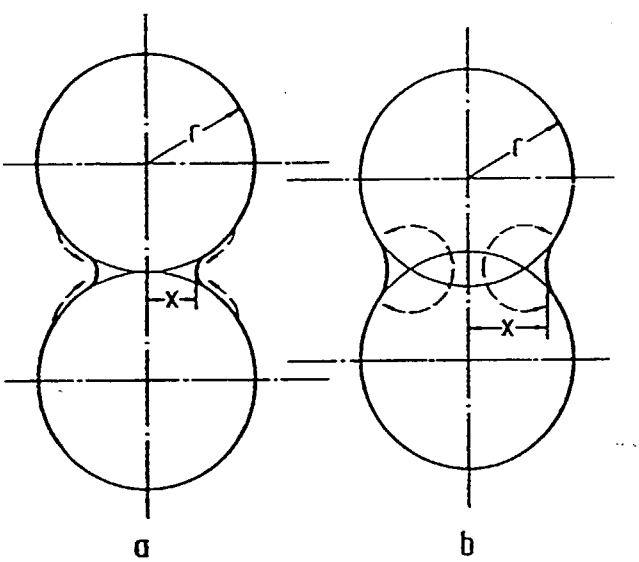


Bild 2.6: Sinterbeginn mit Halsbildung a) ohne Annäherung der Kugelmittelpunkte, b) mit Annäherung der Kugelmittelpunkte /30/.

Beim Sintern von Keramik ist der Diffusionsmechanismus gegenüber dem Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus vorherrschend. Oberflächenenergetische Betrachtungen ergeben, daß hinter einer konkav gekrümmten Oberfläche eine Anreicherung der Leerstellenkonzentration eintritt. Dieses Konzentrationsgefälle wird durch Leerstellendiffusion zu Stellen mit geringerer Leerstellenkonzentration ausgeglichen. Dies ist gleichbedeutend mit einer Materialdiffusion in entgegengesetzter Richtung, d.h. zum Kontaktpunkt (Hals) der Körner /30/.

b) Sintern mit flüssiger Phase.

In vielen Sinterprozessen wird durch Addition von Sinterhilfsmitteln eine flüssige Phase gebildet, die den Prozeß stark beeinflußt. Eine sehr wichtige Voraussetzung ist eine genügend große Benetzbarkeit zwischen den beiden Phasen und eine gewisse Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase. Die Verdichtung erfolgt durch Teilchenumlagerung und/oder Lösungs-wiederausscheidungsprozesse /31/, 32/, /33/.

c) Drucksintern oder Heißpressen

Es ist schwierig, durch Sintern ohne besondere Maßnahmen vollständig dichte Körper zu erhalten. Die geschlossenen Poren stellen ein Hindernis hierzu dar. Der Gasdruck steigt in den Poren und wirkt der treibenden Kraft der Schrumpfung entgegen. Bei geschlossenen Poren im Inneren der Körner kann der Materialtransport nur durch Volumendiffusion stattfinden, die viel langsamer als die Grenzflächendiffusion abläuft. Sintern in Vakuum, um das Gas in den Poren zu vermeiden, oder unter hohem Druck, um eine ständig treibende Kraft zu haben, ist eine Abhilfe. Vor allem das Drucksintern oder Heißpressen hat sich bewährt. Dadurch wurden z.B. bei Al_2O_3 fast vollständig dichte Körper erhalten, ohne Sinterhilfsmittel wie z.B. MgO zu verwenden /34/. Man kann meist durch Erhöhung des Druckes die benötigte Sintertemperatur bis auf die Hälfte der Schmelztemperatur absenken. In geschlossenen Poren können die Gasdrücke allerdings beträchtliche Werte annehmen /35/ und innere Störstellen erzeugen, die die Festigkeit des Werkstückes wesentlich begrenzen.

d) Reaktionssintern

Als Reaktionssintern wird ein Vorgang bezeichnet, wobei dem Sintervorgang bewußt eine chemische Reaktion überlagert wird. Ein Beispiel hierzu ist das Reaktionssintern von Si_3N_4, das sich bei den benötigten Temperaturen wegen seines relativ hohen Zersetzungsdruckes nicht sintern läßt /16/. Man stellt deshalb einen Formling aus Si-Pulver her, den man zuerst vorsintert und vornitriert. Dann wird die notwendige Bearbeitung vorgenommen. Anschließend entsteht in N_2- oder NH_3-Atmosphäre nach der nachfolgenden Reaktion das Siliciumnitrid. Dabei werden die Kristallite im gleichen Schritt zusammengesintert.

$$3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4$$

Als Reaktionssintern werden oft auch die Prozesse bezeichnet, bei denen während des Sinterns aus den Ausgangskomponenten eine neue Phase entsteht. Durch Sintern von Al_2O_3 und MgO entsteht z.B. Spinell $MgAl_2O_4$. Wenn der Prozeß des Reaktionssinterns unter Druck stattfindet, dann heißt der Vorgang reaktives Heißpressen. Chacklader /36/, /37/ hat Sinterkorund bei 500°C unter Anwendung eines Druckes von mindestens 50 bar hergestellt.

2.2 Verbindungsverfahren und Stand der Technik

Im allgemeinen unterscheidet man bei Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Bauteilen folgende drei Oberbegriffe:

a) formschlüssige Verbindungen
b) kraftschlüssige Verbindungen und
c) stoffschlüssige Verbindungen.

Aufgrund der Empfindlichkeit keramischer Werkstoffe gegenüber Zugspannungen und Spannungskonzentrationen, die sich bei Keramik-Verbunden ergeben /38/, sind die Möglichkeiten, die ersten zwei Gruppen für Keramik/Keramik-Verbindungen anzuwenden (wie Schrumpfen, Stecken, Schrauben, Klemmen etc.), begrenzt. Um eine zufriedenstellende Bauteilverbindung zu erhalten, werden meistens mehr als eine Art dieser Verbindungen miteinander kombiniert. Sie werden unter dem Begriff mechanische Verbindungen zusammengefaßt und als solche werden sie im folgenden Kapitel beschrieben.

Die stoffschlüssigen Verbindungen kommen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den zu verbindenden Flächen zustande, die chemischer und/oder physikalischer Natur sein können /39/. Sie können bei Zuhilfenahme eines artfremden Zusatzstoffes erzeugt werden (Kleben, Löten), oder bei höheren Temperaturen auch ohne Zusatzstoff realisiert werden (Schweißen).

2.2.1 Mechanische Verbindungen

Mechanische Verbindungen basieren auf Kräften, die durch mechanisches Ineinandergreifen von Flächen zustandekommen. Die Kraftübertragung resultiert aus Form und Gestalt der verbundenen Teile /40/. Sie bieten den Vorteil gegenüber

stoffschlüssigen Verbindungen, daß sie lösbar sind, was bei vielen Verbindungen wegen des Auswechselns bestimmter Teile notwendig ist z.B. bei Schneidwerkzeugen /41/. Als Vorteil gilt ebenfalls, daß die Verbindung durch die Betriebstemperatur nicht beeinträchtigt wird. Nachteilig ist die Zugspannungsanfälligkeit solcher Verbindungen /42/, sowie die Tatsache, daß für bestimmte Verbindungen (z.B. Rohrverbindungen) sehr oft eine Dichtigkeit der Verbindung gefordert wird, die die mechanischen Verbindungen nicht gewährleisten können.

Mechanische Verbindungen sind beim Bau von Wärmetauschern verwendet worden. Pietsch /43/ berichtet von einem Wärmetauscher bei dem SiC-Rohre mechanisch mit einem Ansaugrohr erfolgreich verbunden wurden. Schrumpfverbindungen werden vielfach verwendet, um Keramik mit Metallen zu verbinden /41/. Die Keramik steht dabei unter Druckspannung und der metallische Partner unter Zugspannung. Für Keramik/Keramik Verbindungen sind jedoch solche Verbindungen ungünstig und praktisch nicht von Interesse.

2.2.2 Kleben

Keramikverbunde, die nicht für einen Hochtemperatureinsatz bestimmt sind, werden durch Kleben hergestellt. Es können die verschiedensten Werkstoffe relativ problemlos geklebt werden, denn Klebeverbindungen erfordern keine aufwendigen Oberflächenvorbehandlungen und sind einfach in der Handhabung. Klebeverbindungen sind jedoch empfindlich gegen höhere Betriebstemperaturen und Umgebungsfeuchtigkeit. Daher können durch Kleben nur Verbunde für niedrige Einsatztemperaturen und für vergleichsweise geringe Festigkeitsbeanspruchungen erzeugt werden. Wenn z.B. metallische Bauteile mittels keramischer Überzüge gegen Reibung geschützt werden sollen, können Klebeverbindungen ihre Funktion gut erfüllen /40/.

Für Einsatztemperaturen bis zu ca. 150°C werden thermoplastische Klebstoffe auf Epoxid-Basis und bis zu ca. 300°C duroplastische Klebstoffe auf der Basis von Phenolformaldehydharzen mit oder ohne Füllstoffen eingesetzt. Für noch höhere Einsatztemperaturen werden keramische Klebstoffe eingesetzt, die bis zu ca. 1400°C standhalten können, jedoch nur eine sehr niedrige Festigkeit bieten (Scherfestigkeit 5 MPa und Zugfestigkeit 3 MPa) /44/. Ein gutes Beispiel für eine keramische Hochleistungs-Klebeverbindung sind die geklebten SiC-

Isolationskacheln des Space Shuttle. Für Verbindungen, die gleichzeitig hohen thermischen und mechanischen Betriebsbelastungen ausgesetzt werden, kommen nur die Löt- und Schweißverfahren in Betracht /45/.

2.2.3 Löten

Beim Löten wird eine Keramik/Keramik-Verbindung folgenderweise erzeugt: durch Schmelzen des Lotes bei der Lottemperatur entsteht eine flüssige Phase, die eine Benetzung der zu fügenden Flächen bewirkt. Mit sinkender Temperatur erstarrt diese Phase, wobei eine Bindung zwischen erstarrter Lotphase und Keramikflächen und damit eine tragfähige stoffschlüssige Verbindung entsteht. Die Lottemperatur liegt stets höher als die Solidustemperatur des Lotes, sie kann jedoch sowohl oberhalb als auch unterhalb einer Liquidustemperatur liegen, oder mit dieser übereinstimmen /46/.

Zur Erzeugung von Keramik/Keramik Verbindungen werden überwiegend metallische Lote, Glaslote oder keramische Lote eingesetzt.

Glaslote sind Gläser mit besonders niedrigem Erweichungsbereich. Sie sind amorph (stabile Glaslote), oder gehen in einen keramikartigen polykristallinen Zustand über (kristallisierende Glaslote bzw. Keramiklote). Die Keramiklote sind beim Betrieb thermisch höher belastbar, in der Regel bis in das Temperaturgebiet des Lötvorganges selbst.

Entscheidend bei den Glasloten ist das Ausdehnungsverhalten der Fügepartner, weil die thermischen Spannungen nicht durch die relativ spröden Glaslote abgebaut werden können. Eine Hilfe hierzu bieten Füllstoffe, die den Glasloten zugegeben werden, "Compositelote". Diese ermöglichen eine größere Freiheit bei der Auswahl der Fügepartner, was Löttemperatur und Wärmedehnungsverhalten anbetrifft. Iwamoto et al. /47/ haben durch eutektische Mischungen aus $CaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ siliciumnitridähnliche Ausdehnungskoeffizienten erreicht und damit Siliciumnitridkeramiken erfolgreich zusammengefügt.

Beim Fügen keramischer Werkstoffe erweist sich das günstige Benetzungsverhalten von Glasloten als vorteilhaft. Andererseits ist die höhere Duktilität der metallischen Lote sehr wichtig für den Abbau der thermisch

erzeugten Spannungen, die bei thermischer Wechselbeanspruchung gelöteter Bauteile auftreten.

Grundsätzlich läßt sich das Löten keramischer Bauteile mit Aktivloten in ein direktes und mit metallischen Loten in ein indirektes Verfahren einteilen. Beim Einsatz konventioneller metallischer Lote ist eine Vorbehandlung der zu fügenden Oberflächen notwendig, die sogenannte Metallisierung der Keramik. Dabei wird die Keramikoberfläche zunächst mit geeigneten Schichten versehen, die für die Benetzung durch das Lot erforderlich sind, und erst dann können die metallisierten Oberflächen gelötet werden.

Erfolgreiches Metallisieren und Löten von Al_2O_3-Keramik wird durch das Molybdän-Mangan-Verfahren erreicht /48/, /49/). Dabei reagiert das Manganoxid der Metallisierungsschicht mit dem Aluminiumoxid zu Manganaluminat ($MnAl_2O_4$) mit Spinellstruktur. Diese Reaktion verläuft hauptsächlich an den Korngrenzen von Al_2O_3, da hier die Diffusionsgeschwindigkeit höher ist als im Kornvolumen. Bei Erhöhung der Temperatur und Haltezeit reagiert die Spinellphase mit den SiO_2-Beimengungen der Tonerde zu einer amorph-viskosen Phase an den Korngrenzen der Al_2O_3-Keramik. Die Viskosität der Glasphase wird ab 1500°C soweit herabgesetzt, daß sie in die Poren des Metallfilms eindringen kann. Die Wanderung der Flüssigphase setzt eine einwandfreie Benetzbarkeit des Molybdäns voraus, damit eine ausreichende Verankerung gewährleistet werden kann. Wahrscheinlich wird dieser Prozeß durch ein Eutektikum zwischen SiO_2 und MnO begünstigt /50/. Da die handelsüblichen Lote auf Silberbasis diese Schicht schlecht benetzen, wird auf diese Schicht eine Ni-oder Cu-Schicht eingebrannt oder aufgalvanisiert und anschließend das eigentliche Lot aufgebracht /51/, /52/. Jedoch ist dieser Prozeß aufwendig und erfordert ein hohes Maß an Fertigungsgeschick /45/.

Nichtoxidische Keramiken wie SiC und Si_3N_4 können ebenfalls mittels Metallisierung in zwei Schritten verbunden werden /53/. Auf der Keramik wird eine dünne Wolframschicht in reduzierender Atmosphäre bei 1100°C eingebrannt. Auf diese wird Nickeloxid aufgebracht und bei 900°C zu Nickel reduziert. Diese Schicht läßt sich mit Pd-Ag-Cu- und Ag-Ni-Basisloten gut benetzen. Über SiC-Löten mittels Metallisierung berichten ebenfalls Pan et al. /54/, Nishino et al. /55/ und Naka et al. /56/.

In der Literatur werden neben den obengenannten Metallisierungsverfahren auch andere Verfahren beschrieben, bei denen das Metall elektrolytisch, durch

Sublimation und Verdampfung oder durch Sputtern und Ionenplattierung auf die Keramik aufgebracht wird. In einem weiteren Schritt können sie dann mit handelsüblichen Loten gelötet werden /57/, /58/.

Tabelle 2.1: SiC/SiC-Verbindungen mittels Löten.

Lot	Lötbedingungen			Festigkeit	Literatur-stellen
	T / °C	t / h	Atmosp.	σ_B (RT) / MPa	
Ag-Cu-Ti	950-1050	10	Vac.	45	/59/
Ag-Cu-Hf	1050	5	Vac.	105	/60/
Ni_{25}-Ti_{75}	1150-1300	1-60	Vac.	30-60	/56/, /61/
$Cu_{50}Ti_{50}$	980-1050	1-60	Vac.	25-40	/56/, /61/
$Cu_{43}Ti_{57}$	980-1050	1-60	Vac.	50-80	/55/, /61/
Ag-Cu-Fe-Ni	770-850	10	Vac.	50-145	/62/
Ag-Cu-Ti	850-950	5-30	Vac.	100-350	/63/
Si-Basislot	-	10-30	Vac., Ar	100-230	/64/

Eine direkte Benetzung sowohl von Oxid- als auch von Nichtoxidkeramik wird ohne vorangegangene Metallisierung durch die Aktivlote erreicht. Aufgrund ihrer besonderen Legierungszusammensetzung sind sie in der Lage, sowohl metallische als auch keramische Grundwerkstoffe zu benetzen. Sie enthalten grenzflächenaktivierende Elemente wie Titan oder Zirkonium, die die Grenzflächenenergie zwischen Keramik und der Lotschmelze so weit herabsetzen, daß eine Benetzung der Keramikflächen direkt beim Fügeprozeß erfolgen kann. Dadurch wird die schwierige und aufwendige Metallisierung der Flächen vermieden. Mittels Aktivloten lassen sich mit vergleichsweise niedrigem Aufwand hochfeste Verbindungen zwischen keramischen Werkstoffen untereinander und mit Metallen herstellen, die bis zu 800°C Betriebstemperaturen funktionsfähig sind. Lugscheider et al. /59/, /60/ haben mittels Ag-Cu-Hf bzw. Ag-Cu-Ti, SiC-Keramiken untereinander gelötet und erreichten dabei mittlere 4-Punkt-Biegefestigkeiten von 45 bis 80 MPa, bzw. 105 MPa bei Raumtemperatur. In Tabelle 2.1 sind die SiC/SiC-Lotverbindungen mit Lotmittel, Verbindungsbedingungen und dabei erreichten Biegefestigkeiten bei Raumtemeratur zusammengefaßt.

2.2.4 Schweißen

Als Schweißen wird nach DIN 1910 das Vereinigen von Werkstoffen in der Schweißzone unter Anwendung von Wärme und/oder Kraft mit oder ohne Schweißzusatz definiert. Als Abgrenzung zum Löten wird die Art des Zusatzswerkstoffs und die Solidustemperatur angeführt. Beim Schweißen ist der Zusatzwerkstoff grundwerkstoffähnlich und beim Löten wird die Solidustemperatur des Grundwerkstoffs nicht erreicht /65/. Je nach technisch-physikalischen Prozeßvorgängen, eingesetzten Mitteln und Energiequellen, unterscheidet man folgende verschiedene Schweißverfahren: Schmelz-, Diffusions-, Preß-, Reib-, Elektronenstrahl-, Laserstrahlschweißen etc./66/.

Von entscheidender Bedeutung ist beim Schweißen die Wärmeeinflußzone. Dort treten während des Prozesses kurzzeitig Temperaturgradienten auf, die der Differenz Raumtemperatur - Schmelztemperatur entsprechen können. Diese führen zu hohen thermischen Spannungen. Die hohen Schmelztemperaturen können auch eine Änderung des Gefüges und damit eine Veränderung der Werkstoffeigenschaften in der Wärmeeinflußzone bewirken. Da Keramiken empfindlich gegen thermische Spannungen sind und einige von ihnen keinen Schmelzpunkt besitzen, müssen beim Keramikschweißen die Eigenschaften der betreffenden Keramiken viel stärker als bei den Metallen in den Schweißprozeß miteinbezogen werden.

Beim **Schmelzschweißen** muß eine Schmelzphase der betreffenden Keramik vorliegen, wie das z.B. bei einigen Oxidkeramiken der Fall ist. Schmelzschweißverfahren werden jedoch selten angewendet, da der Schmelzpunkt sehr hoch liegt, und infolge thermischer Spannungen im Material Risse auftreten /67/. Ein Beispiel für erfolgreiches Schweißen ist die Verbindung von dünnwandigen Al_2O_3 Rohren durch Laser. Für Hochleistungskeramiken wie Si_3N_4, BN oder SiC, die keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern sich bei höheren Temperaturen zersetzen oder sublimieren, kommt dieses Verfahren nicht in Frage.

Als eine Variante des **Preßschweißens** kann das **Reibschweißen** angesehen werden. Dabei rotiert das eine Fügeteil mit relativ geringem Druck auf dem feststehenden zweiten Teil. Dadurch wird die nötige Wärmeenergie erzeugt und gleichzeitig werden die zu fügenden Flächen gereinigt. Beim Erreichen der Schmelztemperatur wird die Rotation abrupt gestoppt und die Fügeteile mit großem Druck zusammengestaucht. Nachteilig dabei ist, daß dieses Verfahren auf rotationssymetrische Teile beschränkt ist und nur bei Werkstücken anwendbar

ist, die die dabei entstehenden Torsions- und Stauchbeanspruchungen aufzunehmen vermögen.

Das **Diffusionsschweißen** wird mit weitaus größerem Erfolg eingesetzt. Es wird in verschiedenen Variationen und Kombinationen angewendet, sowohl durch direkten Kontakt der Keramiken als auch durch Verwendung artgleicher oder artfremder Zwischenschichten. Die Fügeteile werden mit niedrigem Druck in Vakuum oder Schutzgasatmosphäre zusammengepreßt. Das Miteinanderverschweißen erfolgt durch thermisch aktivierte Festphasenreaktionen, wobei die treibende Reaktionskraft in einer Verminderung der Grenzflächenenergie besteht /66/.

Tabelle 2.2: Festigkeiten von SiC- oder SiSiC-Verbunden nach verschiedenen Schweißverfahren.

Schweißzusatz	Verbindungsbedingungen				Festigkeit	Literatur-
	T/ °C	Druck / MPa	t / h	Atm.	σ_B (RT) / MPa	stellen
Ti	1500	0.34	1	Vac.	100	/70/
Ti	1450	30	1	Ar	286	/68/
Zr	1500	0.56	1	Vac.	20	/70/
Al-Ti-Al	1000	0.56	1	Luft	160	/70/
-	1200	41	1-6	Vac.	90-270	/71/
Si-Ti-Si	1800	30	1-6	Ar	300	/72/
SiC-Pulver	<1650	10	0.5	Ar	100-400	/73/
SiC-Pulver+Al,B,C	<1650	50	0.5	Ar	200-410	/74/
SiSiC+C	1450	100	0.5	Vac., Ar	250-370	/75/
Ni+ZrH_2	1550	<0.1	-	Vac.	50-150	/76/
-	1650	15-20	0.5-1	Ar	165-350	/77/

Eine Verminderung der thermischen und mechanischen Belastung, die beim Fügen von Keramiken miteinander und mit anderen Keramiken auftreten, erreicht man durch das Einbringen metallischer oder keramischer Zwischenschichten, die artgleich oder artfremd sein können /45/. Gottselig et al. /68/ haben SiC untereinander mittels Ti-Sputterschichten gefügt, wobei die ternäre Phase Ti_3SiC_2 entstand. Die dadurch erreichten SiC-Verbunde wiesen eine mittlere RT-Biegefestigkeit von 286 MPa auf. Aufgrund von Hochtemperaturhärtemessungen bei dieser ternären Phase /69/ kann angenommen

werden, daß die Eigenschaften dieser Phase und die Festigkeit des Verbundes bis zu einem Temperaturbereich von etwa 500°- 600°C erhalten bleiben.

Godziemba Maliszewski, Gyarmati und Lison /78/ haben SiC mit SiSiC durch eine metallische Zwischenschicht von Fe, Cu, Cr verbunden, bei einer Temperatur von 850°C und bei einem Druck von nur 0.02 MPa. Eine durch Diffusionsschweißen erzielte Verbindung zwischen einem Turbinenlaufrad aus heißgepreßtem Siliciumnitrid (HPSN) und den Turbinenschaufeln aus reaktionsgebundenem Siliciumnitrid (RBSN) hielt im Test eine Temperatur von 1100°C bei 50000 U/Min. /79/. In Tabelle 2.2 sind SiC/SiC-Schweißverbindungen mit Schweißzusatz, Fügebedingungen und dabei erreichten Festigkeiten aufgeführt.

2.3 Bruchmechanische Betrachtungen des Keramikverbundes.

In keramischen Werkstoffen setzen Bruchvorgänge in der Regel unmittelbar aufgrund von linear elastischem Spannungs-Dehnungsverhalten ein. Die im Vergleich zur Druckfestigkeit relativ geringe Zugfestigkeit keramischer Werkstoffe steht mit der ungünstigen Spannungskonzentration an Oberflächenrissen, Poren, Gefügefehlern oder bearbeitungsinduzierten Defekten in Zusammenhang /80/. Nach /81/, /82/ läßt sich die Abhängigkeit der Bruchspannung von der Länge der im Material vorhandenen Risse (Ausgangsdefekte) angeben und somit läßt sich ein Kriterium für Rißinstabilität aufstellen.

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{2E \cdot \gamma_{eff}}{\pi \cdot a_0}} \qquad (1)$$

mit

σ_B: Bruchspannung

E: Elastizitätsmodul

γ_{eff}: Brucharbeit

a_0: Ausgangsrißlänge

π: Geometriefaktor für innenliegende, elliptische Risse unter Zugspannung.

Demnach ist die Spannung, die von einem Werkstoff vor einem Bruch toleriert wird um so größer, je steifer der Werkstoff, je höher die Bruchflächenenergie und je kleiner die existierenden Werkstoffehler sind.

An jeder Werkstoffdiskontinuität - z.B. einem Werkstoffehler - wird die angelegte Spannung intensiviert. Die Erhöhung der Spannung um diesen Fehler wird vom Spannungsintensitätsfaktor K beschrieben. An der Rißspitze eines auf Zugspannung belasteten spröden Körpers gilt folgende Beziehung:

$$K_I = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{a} \qquad (2)$$

mit
σ: außen angelegte Spannung
a: Fehlergröße
Y: Geometriefaktor.

Der Index I wird einer Zugspannung zugeordnet, wogegen die Keramiken sehr empfindlich sind. Index II ist für Scher- und III für Torsionspannung vorgesehen.

Wenn die Spannung σ einen kritischen Wert erreicht hat - das ist der Wert, bei dem der Riß fortzuschreiten beginnt - dann spricht man vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor, K_{IC}. Die Gl (2) heißt dann

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_B \cdot \sqrt{a} \qquad (3)$$

Die kritische Spannung, die zur Rißinitiierung notwendig ist, kann durch Spannungsüberhöhung je nach Fehlergröße und -geometrie schon bei einer sehr niedrigen nominellen Spannung erreicht werden /40/.

Auf Keramik-Verbunde übertragen bedeutet dies, daß deren Festigkeit nicht nur von einer hohen oder niedrigen Haftung zwischen den Partnern abhängt, sondern auch von der Größe der Fehler in der Verbindung wie Poren, Einschlüsse oder unverbundene Regionen /83/. Besonders das letztgenannte wirkt sich sehr gravierend aus. Nicht verbundene Regionen liegen parallel zur Verbindungsrichtung und können somit die Form - und folglich auch die bruchmechanische Wirkung - von großen scharfen Rissen annehmen /84/.

Die erste Schwierigkeit bei der Auswertung gemessener Festigkeiten von Fügenähten liegt darin, daß keine Aussage getroffen werden kann, ob zu geringe Festigkeiten das Resultat von ungenügender Haftung oder von Spannungskonzentrationen an Werkstoffehlern im Nahtbereich sind. Hier kann die Bestimmung der Fehlergröße durch zerstörungsfreie Prüfung vor dem mechanischen Test zu einer Abschätzung der erwarteten Festigkeit verhelfen.

Durch fraktographische Untersuchungen der Bruchflächen und Identifizierung der bruchauslösenden Stelle nach dem Biegetest, kann die Haftfestigkeit einer Verbindung besser beurteilt werden, indem der Fehlereinfluß auf die Verbindung berücksichtigt wird /83/, /85/.

Die zweite Schwierigkeit bei der Verbindung zweier Werkstücke unterschiedlicher Werkstoffe oder eines Werkstoffes mittels einer Zwischenschicht liegt in der Existenz einer Grenzfläche. Wenn die Grenzfläche einer reinen Zugspannung unterworfen wird, wird diese Zugspannung - wegen der unterschiedlichen Eigenschaften der Partner - an der Spitze eines Risses in der Grenzfläche sowohl Zug- als auch Scherspannungen induzieren /85-89/. Analog wird eine reine Scherspannung auch eine Zugspannung induzieren. Daher sind beide Spannungsintensitätsfaktoren (K_I und K_{II}) notwendig, um den Spannungszustand beschreiben zu können.

Damit haben aber die beiden Spannungsintensitätsfaktoren nicht mehr die genau definierte physikalische Bedeutung wie im Falle des aus einem Teil bestehenden Körpers /84/, /85/, /86/. Es sind Näherungslösungen vorgeschlagen worden mit neuen K_I, K_{II} Spannungsintensitätsfaktoren, die von Zweimaterialkonstanten abhängig sind /87/, /88/. Sie verletzen jedoch die eine oder andere Rahmenbedingung, oder basieren auf nicht realistischen Annahmen wie z.B. auf einer geschlossenen Rißspitze oder Reibungsfreiheit zwischen den Rißflanken. Es wird von Piva und Viola /89/ folgender Formalismus vorgeschlagen:

$$K_{IC} = Q \cdot \sigma \cdot \sqrt{a} \qquad (4)$$

wobei

$$K_{IC(neu)} = \sqrt{K_{IC}^2 + K_{IIC}^2}$$

Q ist ein Geometriefaktor, der nach festgelegten Verfahren bestimmt werden muß. Es gibt jedoch nur begrenzten Nachweis, daß dieser Vorschlag experimentell korrekt ist, oder daß das angenommene Bruchkriterium das Bruchverhalten von Verbindungen mit Rissen in oder in der Nähe einer Grenzfläche entsprechend beschreibt /90/.

2.4 Phasengleichgewichte und Eigenschaften der Verbindungen

2.4.1 Das binäre System Si-C

Die von Lowell /91/, Dolloff /92/ und Scace und Slack /93/ veröffentlichten Si-C-Phasendiagramme zeigen Unterschiede voneinander. Elliott /94/ kombiniert diese Befunde in dem im Bild 2.7 abgebildeten Phasendiagramm. Silicium, Siliciumcarbid und Graphit sind die einzigen kondensierten Phasen, die in diesem Phasendiagramm existieren /94/. Danach ist zwischen Si und SiC bei 1402±5°C und 0.75±0.5 At.-% C ein Eutektikum vorhanden /91/, /92/, /93/.

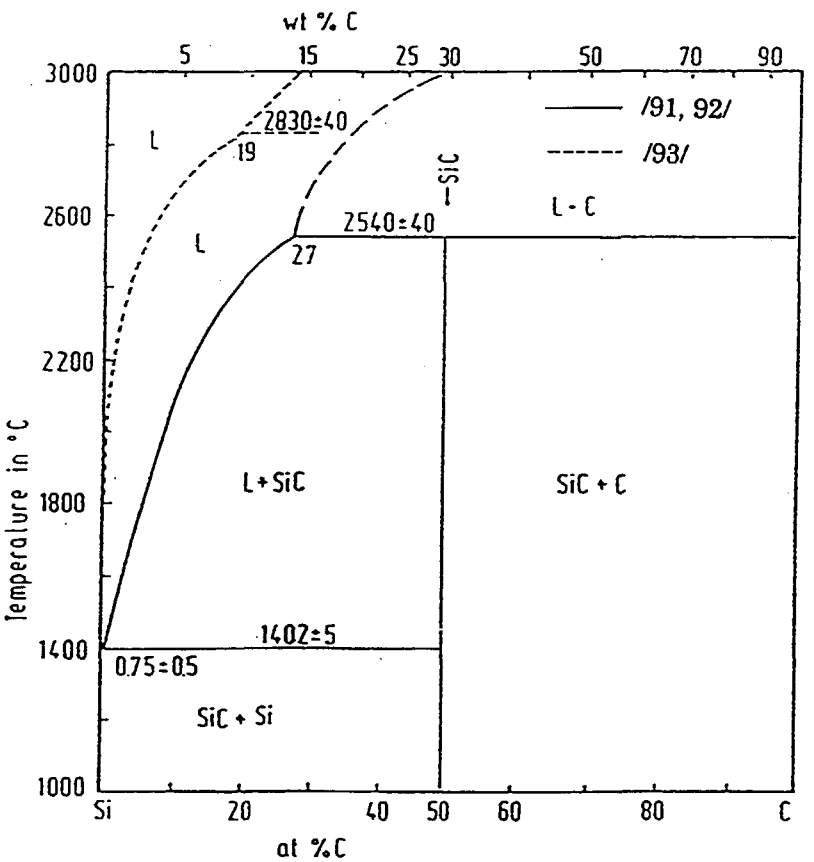


Bild 2.7: Si-C-System nach /94/.

Die Liquiduslinie zwischen Si und SiC wurde bei 2600°C und 27 At.-% C festgelegt. Peritektische Punkte wurden bei 2540±40°C und 27 At.-% C unter normalen Bedingungen gefunden /93/. Nowotny et al. /95/ fanden die peritektische Temperatur bei 2700°C, während Weisskopf et al. /96/ sie auf 2576°C berechnet haben. Rosenblatt /97/ erwartet aufgrund von eigenen analytischen Untersuchungen und Arbeiten, sowie von Arbeiten von Suznjevic et al. /98/ und Yatsurugi et al. /99/, eine Löslichkeit des C in Si bei 2000°C von 10 Gew.-%.

Bei Nozaki et al. /100/ liegt die Löslichkeit des C im festen Si von 3 ppm in guter Übereinstimmung mit Newman und Wakefield /101/, die eine Löslichkeit des C in Si beim Schmelzpunkt von Si von $2 \cdot 10^{-3}$ At.-% finden. Diese Aussage steht im Widerspruch zum Phasendiagramm von Elliot. Über dieser Löslichkeitsgrenze scheidet sich C als SiC ab. Nach Taylor und Laidler /102/ sowie van Konijnenburg /103/ beginnt die Reaktion zwischen Si und C zur SiC-Bildung in einer Pulvermischung aus Silicium und Graphit bei Normaldruck und 1150°C. Nach 3 h bei 1300°C war die Reaktion noch nicht abgeschlossen. Das Ersetzen des Graphitpulvers durch Kohlepulver fördert die Reaktionsgeschwindigkeit. Nakamura et al. /104/ finden eine Abhängigkeit zwischen Reaktionstemperatur und -druck. Bei 1, 3 und 5 GPa beginnt die Reaktion bei 900°, 800°, bzw. 700°C.

Über die Reaktion zwischen Siliciumschmelze (Schmelzpunkt von Silicium 1410°C) und Kohlenstoff zur Erzeugung von β–SiC-Körpern oder -Pulver wird von mehreren Autoren berichtet. Die β-SiC-Phase bildet sich in der Regel bei niedrigen Temperaturen und wird daher als Niedertemperaturphase bezeichnet. Bei Kohlenstoff-Überschuß werden von Gambino et al. /105/ hohe Umsetzungen an β–SiC schon bei 1450°C erhalten. Suzuki und Iseki /106/ berichten von β–SiC-Erzeugung bei 1500°C in Vakuum und anschließender Behandlung bei 800°C in Luft, um den überschüssigen Kohlenstoff zu entfernen. Alliegro et al. /107/ erhalten β–SiC bei 1600°C.

Es werden in der Literatur mehrere Mechanismen für den Silicierungsprozeß von massiven Kohlenstoff oder Graphit beschrieben. Nach Hase et al. /108/ dringt das flüssige Silicium durch Poren ein, oder Si-Atome diffundieren in den Kohlenstoffkörper und bilden SiC. Dabei spielt die mikrokristalline Struktur wie Porosität, Kristallitgröße und Orientierungsgrad des verwendeten Kohlenstoffs eine erhebliche Rolle. Die Silicierung von Naturgraphit hoher kristalliner Perfektion /108/ und von Pyrokohlenstoff /109/ findet an den freien Ecken von aromatischen Ebenen und damit parallel zur a-Richtung statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit senkrecht zu diesen Ebenen ist mehrere Größenordnungen kleiner als in paralleler Richtung. Nach Minnear /110/, Lukin /111/ sowie Poch und Dietzel /112/ erfolgt zunächst eine Oberflächenreaktion zwischen Si und C zur Bildung einer SiC-Schicht. Die weitere Reaktion wird von der Diffusion von C durch diese SiC-Schicht bestimmt. Nach Hase et al. /108/ kann der Silicierungsprozeß nicht allein durch die Diffusion von C oder Si durch die β-SiC-Schicht erklärt werden. Graul et al. vermuten, daß das Silicium und nicht der Kohlenstoff das Element ist, das hauptsächlich durch β-SiC-Schichten zu Kohlenstoff-Quellen hindiffundiert /113/, /114/.

Im Falle eines großen Überschusses an Si-Schmelze wird nach Minnear /110/ Poch und Dietzel /112/ sowie Ellis /115/ an den heißen Stellen C in Si gelöst und an kälteren Stellen deponiert. Dabei entsteht SiC entweder in der Schmelze oder durch Kristallisation an den kälteren Stellen auf dem bereits gebildeten SiC.

Neben dem β-SiC gibt es die α–SiC-Phase in verschiedenen Polytypen. Da diese Phase erst bei höheren Temperaturen entsteht, wird sie als Hochtemperaturphase bezeichnet. Jedoch können aufgrund von Verunreinigungen, Zusätzen oder Atmosphärenzusammensetzung bei der Herstellung bereits ab 1390°C die 6H und andere α-SiC-Polytypen 100-%ig erhalten werden /116/, /117/. Analog kann die β-SiC-Phase auch bei Temperaturen über 2000°C wachsen. Seteka und Ejiri /118/ erzeugten durch CVD (Chemical Vapor Deposition) in Anwesenheit von Sauerstoffspuren 500 μm lange Whisker, die 100-%ig aus den 2H-Polytypen (α-SiC) bestehen. Ohne Sauerstoff erhielten sie Whiskers aus β-SiC. Addamiano /119/ behauptet, daß Stickstoff das β-SiC bis zu 2700°C stabilisiert, ohne daß es zur α-SiC Umwandlung kommt.

2.4.2 Das binäre System B-Si

In der Literatur findet man reichliche Angaben über Zusammensetzung, Eigenschaften und Herstellungsbedingungen einzelner Phasen im binären System B-Si /120-131/. Vorschläge für das Phasendiagramm wurden ebenfalls von vielen Autoren gemacht /124-130/. Auf den Daten von Knarr /127/, Elliott /94/ und Ettmayer et al. /131/ basierend, führte Dörner /132/ thermodynamische Berechnungen des Systems B-Si durch. Bei Olesinski und Abbaschian /133/ findet man einen Überblick über verschiedene Arbeiten im binären System B-Si. Im Rahmen seiner Untersuchungen im System B_4C-Si führte Telle /140/ eine kritische Durchsicht aller Arbeiten über das B-Si-System.

Das System B-Si ist durch die peritektoide bzw. peritektische Umsetzung der binären Phasen SiB_{3-4}, SiB_6 und SiB_n mit $n \geq 14$ charakterisiert. Für die siliciumreichste Phase SiB_{3-4}, die als SiB_3, SiB_4 oder SiB_{3-4} in der Literatur zu finden ist, werden sehr unterschiedliche Zusammensetzungen angegeben. Dieses wird von Lange /139/ durch die Schwierigkeit bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wegen der langsamen Reaktionskinetik erklärt. Ettmayer et al. /131/ geben einen Homogenitätsbereich für diese Phase von $SiB_{2.89}$ bis $SiB_{3.65}$ an. Sie bestätigten die Phasen SiB_6, sowie SiB_{12+x} mit einer

Zusammensetzung nahe SiB_{12}. Die Phase SiB_{4-x} wird unterhalb von 1300°C gefunden, jedoch nicht oberhalb von 1400°C. Dies läßt bei Knarr /127/ eine peritektoide Bildung dieser Phase vermuten. Nach ihm zersetzt sich diese Phase peritektoid bei etwa 1270°C in SiB_6 und Si. Dieses bestätigen auch Lugscheider et al. /128/ und Elliott /94/, die zwei binäre Verbindungen SiB_6 und $Si_{11}B_{31}$ (=$SiB_{2.82}$) finden. Arabei /126/ schlägt eine eutektische Umsetzung der Schmelze zu SiB_3 und Si bei 1385°C vor. Nach Telle /140/ kann der Mischkristall SiB_{3-4} weit oberhalb von 1270°C stabilisiert werden. Bei ternärer Zusammensetzung wird SiB_{3-4} erst oberhalb von 1300°C neu gebildet und erreicht seine maximale Konzentration bei etwa 1340°C.

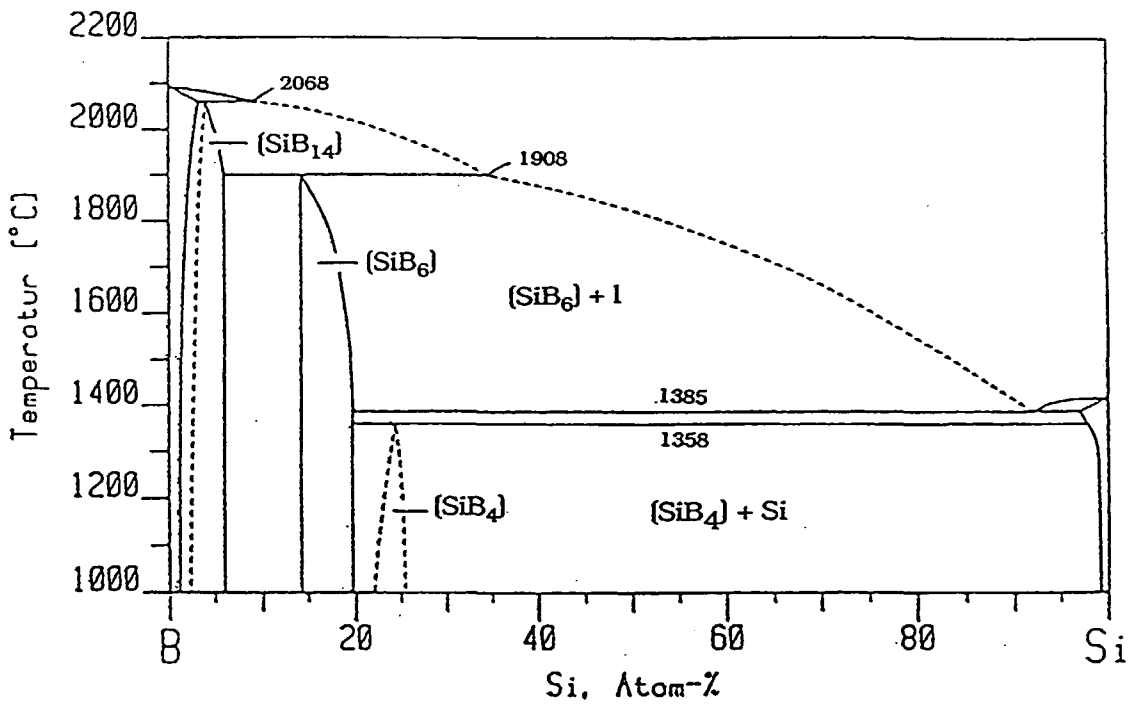


Bild 2.8: Das binäre System B-Si /140/.

Die Phase SiB_6, zerfällt zwischen 1850°C und 1898°C in SiB_n und Schmelze. Lugscheider et al. /128/ stellen aufgrund von Röntgenaufnahmen einen Homogenitätsbereich zwischen 80.3-85.7 At.-% B bei 1500°C fest. SiB_n weist einen Homogenitätsbereich von 94.6-98.5 At.-% bei 1600°C auf. Diese Phase ist isotyp mit dem β-rhomboedrischen B und zersetzt sich peritektisch bei Temperaturen zwischen 1929°C und 2020°C in B und eine Si-reiche Schmelze /124/. Die Löslichkeit von Si in B steigt von 1 At.-% bei 800°C bis zu 3 At.-% bei 1385°C, während die Löslichkeit von B in Si 3 At.-% bei 1385°C beträgt /133/. Von Dörner /132/ wurde dagegen eine Löslichkeit von B in Si bei 1700°C von 46 At.-%

berechnet. Telle /140/ ergänzte die thermodynamischen Berechnungen von Dörner durch eigene Arbeiten, sowie durch die Arbeiten von Lugscheider /128/ und Ettmayer /131/ und konstruierte das im Bild 2.8 abgebildete B-Si-Diagramm. Tabelle 2.3 gibt die physikalischen Eigenschaften der Siliciumboride wieder.

Tabelle 2.3: Physikalische Eigenschaften der Siliciumboride /140/.

Eigenschaften	SiB_{3-4}	SiB_6	SiB_{14}
Struktur	a-rhomboedrisch	rhombisch	b-rhomboedrisch
Raumgruppe	R3m	Pnnm	R3m
Gitterkonstantenten			
a_0 / nm	0.365-0.697	1.439-1.444	1.113
b_0 / nm	-	1.826-1.832	-
c_0 / nm]	1.224-1.276	0.989-0.994	2.383
c_0 / a_0	1.830-2.017	-	2.141
Dichte ϱ / g-cm^{-3}	2.41	2.39-2.43	2.35-2.40
Härte HV / GPa	20-25	19-35	19.5-22
E-Modul / GPa	-	250	-
Biegefestigkeit / MPa	-	200	-
Wärmeausdehnungskoeffizient / 10^{-6}K^{-1}	2.57	6.0	-
Anisotropie der therm. Ausdehnung / %	-	116	-
spezif. elektr. Widerstand / Ωcm	1.75	0.2	-

2.4.3 Das binäre System B-C

Seit Elliott /94/ gehen alle neueren Vorschläge für das System B-C von einer einzigen Verbindung $B_{13}C_{2\pm x}$ aus, die einen Homogenitätsbereich von 8.8-20.0 At.-% C besitzt. Der Homogenitätsbereich kommt dadurch zustande, daß C-Atome gegen B-Atome, deren Größe ähnlich ist, ausgetauscht werden. Die Liquiduskurve erreicht nach Bouchacourt und Thevenot /134/ bei der Zusammensetzung $B_{13}C_2$ einen Maximalwert von 2450°C. Auf der B-reichen Seite bildet Borcarbid mit B ein entartetes Peritektikum, wie anhand der Verteilungskoeffizienten von C in B zu vermuten ist. Als oberste Grenze für den C-Gehalt im Borcarbid werden allgemein 20 At.-% angegeben. Bei der

Abscheidung aus der Gasphase bei 900-1100°C wurde als stabilste Phase $B_{13}C_2$ (13.3 At.-%) gefunden, die Kohlenstoff in den Zwischengitterplätzen bis $(B_{13}C_2)C$ einlagern kann. Unter diesen Bedingungen wurde keine Phase der Zusammensetzung B_4C gefunden. Stattdessen wurde bei über 18.7 At.-% Kohlenstoffgehalt von Amberger et al. /135/ und Ploog /136/ röntgenographisch Pyrographit nachgewiesen. Auf die experimentellen Ergebnisse von Elliott /94/, und Kiefer et al. /137/ sich stützend, führte Dörner /132/ thermodynamische Berechnungen zum B-C-System durch (Bild 2.9). Die zugrundegelegten Daten konnten relativ gut reproduziert werden.

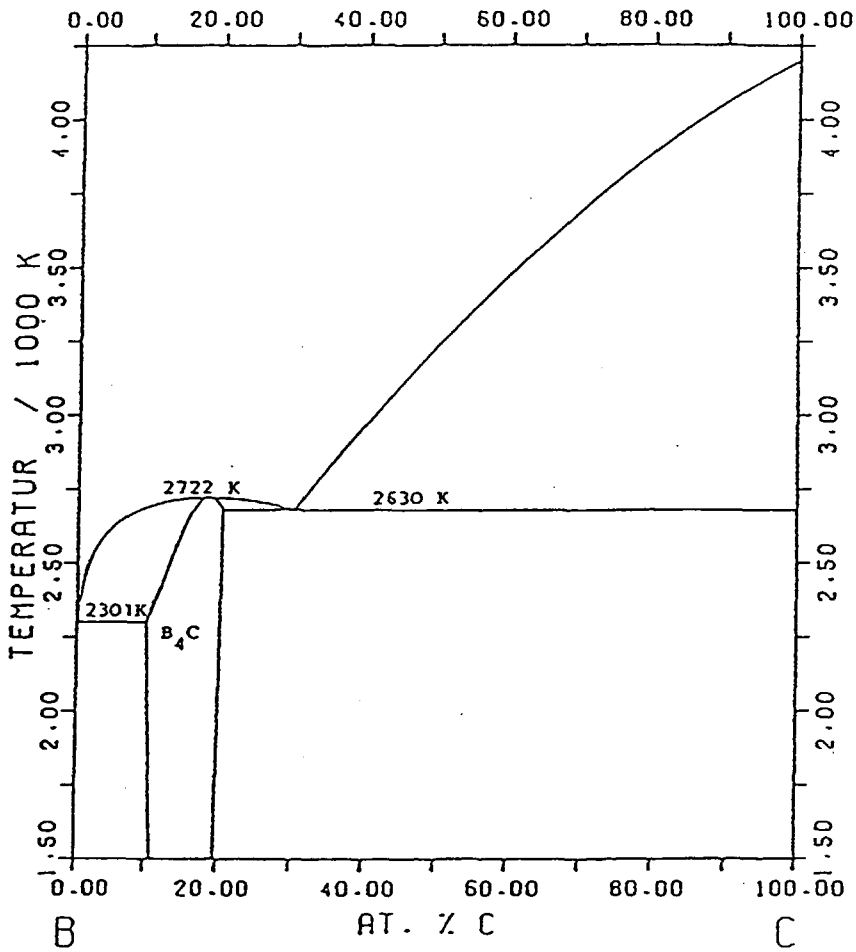


Bild 2.9: Das binäre System B-C nach /132/.

Die Elementarzelle von Borcarbid ist rhomboedrisch und gehört zu der Gruppe R3m. Da eine Elementarzelle 3 Formeleinheiten B_4C enthält, wird häufig auch die gleichbedeutende Formel $B_{12}C_3$ angegeben. Eine Darstellung der Elementarzelle von Borcarbid findet man bei Kerler /138/. Für alle Mengenangaben wird grundsätzlich mit einem Molekulargewicht von 55.24 g für

Borcarbid gerechnet. Tabelle 2.4 enthält die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des B_4C.

Tabelle 2.4: Physikalische und mechanische Eigenschaften von Borcarbid /140/.

Dichte /g·cm^{-3}	2.51
Schmelzpunkt / °C	2450
Wärmeausdehnugskoeffizient/10^{-6}·K^{-1} (von 20 bis 1000°C)	4.5-4.6
Wärmeleitfähigkeit bei 25°C / W·m^{-1}·K^{-1}	35
Temperaturwechselbeständigkeit / K	300
Oxidationsbeginn / °C	700
Härte HV / GPa (bis ca. 2000°C)	35-45
E-Modul / GPa]	450
Biegefestigkeit / MPa	300-500
Bruchzähigkeit K_{IC} / MPa$\sqrt{m}$	1.8-3.6

2.4.4 Das ternäre System B-C-Si

Im ternären System B-C-Si sind keine ternären Phasen bekannt. Untersuchungen von Shaffer /141/ und Secrist /142/ konzentrieren sich auf den quasibinären Schnitt B_4C-SiC. Die Angaben über den eutektischen Punkt schwanken zwischen 30 und 35 Mol.-% SiC bei Temperaturen von 2250-2420°C. Die Löslichkeit von B in SiC beträgt 0.1-0.15 Gew.-%. Auf der B-reichen Seite ist die β-SiC-Phase stabil. Secrist /142/ und Kiefer et al. /143/ stellten durch Reduktion von Quarz und Borsäure mit Kohle im Lichtbogen einen ternären Mischkristall her mit der Zusammensetzung 85.9 At.-% B, 11.6 At.-% C, 2.5 At.-% Si und eine α-rhomboedrische Struktur. Sie schlossen auf ein Borcarbid, bei dem C partiell sowohl durch B als auch durch Si ersetzt war. Shaffer /141/, Lipp und Röder /144/ und Nymiski et al. /145/ schlagen die Formel $B_{12}(CBSi)_3$ vor. Der Homogenitätsbereich soll dabei in einem Verhältnis C/Si 1.6-5.5 ausgedehnt sein. Bei mit Si infiltrierten B_4C-Proben gibt Lange /139/ anhand von Mikrosondemessungen die maximale Löslichkeit von Si in B_4C mit 1.96 At.-% an.

Nach Kieffer /143/, der heißgepreßte Proben bei 1800-2000°C ausgelagert hat, spielt im Dreistoffsystem B-C-Si das SiC die Hauptrolle. B_4C steht nicht direkt mit Si-reicher Schmelze im Gleichgewicht. Probenzusammensetzungen auf der Linie B_4C-Si reagierten stets zu B_4C+SiC+SiB_6. Im Widerspruch hierzu stehen die thermodynamischen Berechnungen von Dörner /132/ (Bild 2.10 und 2.11).

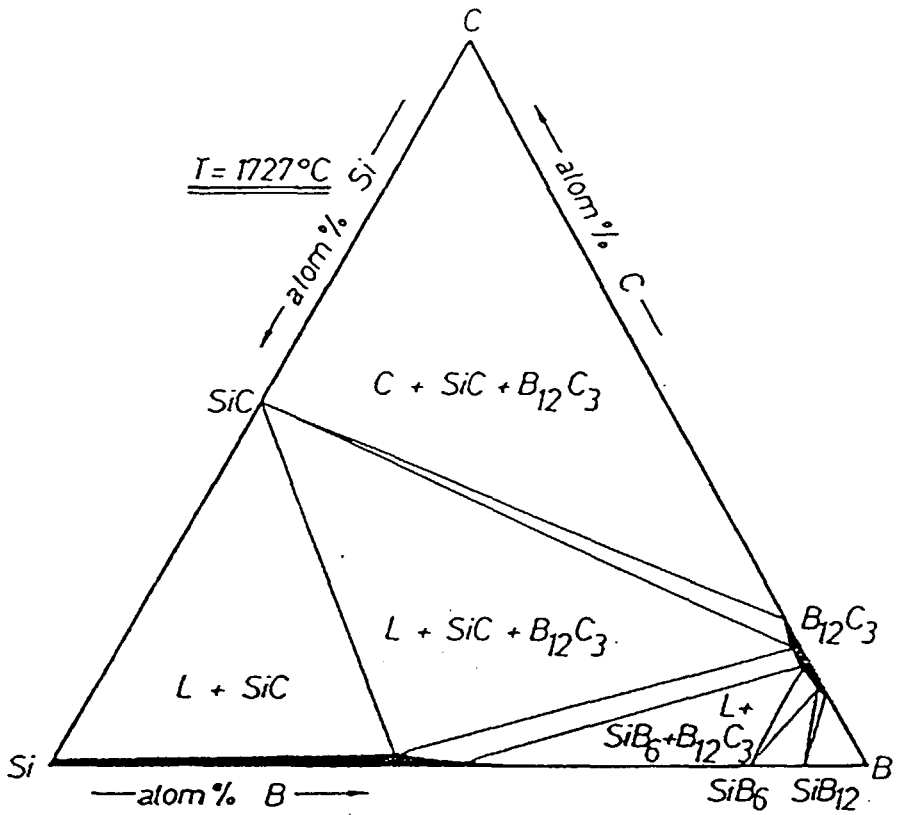


Bild 2.10: Berechnete Phasenfeldaufteilung bei 1727°C im System B-C-Si nach /132/.

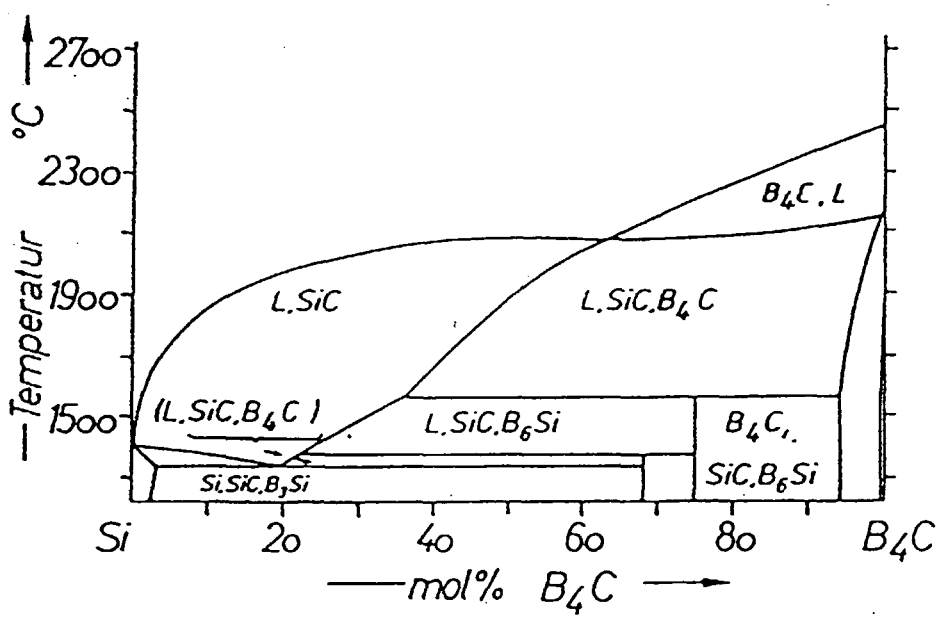


Bild 2.11: Berechneter Temperatur-Konzentrations-Schnitt im System B-C-Si von Si bis $B_{12}C_3$ nach /132/.

Die Angaben über die Konzentration der Schmelze konnten zwar befriedigend reproduziert werden, jedoch existiert in den gerechneten Schnitten oberhalb 1563°C ein Zweiphasengleichgewicht zwischen B_4C und Si-haltiger Schmelze. Ferner stellt das System B_4C-Si kein quasibinäres Eutektikum wie bei Secrist /142/ oder Kiefer et al. /143/ dar, vielmehr enthält es neben Schmelze als vierte Phase freien Kohlenstoff.

Eine ausführliche Untersuchung des gesamten ternären Systems B-C-Si hat Leimer /139/ ausgeführt. Nach ihm steht bei 1700°C Borcarbid nur mit SiC, SiB_6 und SiB_{12+x} im Gleichgewicht. Dies bestätigte Lange /149/ durch experimentelle Arbeiten. Er stellte Proben im System B-C-Si durch Sintern, Lichtbogenschmelzen und Infiltration mit unterschiedlicher Zusammensetzung und bei verschiedenen Temperaturen her. Um vollständig dichte Körper zu erhalten, ist eine Temperatur >1520°C notwendig. Er findet bei 1700°C einen aus der Schmelze ausgeschiedenen Borcarbidmischkristall $B_{12}(C_{3-x}Si_x)$. Aufgrund von Mikrosondemessungen erhält dieser Mischkristall die Formel $B_{14.26}C_{2.66}Si_{0.34}$. Dies stimmt relativ gut mit Angaben von Lipp und Röder /144/ überein.

Die Frage ob die Lösungen durch Substitution oder Einlagerung entstehen, kann nicht beantwortet werden. Aufgrund der Bindungsverhältnisse und der relativ geringen Differenz der Atomradien, nehmen die Autoren den Substitutionsvorgang als wahrscheinlicher an. Ausführliche experimentelle Arbeiten und Untersuchungen im System B-C-Si hat Telle /140/ durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten haben im wesentlichen die thermodynamischen Berechnungen von Dörner /132/ bestätigt, insbesondere das vorausgesagte Zweiphasengleichgewicht zwischen B_4C und Si-Schmelze oberhalb 1560°C. Diese Arbeiten, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Lange /139/, widerlegen die Auffassung von Leimer /149/, Gugel et al. /150/ und Kieffer et al. /143/, wonach B_4C oberhalb von 1700°C mit SiC und SiB_6 in einem Dreiphasengleichgewicht stehen soll. Deren Fehlinterpretation erklärt er durch das Abdampfen von Si bei den langen Versuchszeiten (bis zu 8 h) und hohen Temperaturen (1800°C). Bild 2.12 zeigt das B-C-Si-System nach Telle /140/. Beim Sintern von SiC mit B_4C als Sinterhilfe optimierte Proshazka /146/, /147/ die Zusatzmenge mit 1,2 Gew.-% Borcarbid. Bei 2080°C Sintertemperatur und 20 min. Sinterzeit wird eine Dichte von 97 % der theoretischen Dichte erreicht. Die dabei erzielte Biegebruchfestigkeit betrug 520 MPa.

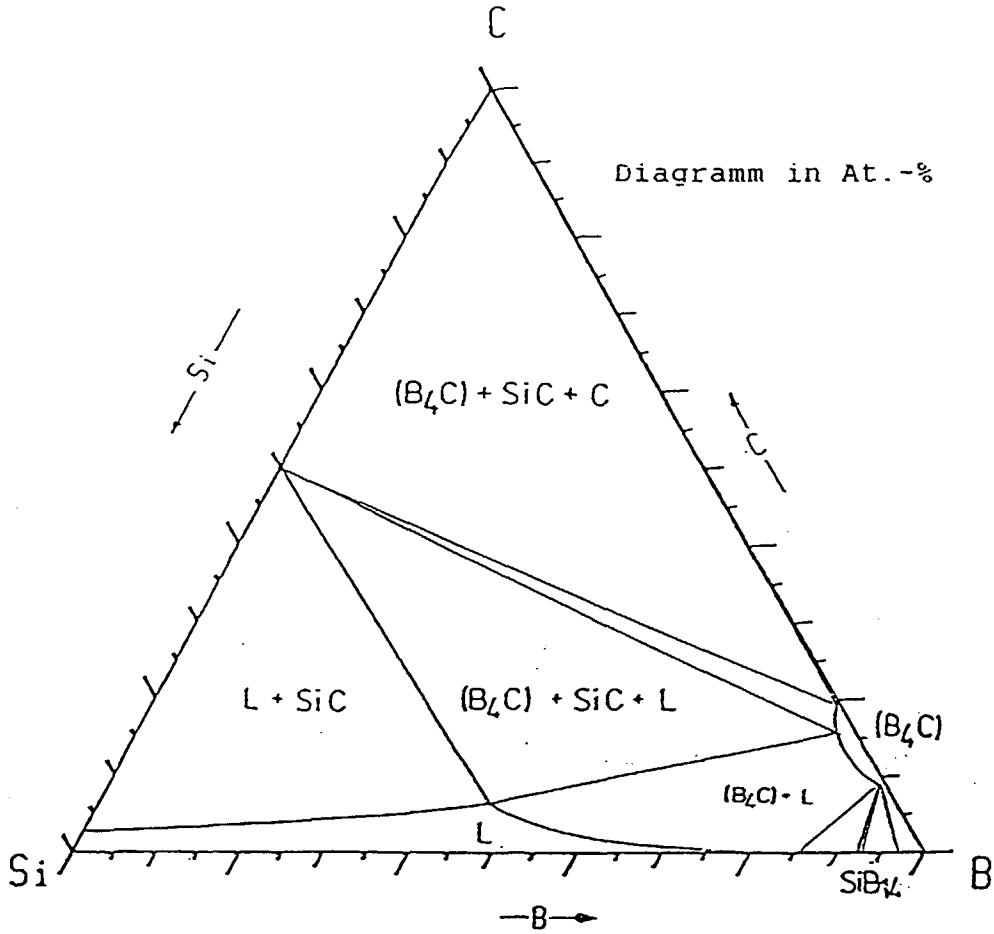


Bild 2.12: Isothermer Schnitt durch das Dreistoffsystem B-C-Si bei 2050°C nach experimentellen Ergebnissen von Telle /140/. Der Verlauf der Liquiduslinien wurde den Berechnungen von Dörner /132/ entnommen.

Um die Oxidationsbeständigkeit des Borcarbids zu verbessern, sinterten Schwetz et al. /148/ Mischungen aus Borcarbid und Siliciumcarbid mit Kohlenstoffzusatz. Die dabei erreichte Dichte beträgt 95 % der theoretischen Dichte und durch Nachverdichten werden fast vollständig dichte Körper erhalten. Die höchste Biegebruchfestigkeit von 550 MPa wird bei 58.8 Gew.% SiC, 37 Gew.% $B_{12}C_3$ und 4.2 freiem Kohlenstoff erhalten. Die Oxidationsbeständigkeit des Borcarbids wird durch Zusatz von SiC verbessert, jedoch bleibt sie immer geringer als die des reinen Siliciumcarbids.

3. VERWENDETE WERKSTOFFE UND EXPERIMENTELLE EINRICHTUNGEN

3.1 Werkstoffe

3.1.1 α-Siliciumcarbid

Als Fügewerkstoff wurde für die Untersuchungen heißisostatisch nachverdichtetes Siliciumcarbid (Abk. SiC-HD) und ein drucklos gesintertes SiC (Abk. SSiC) verwendet. Beide Werkstoffe werden von der Fa. Elektroschmelzwerke Kempten (ESK) kommerziell angeboten. Die für die vorliegende Arbeit verwendeten SiC-Quader hatten die Abmessungen 25x23x15 cm. Tabelle 3.1 faßt die wichtigsten Werkstoffkenndaten zusammen.

Tab. 3.1: Werkstoffeigenschaften von SiC-HD und SSiC nach Herstellerangaben /151/, /152/.

Werkstoffeigenschaften	SiC-HD	SSiC
Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	3.17	3.1
Porosität / Vol.-%	1.0	3.5
4-Punkt-Biegefestigkeit bei RT / MPa	430	410
Bruchzähigkeit / $MPa\sqrt{m}$	4.8	5.5
Weibull Modul	12	10
E-Modul / GPa	430	410
Wärmeleitfähigkeit / $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$		
bei 20°C:	110	110
bei 1000°C:	45	45
Wärmeausdehnungskoeffizient. / $10^{-6} \cdot K^{-1}$		
zwischen 20-500°C	4.1	4.5
" 500-1000°C	5.8	5.8
" 1000-1500°C	6.0	6.0

Festigkeitsmessungen an dem Werkstoff der Qualität SiC-HD ergab eine mittlere 4-Punkt-Biegefestigkeit von 329 MPa mit einem Weibull-Modul von 14.5 /153/. Das SiC-HD weist ein stengelförmiges Gefüge auf mit einem Formfaktor $f_m=d_{min}/d_{max}=0.54\pm0.2$ und einem mittleren Korndurchmesser von $d_{c(arith.)}=4.64\pm4$ µm. Das SSiC mit einem Formfaktor $f_m=d_{min}/d_{max}=0.65\pm0.1$ weist ein eher kugelförmiges Gefüge mit einem kleineren mittleren Korndurchmesser von $d_{c(arith.)}=2.12\pm1$ µm auf. Bild 3.1 zeigt das korngrenzenangeätzte Gefüge und Bild 3.2 eine Verteilung des Parameters d_c (Durchmesser des Flächengleichen Kreises) für die beiden SiC-Qualitäten.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Werkstoffe wird vom Hersteller /151/, /152/ in Gew.-%, wie folgt angegeben:
SiC=98.5, freier C=1.0, Al=0.3, freies Si=0.0, O und N: Spuren

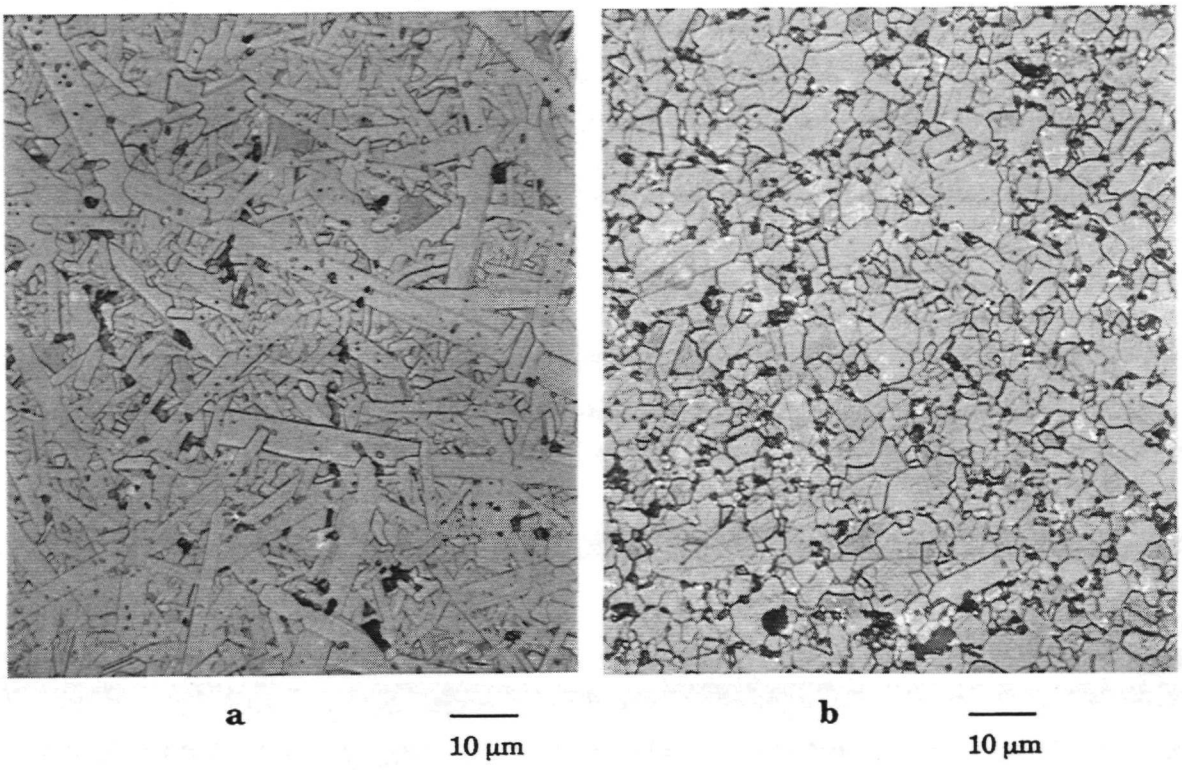


Bild 3.1: Korngrenzengeätzte keramographische Schliffe
a) SiC-HD, b) SSiC. Ätzung: in Murakami-Lösung (3 g KOH+30 g $K_3[Fe(CN)_6]$ in 60 ml H_2O) bei Siedetemperatur, 13 min. lang

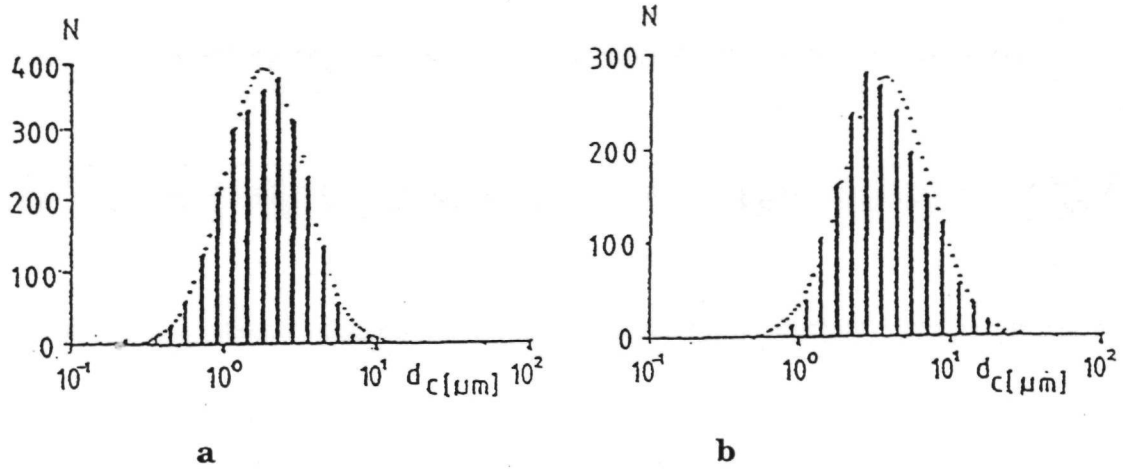


Bild 3.2: Parameter d_c in Histogrammform a) für SiC-HD und
b) für SSiC; Gaußverteilung gestrichelt eingezeichnet.

Nach Grellner et al. /154/ und Thümmler /155/ sind der Kohlenstoff und das Aluminium, die als Sinteradditive dem α-SiC zugesetzt werden, bevorzugt an den Korngrenzen zu finden. Nach Kriegesmann /156/ bewirkt die silicatische Glasphase an den Korngrenzen von HIP-SiC (heißisostatisch gepreßtes Siliciumcarbid) eine starke Herabsetzung der Festigkeit bei hohen Temperaturen. Von den ca. 200 möglichen kristallinen Polytypen /157/, lagen in diesem Werkstoff die 4H, 6H und 15R vor.

3.1.2 β-Siliciumcarbid

Als Substratmaterial zur Untersuchung der Reaktionsprodukte zwischen B_4C- und Si-Sputterschichten wurde β-SiC verwendet. Das α-SiC weist zu viele Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie auf und erschwert somit erheblich die diffraktometrische Phasenanalyse. Das β-SiC war auf Graphitplatten durch CVD abgeschieden. Die β-SiC-Schichtdicke betrug ca. 120 μm. Der Werkstoff ist ein Produkt der Fa. Schunk.

3.1.3 Targets

Für die Beschichtung der SiC-Substrate in der Sputteranlage wurden Targets verwendet, die aus dem jeweiligen Beschichtungsmaterial bestanden. Die Targets waren kreisförmige Platten (Durchmesser 75 mm und Dicke 6 mm), die auf wassergekühlte Cu-Platten aufgeklebt waren (Kapitel 3.2.1). Die Reinheit der Targets betrug nach Hersteller-Angaben für das Borcarbid-Target 99.5 % und für das Silicium-Target 99.9999 %. Beide sind kommerziell angebotene Produkte der Fa. Leybold AG.

Das Kohlenstoff-Target - ebenfalls mit den oben genannten Abmessungen - bestand aus Glassycarbon der Fa. Sigri. Dieser ist ein pyrolytisch hergestelltes Material dessen C-Atome wie beim Graphit in Sechser Ringe angeordnet sind. Diese Ringe sind jedoch nicht wie beim Graphit mit definiertem Winkel symmetrisch übereinander angeordnet.

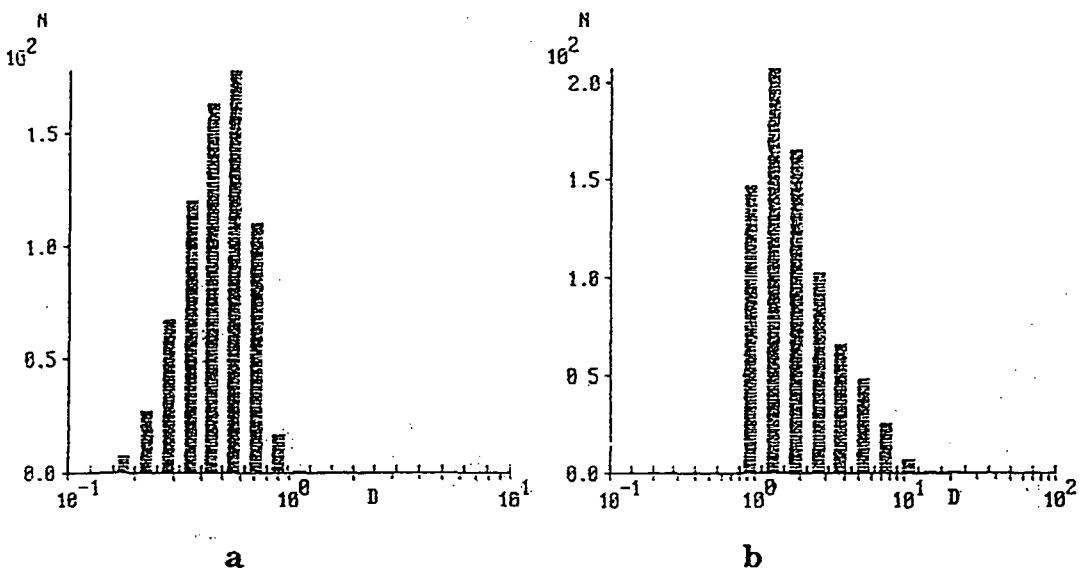
3.1.4 Pulver

Für die Pulvermischungen wurde B_4C-, Si- und C-Pulver verwendet. Es wurde mit drei verschiedenen Kohlenstoffsorten experimentiert: Graphit, Aktivkohle und Ruß. Die Kenngrößen der B_4C- und Si-Ausgangspulver sind in Tabelle 3.2

aufgelistet. Die Daten basieren sowohl auf Herstellerangaben, als auch auf eigenen Untersuchungen. Im Bild 3.3 ist die Korngrößenverteilung des Borcarbid- und Siliciumpulvers in Histogrammform dargestellt. Als Aktivkohle wurde reinste Aktivkohle von der Fa. Starck verwendet. Die kommerzielle Bezeichnung des Produktes ist: "Aktivkohle gepulvert reinst". Der verwendete Ruß war ein Produkt der Fa. Degussa, mit der Bezeichnung Corax-N-339. Die spezifische Oberfläche (CTAB-Zahl) betrug 90 m^2/g.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der verwendeten Pulver.

Pulver		B_4C	Si
Hersteller		Starck	Starck
Durchmesser minimal / µm		0.2	0.81
" maximal / µm		1.01	18.54
" durchschnittlich / µm		0.48	2.3
Reinheit / %		99.5	98
Spezif. Oberfläche / $m^2 g^{-1}$		17.5	-
Zusammensetzung / %	B	75.8	-
	C	22.2	-
	O	1.37	-
	N	0.48	-
	Fe	0.02	-



a b

Bild 3.3: Korngrößenverteilung (Parameter d_C) in Histogrammform nach Herstellerangaben a) für Borcarbid- und b) für Siliciumpulver.

3.2 Experimentelle Einrichtungen

3.2.1 Sputteranlage

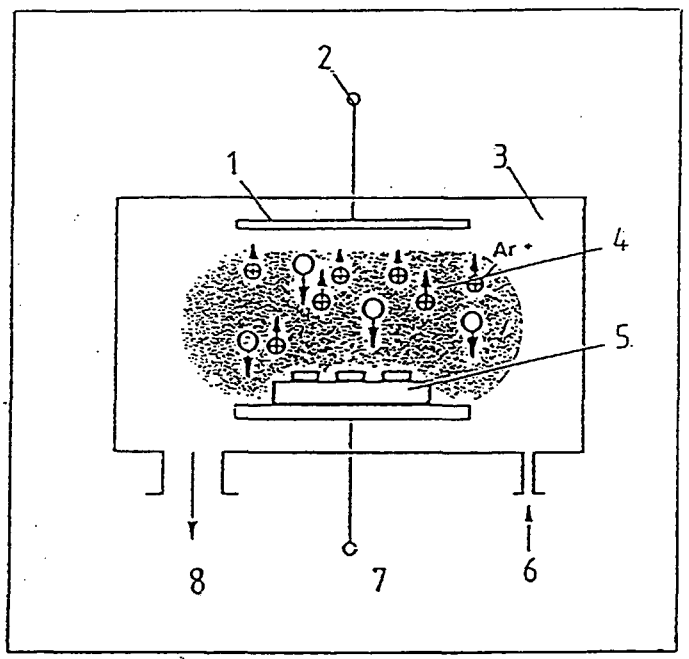
Die Beschichtung der Substrate (SiC-Plättchen) erfolgte - bis auf die Silicium Aufdampfung (Kap. 4.2.5) - in einer kommerziellen Labor-Sputteranlage der Fa. Leybold A.G. (Typ Z 400). Im Folgenden wird diese Anlage, sowie das Beschichtungsvorgehen beschrieben.

Der zylindrische Rezipient (Durchmesser 420 mm und Höhe 200 mm) in dem die Beschichtung stattfindet, wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Vorpumpe) und einer Turbomolekularpumpe (Hauptpumpe) bis auf einen Druck von $P = 2 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuiert. Wenn außer dem Argon auch Anteile des Restgases z.B. O_2, N_2, H_2O in der Vakuumkammer vorhanden sind, so werden diese ebenfalls ionisiert und reagieren mit dem zerstäubten Material, so daß Oxide, Nitride etc. entstehen können. Dadurch werden Reinheit und Haftfestigkeit der Schicht erheblich herabgesetzt. Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung und des Totaldruckes innerhalb des Rezipienten ist die Anlage mit einem Massenspektrometer (Quadruvac Q100 der Fa. Leybold) und einem Datenprocessor (Chromatopac C-R1B der Fa. Shimadzu) ausgestattet.

Innerhalb des Rezipienten befindet sich die Zerstäubungseinrichtung. Auf einem drehbaren Targethalter sind drei verschiedene Kathoden angebracht. Gegenüber befinden sich die Substrate in einem Abstand von 20-50 mm. Dadurch, daß der Targethalter drehbar ist, können verschiedene Schichten auf ein und demselben Substrat abgeschieden werden, ohne daß der Vakuumrezipient geöffnet werden muß. Zwei verschiedene Kathodenarten können eingesetzt werden: die Normalkathode (NK) und die Penningkathode (PK). Beide bestehen aus einer wassergekühlten Kupferscheibe, auf die das Beschichtungsmaterial (Target) mit Hilfe eines Leitklebers oder durch Hartlöten aufgebracht wird. Der Unterschied zwischen Normalkathode und Penningkathode besteht darin, daß bei der Normalkathode die Elektronendichte auf der ganzen Fläche des Targets (Kathode) gleich ist. Damit findet ein gleichmäßiges Zerstäuben der Kathode statt. Bei der Penningkathode befindet sich hinter dem Target ein ringförmig angeordneter Dauermagnet, der die Elektronen aufgrund der Lorenzkraft auf kreisförmige Bahnen ablenkt. Dadurch wird die Elektronendichte direkt vor der Kathode stark erhöht, was eine vermehrte Ionisation und damit eine größere Zerstäubungsrate bewirkt.

Bei Anlegen einer Hochspannung zwischen Anode (Substrat) und Kathode (Target) wird das Argon (P = 4 Pa) ionisiert. Die positiv geladenen Ar-Ionen treffen mit hoher Aufprallenergie auf die Target-Kathode auf. Dabei werden Atome aus dem Target herausgeschlagen und scheiden sich auf dem gegenüberliegenden Substrat ab (Bild 3.4a).

a)



1. HF-Kathode
2. Hochspannungsanschluß (13.56 MHz)
3. Argon-Partialdruck (1-10 Pa)
4. Plasma
5. Substrat
6. Argonzuführung
7. Massenpotential oder (Bias-) Vorspannung
8. Pumpsystem

b)

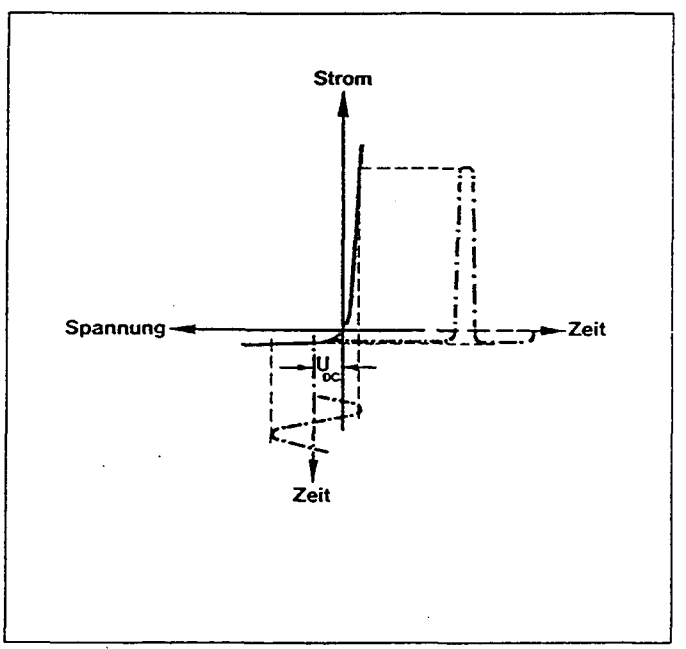


Bild 3.4: a) Prinzip der Kathoden-Zerstäubung.

b) Verlauf der Strom-Spannungscharakteristik beim Hochfrequenz- Zerstäuben.

Besteht das Targetmaterial aus einem Isolator, so wird das elektrische Feld der Gleichspannung nicht wirksam. Es findet also keine Ionisation und folglich auch keine Kathodenzerstäubung statt. Beim Wechselstromsputtern wird eine hochfrequente Wechselspannung (f = 13.56 MHz, U_{max} = 10 kV) an die Kathode angelegt. Bei einem genügend hohen Argondruck (ca. 1 Pa) zündet das Plasma und es kommt trotz der hochfrequenten Wechselspannung zu einer negativen Aufladung der Kathode. Die Vakuumkammer mit dem Plasma kann hierbei als Gleichrichter (Diodenkathode) betrachtet werden. Dieses liegt daran, daß in der positiven Spannungshalbwelle kurzzeitig ein hoher Elektronenstrom fließt (Bild 3.4b). In der darauffolgenden negativen Halbwelle wird die negative Überschußladung aufgrund der geringen Beweglichkeit der relativ schweren Gasionen nur teilweise abgebaut. Ein Kondensator, der an die Kathode geschaltet ist, verhindert, daß die negative Überschußladung wieder abfließt. Dadurch kommt es zu einer negativen Aufladung der Kathode. Somit gelten wieder dieselben Bedingungen wie bei der Gleichstromversorgung.

Das Substrat befindet sich auf dem Boden der Vakuumkammer und ist geerdet. Zum Erzielen hochwertiger Schichten mit hoher Reinheit ist es notwendig, die Substrate an eine negative Spannung (Biasspannung) zu legen. Atome, die mit geringer kinetischer Energie kondensieren, sowie leichte Gasatome werden aufgrund der Biasspannung von der Target-Kathode wieder abgelößt. Sie sind nicht fest genug mit der kondensierten Schicht verbunden. Auf diese Weise ist ein geordnetes Schichtwachstum ohne störende Gaseinschlüsse zu erzielen. Besonders ist darauf zu achten, daß die Biasspannung nicht zu hoch gewählt wird, da sonst der Rückstäubeeffekt zu groß wird und kein Schichtniederschlag auf den Substraten erfolgen kann. Während des Sputterprozesses tritt eine Erwärmung des Substrates auf. Die Temperatur ist vom Substrat- und Beschichtungsmaterial, sowie von den Beschichtungsbedingungen abhängig und liegt nach Herstellerangaben zwischen 50-250 °C.

3.2.2 Bedampfungsanlage

Außer den Si-Sputterschichten wurden zum Fügen von SiC auch Si-Schichten verwendet, die mittels Aufdampfen in einer Silicium-Molekularstrahl-Epitaxieanlage der Fa. "Vacuum Generators" erzeugt wurden. Dabei befindet sich das Silicium in einem Tiegel und wird in Ultrahochvakuum entweder durch direkten Stromdurchgang oder durch einen Elektronenstrahl stark erhitzt und

verdampft, und auf dem kalten Substrat kondensiert /158/. Das hohe Vakuum von ca. 10^{-6}-10^{-8} Pa garantiert eine hohe Reinheit der Schichten.

3.2.3 Hochtemperaturofen

Für die diversen Glühungen wurde ein Hochtemperatur-Vakuumofen der Fa. Heraeus eingesetzt. In dieser Apparatur waren Wärmebehandlungen sowohl im Vakuum als auch unter einer Schutzgasatmosphäre möglich. Eine schematische Darstellung der Ofenanlage ist in Bild 3.5 zu sehen. Der wassergekühlte doppelwandige Rezipient besteht aus einem vertikalen Zylinder (Durchmesser 500 mm, Höhe 630 mm) mit abnehmbaren Deckel. Im Rezipienten befinden sich die Spulen, die durch eine koaxiale Verbindung mit der wassergekühlten elektrischen Schiene (Mittelfrequenzspannung) verbunden sind. Sie umschließen eine zylinderförmige Anordnung, die sowohl elektrisch - mit einem Herasil Rohr - als auch thermisch - mit der Graphitfilzpackung - den Graphitheizleiter (Suszeptor) isoliert. Der Ofen wird induktiv beheizt, indem das von der Spule erzeugte elektromagnetische Feld in den Graphitheizleiter eindringt und Joulesche Wärme erzeugt. Die im Graphittiegel sich befindenden beschichteten Substrate werden durch Strahlung erhitzt. Die Temperatur wurde manuell über die Leistung geregelt und mit einem Pyrometer gemessen. Die Abweichung von der eingestellten Temperatur durch Meßfehler kann auf ca. 20°C geschätzt werden. Für das Evakuieren der Anlage wird ein Vorpumpensystem aus einer Drehschieberpumpe und einer Rootspumpe sowie eine Hochvakuumpumpe (Öldiffusionspumpe) eingesetzt. Damit kann ein Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Pa erreicht werden.

3.2.4 Heißpresse

Alle Fügeversuche erfolgten in einer Heißpresse der Fa. Heraeus (Bild 3.5). In dieser Heißpresse besteht die Möglichkeit, Fügeversuche sowohl in niedrigem Vakuum (1-0.1 Pa), als auch unter Schutzgasatmosphäre (bis ca. $6 \cdot 10^4$ Pa) durchzuführen. Der wassergekühlte doppelwandige zylinderförmige Rezipient hat einen Durchmesser von 1000 mm und eine Tiefe von 600 mm. Zum Antrieb der Preßkraft diente eine hydraulische Pumpe. Die Preßkraft war stufenlos regelbar (max. Preßkraft 100 KN) und wurde über eine Kraftmeßdose auf einen digital anzeigenden Meßverstärker übertragen.

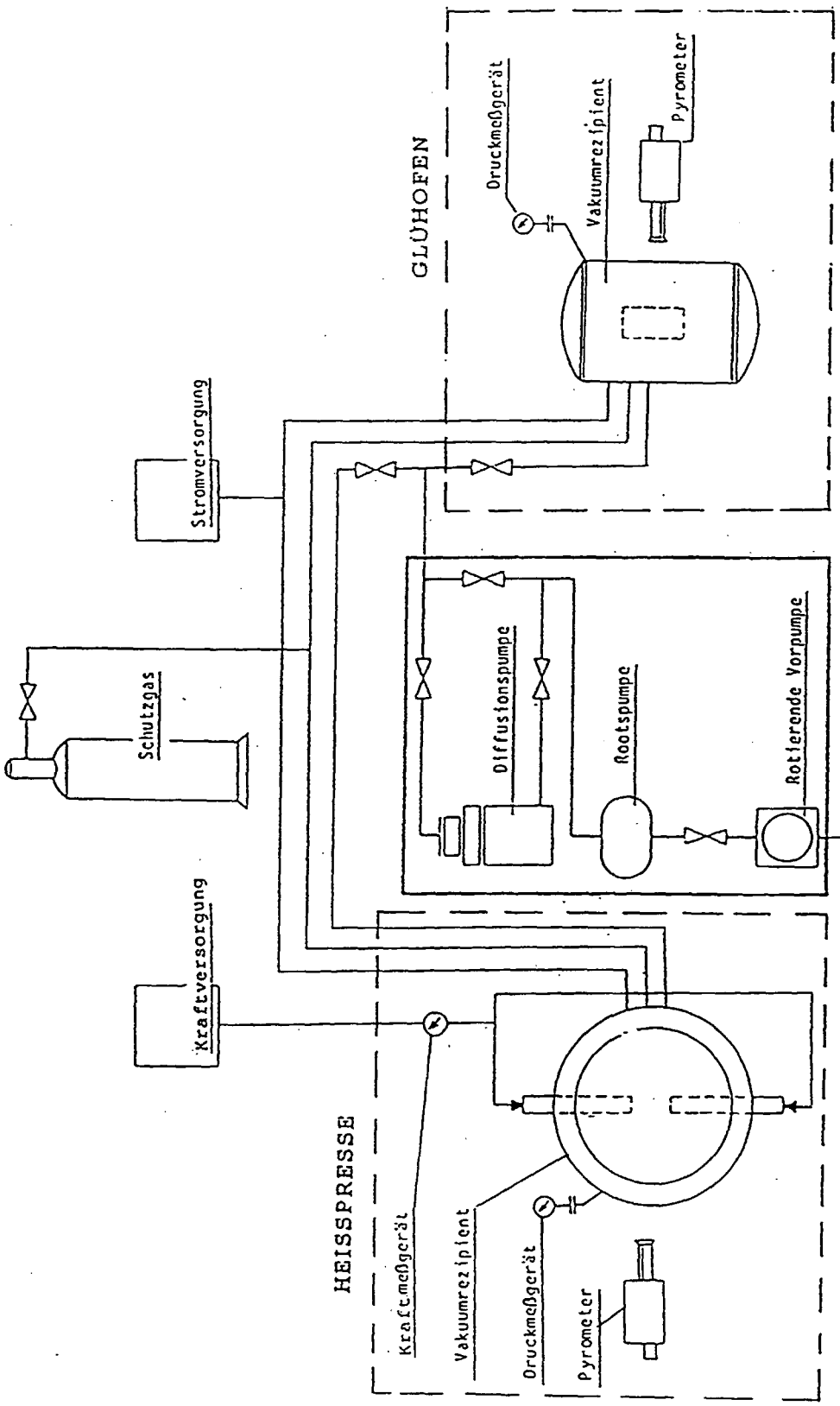


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Glühofens (rechts) und der Heißpresse (links).

Das Heizprinzip und die Pumpeinrichtungen der Anlage sind dieselben wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben (Glühapparatur). Die Heißpresse wurde nach dem Evakuieren mit Schutzgas (Ar+4% H_2) bis auf einen Druck von $4 \cdot 10^4$ Pa gefüllt. Unter dieser Atmosphäre erfolgten die Fügeexperimente. Die Temperatur wurde ebenfalls nach der gleichen Methode wie bei der Glühapparatur pyrometrisch gemessen.

3.2.5 4-Punkt-Biegevorrichtung

Die quantitative Bestimmung der Festigkeit der Verbunde sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei Hochtemperatur (1370°C) erfolgte im 4-Punkt-Biegefeversuch. Die Biegetische waren für Proben mit den Standardabmessungen von 3.5x4.5x50 mm ausgelegt.

Bei Raumtemperatur erfolgte der Biegeversuch vorschubgesteuert, d.h. die Durchbiegunng der Probe wurde konstant erhöht, bis der Bruch eintrat. Die auf die Probe aufgebrachte Last wurde über eine Kraftmeßdose auf einen digitalanzeigenden Meßverstärker übertragen. Das Umgebungsmedium war bei beiden Temperaturen Luft. Der Hochtemperatur-Biegeversuch erfolgte kraftgesteuert (Krafterhöhungsgeschwindigkeit 5 N/sec) an einer Universal-Hochtemperatur-Prüfmaschine der Fa. Instron, Typ 1362. Bild 3.6 zeigt die Auflage- und Spannungsverhältnisse beim 4-Punkt-Biegeversuch.

Die 4-Punkt-Biegefestigkeit der gefügten Proben wird aus der Randfaser-spannung beim Bruch ermittelt. Sie wird aus der gemessenen maximalen Kraft P_{max} nach folgender Formel bestimmt:

$$\sigma_B = \frac{M_B \cdot H/2}{I_Z}$$

mit $$M_B = \frac{F \cdot e}{2} \quad \text{und} \quad I_Z = \frac{B \cdot H^3}{12}$$

ist $$\sigma_B = \frac{3F \cdot e}{B \cdot H^2}$$

mit

σ_B = Biegespannung

$M_{B:}$ = Biegemoment

F: = Belastungskraft

B: = Breite der Probe

H: = Höhe der Probe

l, L:= Auflagerabstände

e: = Abstand zwischen einem äußeren und dem nächstliegenden inneren Auflager.

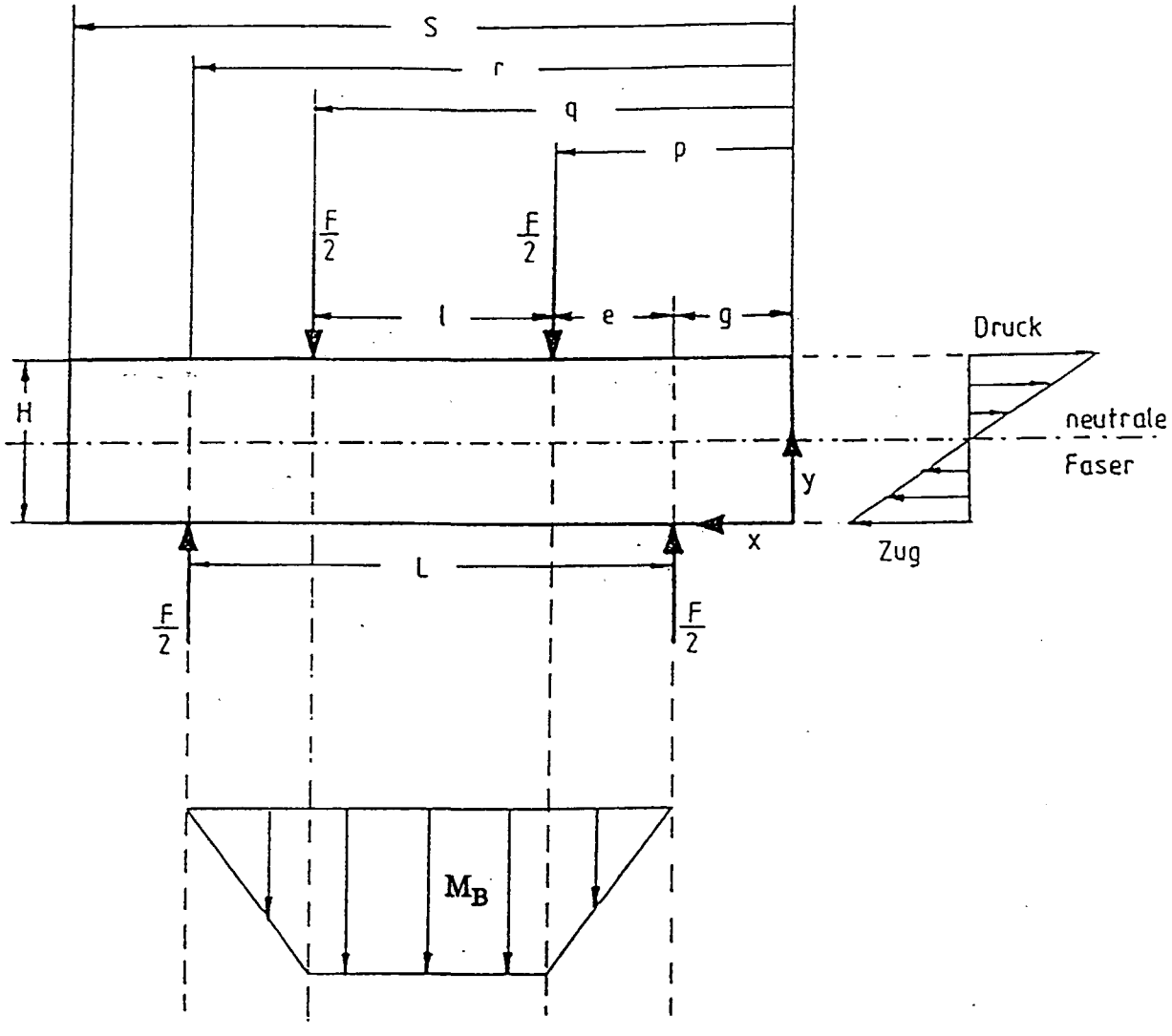


Bild 3.6: Darstellung der Auflager- und Spannungsverhältnisse beim 4-Punkt-Biegeversuch.

Die statistische Auswertung der Meßergebnisse erfolgte durch die Weibullverteilung /159/. In der Form der Summenhäufigkeit lautet die zweiparametrige Weibullverteilung:

$$W(\sigma_i) = 1\text{-}\exp[-\ln 2(\sigma_i/\sigma_M)^m]$$

σ_M = Medianwert der Festigkeit bei $W(\sigma_M)=0.5$
m = Weibull-Modul

Die Auswertung nach Weibull erlaubt einen quantitativen Vergleich der Festigkeitswerte sowohl zwischen gefügtem und ungefügtem Material, als auch zwischen den vorgenommenen verschiedenen Fügemöglichkeiten untereinander. Der Medianwert der Festigkeit wird als Maß für die Lage des Festigkeitsniveaus herangezogen, während der Weibull-Modul als Maß für die Streubreite der Meßwerte dient.

3.3 Verfahrensweise

3.3.1 Beschreibung der Experimente mit Sputter-Zwischenschichten

In der Einleitung wurde auf zwei Gesichtspunkte des Keramikfügens hingewiesen, die bei dieser Arbeit richtungsweisend sind:
a) Die Notwendigkeit einer hohen Festigkeit der Fügenaht sowohl bei Raum- als auch bei Hochtemperatur.
b) Unebenheiten und Rauheiten der zu fügenden Flächen, die durch dicke Fügeschichten zu überbrücken sind.

Hohe Festigkeiten können durch dünne Schichten erzielt werden. Wie schon im Kap. 2.3 erläutert wurde, wird die Festigkeit eines Keramikverbundes zum einen durch die Haftfestigkeit an der Grenzfläche Keramik/Fügeschicht, zum anderen durch die Größe, Form, Natur und Häufigkeit der Fehler in der Fügezone bestimmt. Die Haftfestigkeit hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der ausgewählten Fügepartner ab. Die Fehler in der Fügezone können durch die Kenngrößen (Reinheit, Homogenität, Reaktivität etc.) des Fügemittels, sowie durch die Fügeprozeßparameter beeinflußt werden.

Sputterschichten sind homogen, nach Bedarf hoch reaktiv und können beliebig dünn erzeugt werden. Sie bieten daher die Möglichkeit, dünne und homogene

Fügezonen zu erzeugen, die eine Begrenzung der Größe und Häufigkeit der Fehler, wie Poren und Einschlüsse, garantieren. Somit können hohe Festigkeiten mit geringer Streuung erzielt werden, vorausgesetzt, eine Haftfestigkeit zwischen den Partnern ist vorhanden.

Diese Schichten können zwar nach Bedarf beliebig dünn, jedoch nicht beliebig dick erzeugt werden. Jedenfalls nicht so dick wie es notwendig wäre, um Unebenheiten oder Rauheiten der zu fügenden Flächen zu überbrücken. Ab einer bestimmten Dicke, die vom Schicht- und Substratmaterial, sowie von den Beschichtungsbedingungen abhängig ist, platzen sie aufgrund innerer Spannungen ab /160/, /161/. Damit sind der Verbindung von rauhen, welligen und unebenen Keramikflächen mittels Sputterschichten Grenzen gesetzt. Da die inneren Spannungen von der Schichtdicke abhängig sind, bietet das abwechselnd aufeinander Sputtern von mehreren dünnen Schichten einen begrenzten Ausweg zur Erzeugung von dickeren Fügenähten. Wenn verschiedene Elemente zum Fügen notwendig sind (z.B. Si und C zur Erzeugung von SiC), können Schichten dieser Elemente (jeweils einige µm dick) mehrmals abwechselnd aufeinander gesputtert werden, so daß eine Multischicht mit einer Gesamtdicke bis zu 20-30 µm erreicht werden kann. Die Dicke dieser Multischichten wird begrenzt durch Eigenspannungen und durch unvertretbar lange Sputterzeiten.

Für die Einstellung und Optimierung der Fügeparameter ist die Kenntnis der Reaktionsprodukte der Schichten sowie deren Wechselwirkung mit dem Grundmaterial an den Grenzflächen notwendig. Dicke Schichten lassen sich in Bezug auf die obengenannten Wechselwirkungen einfacher und genauer untersuchen als dünnere Schichten.

Aus den erwähnten Gründen wurden dünne Schichten von B_4C, Si und C mit einer Dicke von 1-4 µm mehrmals aufeinander aufgebracht, so daß eine dicke Multischicht entstand.

Für das Aufbringen der Schichten wurde das Substratmaterial auf folgende Weise präpariert:
Aus den zwei SiC-Qualitäten (SiC-HD und SSiC) wurden Plättchen mit den Dimensionen 25x15x3 mm geschnitten, geschliffen und in verschiedenen Stufen mit Diamantpaste poliert (letzte Stufe Korngröße < 1 µm). Anschließend wurden sie mit Äthylacetat gereinigt und danach 15 Min. lang in einem Ultraschallbad nachgereinigt. Vor der Aufbringung der Sputterschichten wurde die Oberfläche der Substrate in der Sputteranlage mit Argonionen bei einem Druck von 2·Pa 5

Minuten lang geätzt, um die noch anhaftenden Verunreinigungen und vor allem die dünne Oxidhaut zu entfernen. Damit wird eine bessere Haftung der Sputterschichten auf dem Substrat erreicht.

Die Beschichtung der so präparierten Substrate erfolgte mittels einer Penningkathode bei Wechselstrom (Kapitel 3.2.1). Als Materialquellen wurden Targets aus Borcarbid, Silicium und Kohlenstoff verwendet (Kapitel 3.1.3). Die Beschichtungsparameter wurden durch Vorversuche ermittelt. Es wurde beobachtet, daß Schichten, die zunächst auf dem Substrat haften, nach einigen Tagen oder sogar Stunden wegen innerer Spannungen abplatzten. Zur Bestimmung einer mittleren Wachstumsrate wurde bei konstanten Beschichtungsbedingungen die Abscheidungszeit variiert. Anschließend wurden die Schichtdicken mittels eines mechanischen Schichtdickenmessgerätes (Sloan, Dektak II), sowie bei Schichtbrüchen mittels Rasterelektronenmikroskopie gemessen. Die Schichtdicken wurden über die dazugehörigen Sputterzeiten aufgetragen und durch die so erhaltene Eichgerade die Wachstumsrate bestimmt. Diese wurde als Grundlage herangezogen, um die Beschichtungsdauer für die jeweils erforderlichen Schichtdicken zu erhalten. Bei der Erzeugung der C-Schichten wurde ein Gasgemisch aus 50 Vol.-% Ar und 50 Vol.-% CH_4 verwendet, um die Wachstumsrate durch Zersetzung des Methans zusätzlich zu erhöhen. Tabelle 3.3 gibt die Wachstumsraten mit den dazugehörenden Beschichtungsbedingungen wieder. In dieser Tabelle sind die maximalen Schichtdicken von B_4C, Si und C, die auf dem SiC-Substrat bzw. auf den anderen Schichten erhalten bleiben, ebenfalls enthalten. Im Bild 3.7 ist eine Bruchfläche von aufeinander gesputterten B_4C- und Si-Schichten abgebildet.

Tabelle 3.3: Maximal erreichbare Schichtdicken, Wachstumsraten, sowie Beschichtungsbedingungen für B_4C-, Si- und C-Schichten auf SiC-Substrat.

	B_4C	Si	C
maximale Schichtdicke /µm	4	6	4
Wachstumsrate /µm·h^{-1}	0.6	2	4.6
Gleichspannung / V	260	350	320
Kathodenstrom / mA	240	200	360
Biasspannung / V	-	-	40
Argondruck / Pa	4	4	2
Methandruck / Pa	-	-	2

Die Schritte des Sputtervorgangs werden im folgenden stichwortartig aufgeführt:

1. Evakuieren der Sputteranlage bis auf ein Vakuum von $5 \cdot 10^4$ Pa
2. Einschleusen der Substrate
3. Gaseinlaß und Plasmazündung
4. Ätzen der Substratoberfläche mit Ar bei einem Druck von 2 Pa.
5. Aufbringen der ersten Sputterschicht mit Ar bzw. Ar+CH_4 bei einem Druck von 4 Pa.
6. Targetposition wechseln und Aufbringen der nächsten Sputterschicht usw.
7. Abkühlen lassen und Ausschleusen der Proben.

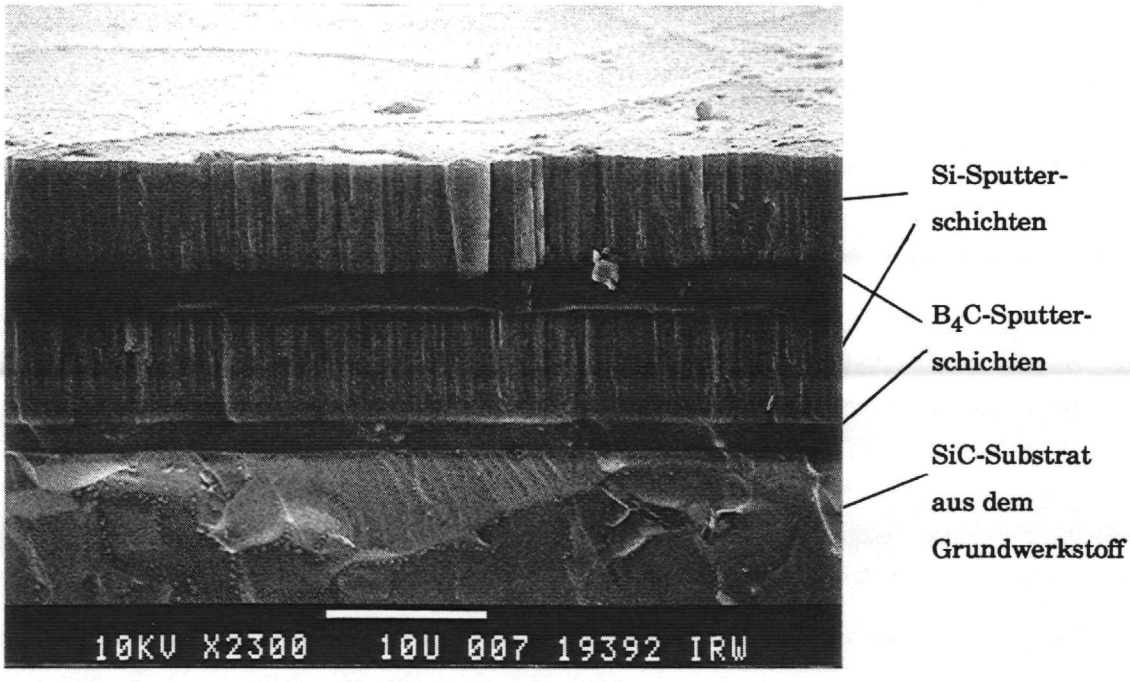


Bild 3.7: Bruchfläche durch vier abwechselnd aufeinander gesputterte Schichten von B_4C und Si auf einem α-SiC-Substrat.

Die beschichteten Substrate wurden auf zwei verschiedene Weisen untersucht:

a) Glühversuche

Die beschichteten β-SiC-Substrate wurden bei der vorgesehenen Fügetemperatur geglüht. Absicht dieser Glühversuche war die Identifizierung mittels Röntgendiffraktometrie der Reaktionsprodukte, die bei der Reaktion der Schichten untereinander und mit dem Substrat entstanden.

b) Heißpreßversuche:

Ziel dieser Versuche war, die Wechselwirkung der Schichten miteinander und mit dem Grundwerkstoff zu untersuchen, sowie die Ursache für Fehler wie Poren, Einschlüsse, ungefügte Regionen etc. festzustellen. Jeweils zwei einseitig beschichteten α-SiC-Substratplättchen wurden schichtseitig aufeinander gelegt und heißgepreßt. Bild 3.8 zeigt schematisch diesen Vorgang. Aus der Fügezone der zusammengefügten Plättchen wurden keramographische Schliffe angefertigt und mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie bzw. Mikrosonde untersucht. Aus ausgewählten Fügezonen wurden auch Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie hergestellt. Auf der Basis dieser Voruntersuchungsergebnisse wurden anschließend die Bedingungen für die Fügeversuchsreihen festgelegt.

Die Fügeprobe bestand aus zwei α-SiC-Quadern (15x25x23 mm), die zusammengefügt werden sollten und einem beidseitig beschichteten α-SiC-Plättchen (15x25x3 mm). Da in der Praxis nicht alle Fügeflächen beschichtet werden können, muß sehr oft ein solches Plättchen als Verbindungsstück verwendet werden (Bild 3.9). Die Fügefläche hatte die Dimensionen 15x25 mm und die Gesamthöhe der Probe betrug 49 mm. Das beidseitig beschichtete Plättchen und die zwei zu fügenden Teile wurden in einer zylindrischen Graphit-Matrize, die als Führung diente, eingeführt und in der Heißpresse positioniert.

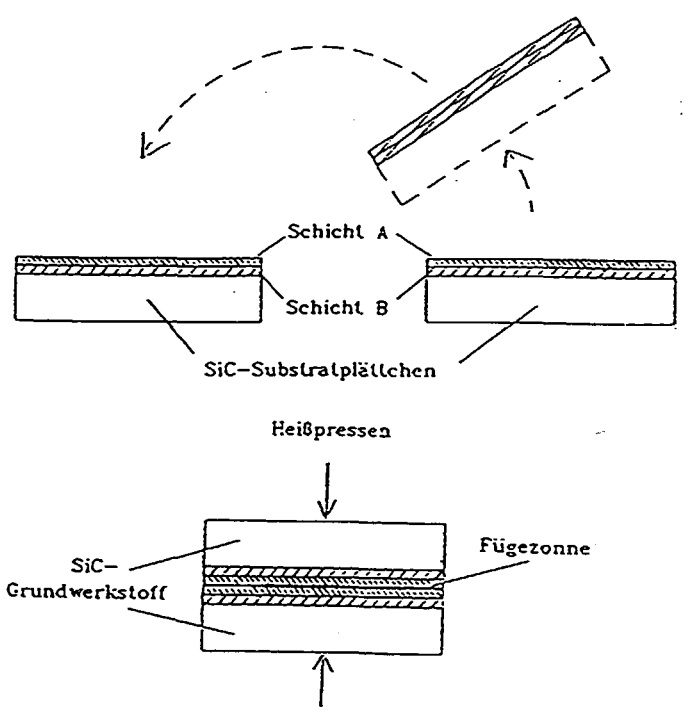


Bild 3.8: Schematische Darstellung des Heißpressens der beschichteten α-SiC-Substrate.

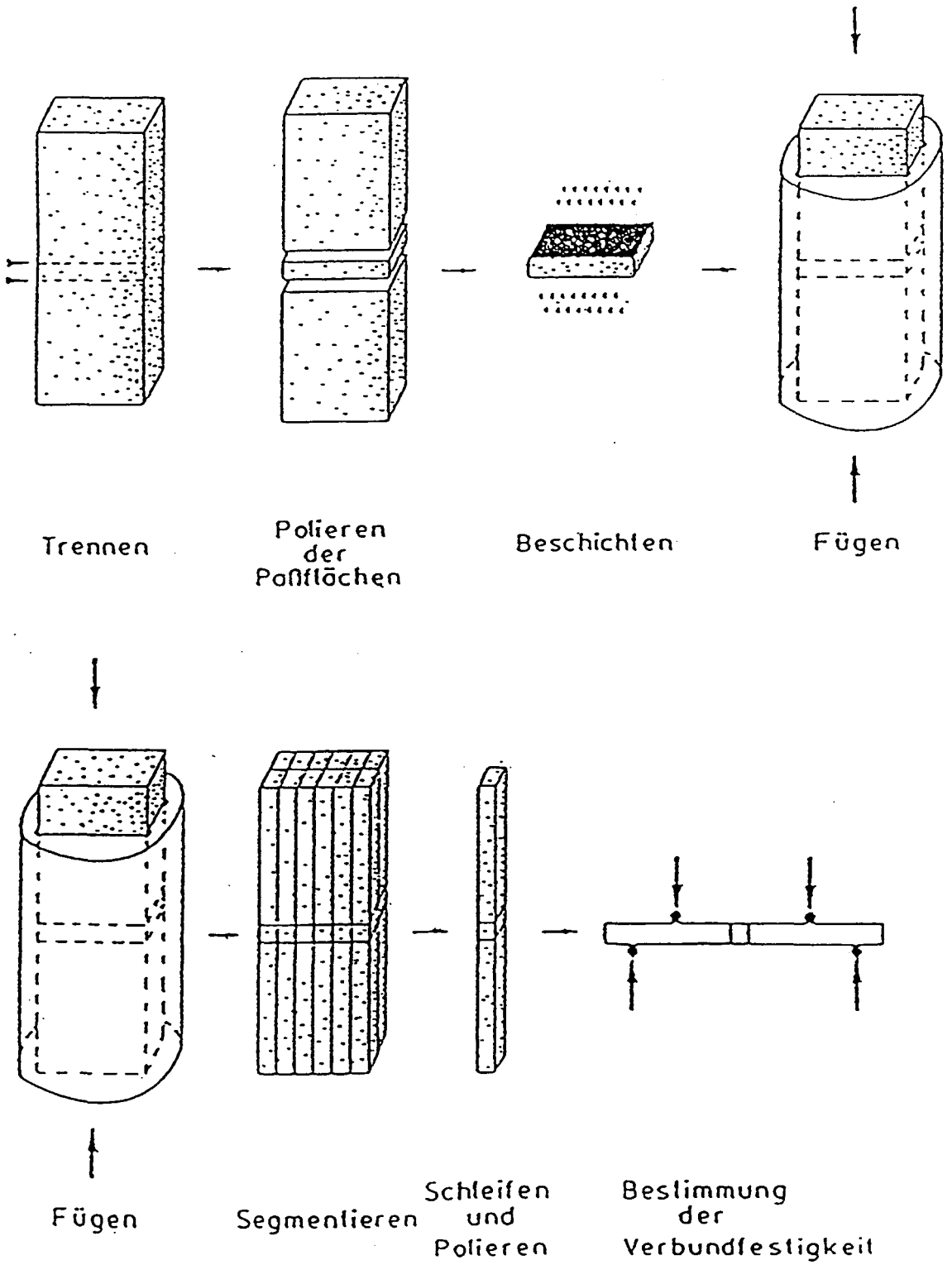


Bild 3.9: Schema der Probenanordnung beim Fügeprozeß und der Herstellung der Biegestäbchen für den 4-Punkt-Biegeversuch.

Der Rezipient wurde evakuiert bis auf ca. 0.5 Pa und anschließend mit Ar+4%H_2 bis auf einem Druck von $4 \cdot 10^4$ Pa gefüllt. Der 4%H_2 dient dazu, den noch im Rezipienten vorhandenen Restsauerstoff zu reduzieren. Anschließend wurde die Preßkraft auf die Probe aufgebracht und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 12 K/min. auf die jeweilige Fügetemperatur erhitzt. Während des Heißpreßvorgangs wurde die Temperatur konstant gehalten. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Temperatur manuell mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ebenfalls 12 K/min. auf Raumtemperatur gebracht. Die Proben wurden segmentiert und 4-Punkt-Biegestäbchen mit den Dimensionen 3.5x4.5x49 mm nach dem Schema des Bildes 3.9 hergestellt. Aus jedem Verbund konnten maximal 12 Biegestäbchen gewonnen werden. Die Zugfläche sowie die zwei zu ihr senkrechten Seiten wurden poliert und die Zugkante gefast. Die 4-Punkt-Biegefestigkeit wurde bei Raumtemperatur und bei 1375° C in den im Kapitel 3.2.5 beschrieben Anlagen gemessen.

3.3.2 Beschreibung der Experimente mit Pulvermischungen

Dünne Schichten platzen von einer bestimmten Schichtdicke an wegen innerer Spannungen von der Unterlage ab (Kapitel 3.3.1). Damit werden der Dicke der Fügenaht Grenzen gesetzt. Bei sehr großen Bauteilen mit schlecht zu bearbeiteten Fügeflächen wird aber oft eine Fügenahtdicke von einigen Zehntel Millimetern gefordert. Für diese Fälle mußte eine Alternative zum Fügen mit Schichten gesucht werden.

Eine dickere Fügenaht kann sehr leicht durch Heißpressen von Pulver realisiert werden. Allerdings müssen einige Nachteile beim Fügen, die allgemein mit der Pulverform eines Materials verbunden sind, in Kauf genommen werden. Diese Nachteile können wie folgt zusammengefaßt werden:

Eine dünne Oxidhaut an der Oberfläche der Pulverkörner - z.B. beim Si- oder SiC-Pulver - kann die Reaktivität des Pulvers vermindern oder sogar die erwünschten Reaktionen unterbinden.

Pulverinhomogenitäten können oft auch nach relativ langem und intensivem Mischen nicht vermieden werden. Sie erzeugen in der Fügenaht Einschlüsse oder Poren, die bei Belastung festigkeitsmindernd auf den Keramikverbund wirken.

Es wurden Pulvermischungen aus B_4C, Si und C hergestellt, die als Fügemittel dienen sollten und zwischen zwei Plättchen aus dem zu fügenden Grundwerkstoff α-SiC heißgepreßt. Die verwendeten Pulver und deren Charakterisierung, sowie der α-SiC-Werkstoff wurden im Kap. 3.2 beschrieben. Die zu verarbeitenden Pulvermengen waren relativ gering (einige Gramm). Daher erfolgte das Mischen zunächst manuell mittels eines Mörsers etwa 15 Min. lang. Anschließend wurde der Pulvermischung Alkohol hinzugegeben und mittels eines Magnetrührers weitergemischt. Durch Erwärmung wurde der Alkohol verdampft und die Pulvermischung in einen schlickerartigen Zustand überführt. Durch minimale, aber kontinuierliche Zugabe von Alkohol wurde dieser Zustand beibehalten und ca. eine halbe Stunde lang gemischt. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und die bei der Trocknung gebildeten Konglomerate noch mal in einem Mörser zerkleinert, wobei das Pulver für weitere 10-15 Min. manuell gemischt wurde.

Die Herstellung von 4-Punkt-Biegestäbchen ist zeit- und kostenaufwendig. Um die Proben zu untersuchen und den Prozeß zu optimieren wurde daher zunächst - wie bei den beschichteten Substratplättchen (Kapitel 3.3.1) - Pulvermischung zwischen zwei Plättchen aus dem Grundwerkstoff heißgepreßt. Das Heißpressen erfolgte zwischen zwei α-SiC-Plättchen (Durchmesser 12 mm und Dicke 3 mm) in einer Graphit-Matrize (Bild 3.10) in der im Kapitel 3.2.3 beschriebenen Heißpresse.

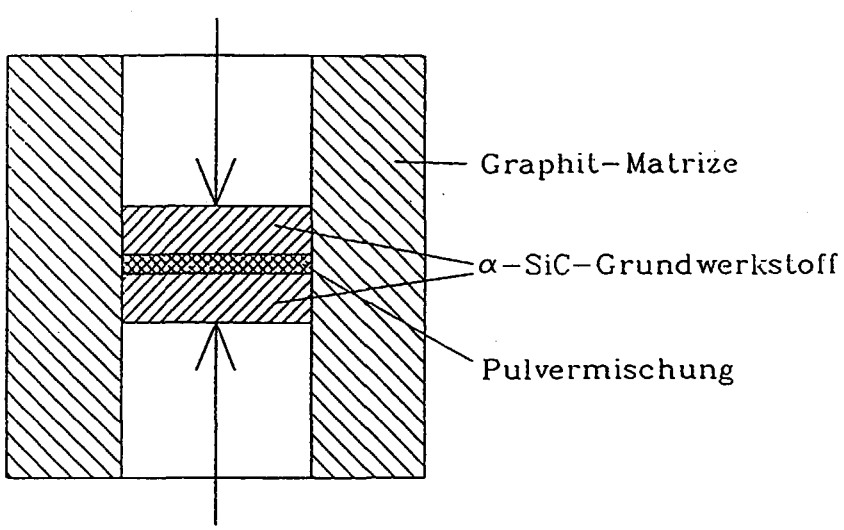


Bild 3.10: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Pulverreaktion.

Nach dem Heißpressen wurden aus der Fügezone folgende Proben präpariert und untersucht:

a) Proben für die Identifizierung der Reaktionsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Sie wurden durch einen parallel zu der Fügezone durch das heißgepreßte Pulver verlaufenden Schnitt präpariert. Die XRD-Untersuchung erfolgte in einem Siemens-Diffraktometer D-500 mit Cu-Kα-Strahlung

b) Die keramographischen Schliffe wurden durch einen zu den Grundwerkstoff-plättchen und die Fügezone quer verlaufenden Schnitt hergestellt. Hierdurch konnte die Grenzfläche Grundwerkstoff/Fügezone mittels Licht- und Rasterektronenmikroskopie auf Wechselwirkungen miteinander untersucht werden. Das Gefüge der Fügezone wurde auf Dichte, Porosität, Korngröße, Inhomogenitäten, Rißbildung etc. untersucht. An ausgewählten Bereichen der Fügezone wurden ebenfalls Messungen der Elementverteilung mittels Mikrosonde (CAMEBAX-MBX-100) unternommen.

4. DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE UND ERGEBNISSE

4.1 Vorversuche: fraktographische Untersuchung und Auswertung.

Eine Reihe von Fügeversuchen haben als Vorversuche für diese Arbeit gegolten. Dabei wurde Siliciumcarbid unter Verwendung von dünnen Sputterschichten zusammengefügt. Diese Zwischenschichten wurden anhand von theoretischen Überlegungen wie z.B. mögliche Reaktionsprodukte, deren chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften, sowie deren Wechselwirkung und Verträglichkeit mit dem Siliciumcarbid ausgewählt. Fügeversuche mittels dieser Schichten und die anschließend ermittelte 4-Punkt-Biegefestigkeit sollten eine Orientierungshilfe bei der Beurteilung der Eignung dieser Zwischenschichten als Fügemittel für SiC sein.

Bei noch nicht optimierten Fügeparametern kann die 4-Punkt-Biegefestigkeit nicht als einziges Kriterium für die Eignung oder Nichteignung der Fügemittel herangezogen werden. Wie im Kapitel 2.3 behandelt wurde, kann beim Keramikverbund ein Bruch in der Fügezone infolge mangelhafter Haftfestigkeit oder infolge von Fehlern in der Fügezone eintreten. Diese Fehler (Poren, Inhomogenitäten, ungebundene Regionen etc.) werden während des Fügeprozeßes erzeugt und vermindern die Festigkeit des Verbundes. Durch fraktographische Untersuchung der Bruchflächen können bruchauslösende Stellen sowie Bruchmodus und -verlauf identifiziert werden. Diese Informationen in Verbindung mit der gemessenen Biegefestigkeit können Rückschlüsse auf die Bruchursache und den Bruchmechanismus geben, d.h. ob das Versagen der Verbindung infolge von mangelnder Haftfestigkeit oder infolge von Fehlern in der Verbindung eingetreten ist. Je nach Versagensursachen und ob diese durch entsprechende Modifikation der Fügeparameter vermeidbar sind, kann eine Aussage über die Tauglichkeit der Zwischenschicht gemacht werden.

Ziel der Untersuchung war, eine Verknüpfung zwischen theoretischen Überlegungen, gemessener Biegefestigkeit und Erkenntnissen aus dem Studium der Bruchflächen herzustellen. Aus der Gesamtheit dieser Informationen sollte anschließend eine engere Auswahl der Zwischenschichten getroffen werden, die für eine experimentelle Weiterverfolgung aussichtsreich erschienen.

Der Gegenstand der fraktographischen Untersuchung bestand im folgenden:
- Lokalisierung und Identifizierung der bruchauslösenden Stelle, d.h. der genaueren Bestimmung der Bruchursache.

- Identifizierung des Bruchverlaufes und Sortierung der Proben nach Material-, Fügenaht- oder Mischbruch.
- Identifizierung der Reaktionsprodukte in der Fügenaht.

In Tabelle 4.1 sind die Zwischenschichten, die Versuchsbedingungen, die mittlere 4-Punkt-Biegefestigkeit bei Raumtemperatur (σ_{RT}) und bei 1000°C (σ_{HT}) aufgeführt. Die maximalen Festigkeitswerte, die im 4-Punkt-Biegeversuch bei 20° ($\sigma_{RTmax.}$) und bei 1000°C ($\sigma_{HTmax.}$) erreicht wurden, sind ebenfalls aufgeführt. Diese Daten geben ein Maß für die Haftfestigkeit sowie eine Information über die Größenordnung der erreichbaren Festigkeiten.

Tabelle 4.1: Zwischenschichten, Fügebedingungen und 4-Punkt-Biegefestigkeit der fraktographisch untersuchten Proben.

Zwischenschicht	**Cu**	**Si**	**Si+Al**	**B_4C**	**Si+B_4C (Verbund 1)**	**Si+B_4C (Verbund 2)**
Schichtdicke / µm	2	1	1+1	0.5	1+0.5	1+0.5
Fügetemperatur / C°	1550	1600	1400	1750	1650	1650
Fügepreßdruck / MPa	20	20	40	30	20	20
Fügezeit / Min.	60	60	60	60	60	60
σ_{RT} (bei 20°C) / MPa	147±31	102±40	112±48	keine	316±81	147±39
σ_{RTmax} / MPa	193	145	172	keine	414	198
σ_{HT} (bei 1000°C) / MPa	57±7	140±44	161±47	keine	281±82	143±36
σ_{HTmax} / MPa	68	222	218	keine	380	194

Im folgenden werden die Ergebnisse der fraktographischen Untersuchung dargestellt.

a) Fügeversuch mit Cu als Zwischenschicht

Der Bruch erfolgte bei allen Proben an der Fügenaht. Es konnten keine großen Fehler in der Fügezone beobachtet werden. Diese Tatsache und die relativ geringe Streuung der Festigkeitswerte (sowohl bei 20°C als auch bei 1000°C) kann zu der Annahme führen, daß der Bruch nicht infolge von Fehlern in der Fügenaht, sondern durch Überschreiten der Haftfestigkeit zwischen Fügezone

und Grundmaterial erfolgte. Die deutlich geringere Festigkeit bei 1000°C (ca. 1/3 der Raumtemperaturfestigkeit) und die Tatsache, daß alle Proben in der Fügenaht gebrochen sind, sind Hinweise auf das Fließen der Fügezone bei dieser Temperatur. Ausführliche Untersuchungen von Cu-Schichten zum Fügen von SiC und die dabei gebildeten Kupfersilicide bis zu einer Temperatur von 1000°C haben Gottselig et. al. /68/ durchgeführt. Mittels Mikrosondeuntersuchungen wurde die Phase $Cu_{87}Si_{13}$ nachgewiesen, die ein sehr geringes Benetzungsverhalten aufweist (Agglomeration). Infolgedessen sind die Cu-Zwischenschichten zum Fügen von SiC für Hochtemperaturanwendungen nicht geeignet.

b) Fügeversuch mit Si als Zwischenschicht.

Ähnlich wie bei der Cu-Zwischenschicht erfolgte der Bruch auch hier bei allen Proben in der Fügenaht. Es konnten keine Inhomogenitäten oder Fehler in der Fügenaht beobachtet werden. Der höchste Wert von 222 MPa, der bei 1000°C erreicht wurde, deutet auf eine Hochtemperaturbeständigkeit der Fügezone hin. Die höhere mittlere Festigkeit bei 1000°C, die über der Raumtemperaturfestigkeit lag, kann wie folgt erklärt werden: Beim Fügeprozeß entstehen in der Fügezone aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung Eigenspannungen, die die Festigkeit der Fügenaht vermindern. Findet der Biegetest bei hoher Temperatur statt (1000°C), werden diese Spannungen abgebaut und dabei erhöht sich die Festigkeit. Neben diesem positiven Effekt muß man in Betracht ziehen, daß die Existenz von Eigenspannungen in der Fügezone, die bei wechselnden Temperaturen auf- und abgebaut werden, den Verbund bei thermisch zyklischer Belastung zerstören kann.

c) Fügeversuch mit Si/Al-Zwischenschichten.

Der Bruch erfolgte hier ebenfalls bei allen Proben in der Fügenaht. Wie bei den Si-Zwischenschichten wurde auch hier eine Erhöhung der Festigkeit bei 1000°C beobachtet, die durch einen Abbau der thermischen Spannungen erklärt werden kann. Es wurde auf vielen Bruchflächen eine ungleichmäßige Verteilung der Reaktionsprodukte beobachtet. Im Bild 4.1 ist eine solche Bruchfläche zu sehen. Durch EDAX-Analyse wurde im unteren Bereich des Bildes eine höhere Al-Konzentration registriert. Dies kann sowohl an einer ungleichmäßigen Beschichtung liegen als auch an einer verstärkten Diffusion eines oder beider gesputterten Elemente.

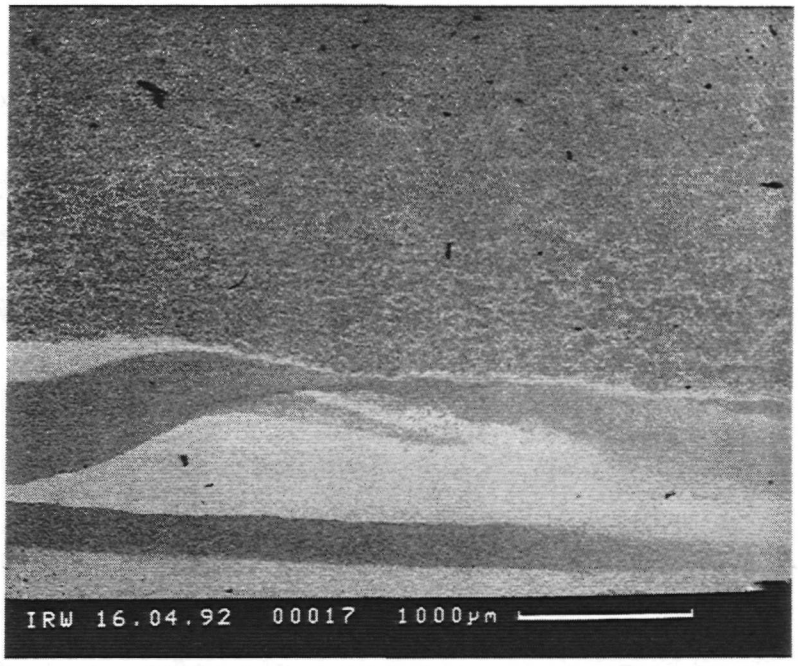


Bild 4.1: Fügenaht-Bruchfläche einer mit Si+Al-Sputterschichten gefügten Probe. Im unteren Bereich des Bildes (Streifen) wurden durch EDAX-Analyse Agglomerate höherer Al-Konzentration festgestellt.

d) Fügeversuch mit B_4C-Zwischenschicht.

B_4C wird beim Sinterprozeß von SiC-Körper als Sinterhilfsmittel verwendet. Das Bor sammelt sich beim Sinterprozeß selektiv an den Korngrenzen und setzt die Korngrenzenenergie herab. Es wird ein Zusammenwachsen der SiC-Pulverkörner begünstigt, wodurch sich hochdichte SiC-Körper herstellen lassen. Beim Verwenden von B_4C als Fügemittel wurde vermutet, daß ähnlich wie beim Sintern ein Kornzusammenwachsen in den zu fügenden Flächen stattfinden würde. Obwohl die Temperatur mit 1750°C etwas niedriger lag als die übliche Sintertemperatur von 1900-2200 °C /162/, sollte eine gewisse Bindung zwischen den zwei SiC-Körpern erfolgen. Dieses konnte trotz wiederholter Versuche mit dünnen B_4C-Zwischenschichten nicht erreicht werden. Es konnte keinerlei Haftung der Proben miteinander festgestellt werden.

e) Fügeversuch mit Si+B_4C-Zwischenschichten (Verbund 1).

Es wurde zur B_4C-Schicht eine Si-Schicht von 1µm aufgesputtert, um das B_4C, zu einer Schmelzphasenreaktion zu bringen. Die bei 1650°C gefügten Proben,

zeigen eine sehr hohe Festigkeit, sowohl bei 20°C als auch bei 1000°C (Tabelle 4.1). Der Bruch erfolgte überwiegend im Grundmaterial und zwar nicht neben der Fügenaht. Dies erklärt auch die hohe mittlere Festigkeit, die fast die Festigkeit des Grundmaterials erreichte.

Bei einigen Versuchen wurde der Bruch durch einen Fehler in der Fügenaht iniziiert. Im Bild 4.2 erkennt man an der linken Ecke die bruchauslösende Stelle (Pfeil) in der Mitte des Bruchspiegels, der von "Hackles" umgeben ist. Als bruchauslösende Stelle wurde hier ein Fehler (nichtgebundene Region) in der Fügezone identifiziert. Dieser Befund in Verbindung mit dem relativ niedrigen Festigkeitswert dieses Biegebruchstäbchens (195 MPa), sowie die hohen Festigkeitswerte der Materialbrüche lassen auf eine gute Verbindungsmöglichkeit schließen, wenn der Einbau von Fehlern in der Verbindung vermieden werden kann.

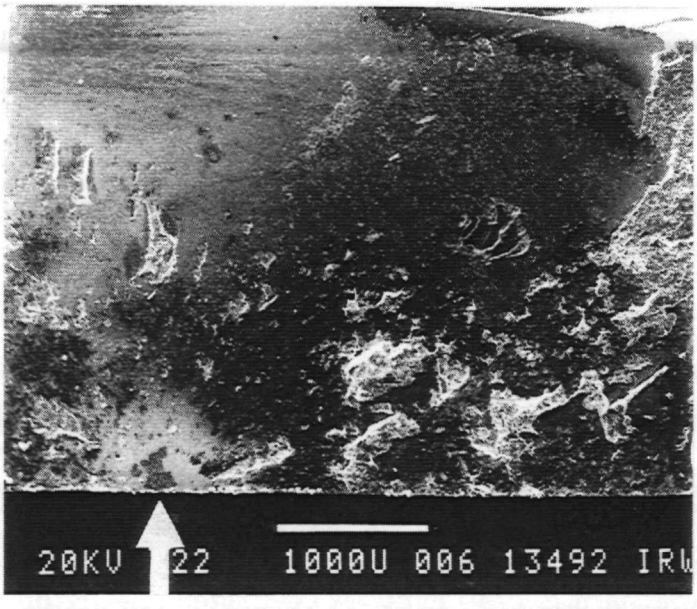


Bild 4.2: Fügenaht-Bruchfläche einer mit B_4C+Si-Sputterschicht gefügten Probe. Hier wurde der Bruch ausnahmsweise durch einen Fehler in der Fügenaht initiiert (Pfeil).

f) Fügeversuch mit B_4C+Si-Zwischenschichten (Verbund 2).

Bei einem Versuch mit den gleichen Fügeschichten und unter denselben Fügebedingungen konnte nicht dasselbe gute Ergebnis erreicht werden. Bei allen Proben erfolgte der Bruch in der Fügenaht, und sie wiesen eine erheblich

niedrigere Festigkeit auf (Tabelle 4.1). Die Reproduzierbarkeit der beim ersten Versuch erreichten hohen Festigkeit war nicht möglich. Dieser Befund konnte nicht geklärt werden.

Zusammenfassend gilt für die Vorversuche, daß bei der Verwendung von B_4C als Fügeschicht das Ziel des direkten Fügens von SiC mittels B_4C nicht erreicht werden kann. Die Kombination jedoch von B_4C mit einer dünnen Si-Schicht führt zu vielversprechenden Festigkeitswerten, auch wenn diese Methode sich bei dieser Versuchsserie als nicht reproduzierbar erwies. Die hierbei erreichten höchsten Festigkeitswerte, sowohl bei 20°C (414 MPa) als auch bei 1000°C (380 MPa), zeigen, daß diese Schichten bzw. deren beim Fügen erzeugten Reaktionsprodukte eine hohe Haftfestigkeit verleihen können. Die wichtigste Erkenntnis aus der fraktographischen Untersuchung der Biegestifte dieses Fügeversuchs war, daß der Bruch überwiegend im Grundmaterial erfolgte und die bruchauslösende Stelle selten in der Fügenaht lag. Auch die Fehler in der Fügenaht, die einen Fügenahtbruch zu Folge hatten, waren nach Art und Größe vergleichbar den Werkstoffeigenfehlern. Dies beweist, daß es möglich ist, unter definierten Fügebedingungen eine hochfeste Fügenaht mittels Si- und B_4C-Schichten zu erzeugen.

Diese Überlegungen führten dazu, die Verwendung von Fügeschichten aus B_4C und Si weiter zu verfolgen und ausführlich zu untersuchen. Endziel dieser Untersuchung war eine gute Reproduzierbarkeit von hohen Festigkeiten beim Fügen von SiC mittels Si/B_4C-Schichten.

4.2 Experimente mit B_4C- und Si-Sputterschichten.

In den vorhergenannten Fügeversuchen mittels Si- und B_4C-Schichten betrug das Schichtdickenverhältnis B_4C:Si=1:1, wobei sich eine 1 µm dicke B_4C-Schicht zwischen zwei 0.5 µm dicken Si-Schichten befand. Diese Schichtdicken reichten für eine zufriedenstellende keramographische Untersuchung der Reaktionsprodukte und der Grenzflächen nicht aus. Daher wurden auf α- und β-SiC-Substraten vier Schichten - zwei B_4C und zwei Si - abwechselnd aufeinander gesputtert mit einer Schichtdicke von jeweils 4 µm. Demnach war das Schichtdickenverhältnis ebenfalls B_4C:Si=1:1.

Die beschichteten Substrate wurden geglüht bzw. heißgepreßt, um die Reaktionsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie und die Wechselwirkung

zwischen Reaktionsprodukten und Grundwerkstoff keramographisch zu untersuchen. Die Glühung bzw. das Heißpressen erfolgte nach dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren.

Die Versuche wurden bei drei verschiedenen Glüh- bzw. Heißpreßtemperaturen durchgeführt: 1370°C, 1450°C und 1650°C. Die Temperaturen 1370°C und 1450°C wurden so gewählt, daß sie unter bzw. über dem Si-Schmelzpunkt (1410°C) lagen. Wegen der Regel- und Meßungenauigkeit von etwa 20 K, wurde ein Abstand vom Schmelzpunkt von 40 K gewählt. Die Temperatur 1650°C wurde als die oberste Versuchstemperatur erstens aus apparativen Gründen benutzt und zweitens, um den Si-Verlust bei höheren Temperaturen gering zu halten.

Sowohl beim Glühen als auch beim Heißpressen wurden der Glühofen bzw. die Heißpresse evakuiert und anschließend mit einer Ar-4% H_2-Atmosphäre von $4 \cdot 10^4$ Pa gefüllt. Das Heißpressen erfolgte bei einem Preßdruck von 10 MPa. Die Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur betrug bei allen Experimenten 1 h, um die Versuchsbedingungen mit denen der Vorversuche vergleichen zu können.

Die Untersuchung der geglühten Schichten auf Reaktionsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie ergab folgende Ergebnisse:

- Die bei 1370°C geglühten Schichten platzten wiederholt ab und konnten nicht untersucht werden.
- Die Glühungen bei 1450 und 1650°C ergaben drei Reaktionsprodukte: freies Si, β-SiC und eine weitere Phase (Bild 4.3). Die Interferenzlinien der letzten Phase lagen zwischen den Interferenzlinien des B_4C und der ternären Phase $B_{12}(CSiB)_3$ (JCPDS-Datei Nr. 19-178). Es ist zu vermuten, daß diese Phase durch Substitution von C- durch Si-Atome aus dem B_4C entstanden ist. Jedoch ist die Anzahl der substituierten C-Atome hier geringer als bei der Phase $B_{12}(CSiB)_3$, und daher ist die Gitteraufweitung ebenfalls geringer.

Die Untersuchung der mit Si+B_4C-Schichten beschichteten und heißgepreßten SiC-Substrate ergab folgende Resultate:

Versuchstemperatur 1370 °C.

Zwischen den beschichteten und heißgepreßten SiC-Substraten erfolgte keine Verbindung. Nach dem Heißpressen, beim Entnehmen der Proben aus dem Ofen

ist die Verbindung abgelöst. Auf den beiden Oberflächen konnte man mittels Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskopie die zum Teil noch vollständig erhaltenen und nicht miteinander reagierten Schichten beobachten. Offensichtlich hat keine Reaktion zwischen den Borcarbid- und den Siliciumschichten stattgefunden.

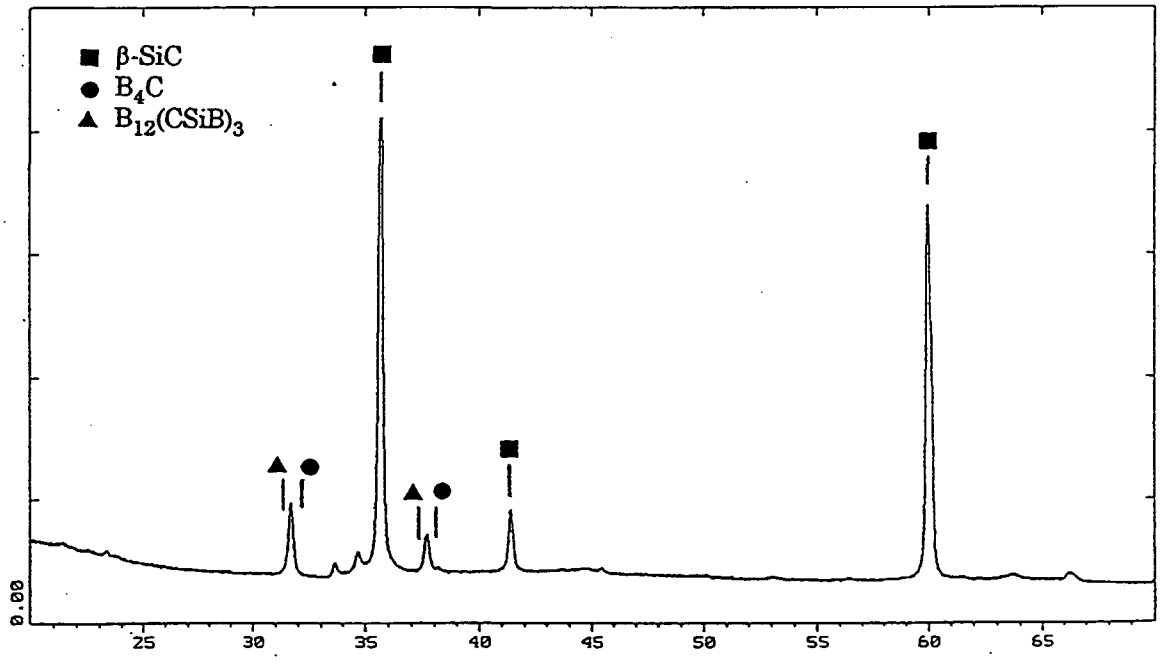


Bild 4.3: Röntgendiffraktogramm der Reaktionsprodukte der bei 1450°C geglühten Probe. Die Interferenzlinien der neugebildeten Phase liegen zwischen den Interferenzlinien der Phasen B_4C und $B_{12}(CSiB)_3$.

Versuchstemperatur 1450 °C.

Bei dieser Versuchstemperatur erfolgte das Zusammenfügen der heißgepreßten Substrate. An den angefertigten keramographischen Schliffen wurde folgendes beobachtet:

Die vier Borcarbidschichten, die vor dem Heißpressen eine Schichtdicke von 4 µm hatten, weisen etwa dieselbe Schichtdicke auch nach dem Heißpressen auf (Bild 4.4 oben).

Die Siliciumschichten, die ebenfalls vor dem Heißpressen eine Schichtdicke von 4 µm aufwiesen, waren nach dem Heißpressen auf 0.8-1 µm zusammengepreßt. Senkrecht zu der Schichtrichtung waren Risse zu beobachten. Dies kann als

Hinweis auf eine schlechte Verträglichkeit der Schichten miteinander interpretiert werden, aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Bei der Mikrosondeuntersuchung wurde in den Si-Schichten neben Silicium auch Sauerstoff nachgewiesen (Linescan, Bild 4.4 unten). Bei der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (Bild 4.5) wurde die Phase dieser Schicht als amorphe Phase identifiziert. Die Anwesenheit von Sauerstoff in dieser Schicht, der mittels Mikrosonde nachgewiesen wurde, und die Identifizierung der Phase bei der TEM-Untersuchung als amorph führen zu dem Schluß, daß es sich um eine SiO_2-haltige Glasphase handelt.

An der Grenzfläche B_4C-Schicht/SiC-Grundwerkstoff, die für das Fügen relevant ist, konnte bei der TEM-Untersuchung keine nenneswerte Wechselwirkung zwischen den Schichten festgestellt werden. Nur selten und in kleinen Bereichen wurde eine dünne Zwischenschicht beobachtet. Sehr oft waren Risse und Brüche zu sehen, die an der Grenzschicht entlang verliefen. Dies beweist die schwache Wechselwirkung und Haftung der B_4C-Schicht mit dem SiC-Grundwerkstoff.

Im Gegensatz zu diesen Proben, konnten keine Risse oder Brüche entlang der Grenzschicht beobachtet werden, wenn zwischen SiC-Grundwerkstoff und B_4C-Schicht eine 0.5 µm Si-Schicht aufgesputtert war. Hier konnte man bei der TEM-Untersuchung an der Grenzschicht zwei unterschiedliche Phasen sehen (Bild 4.6, Phase A und B). Die Kristallitgröße war kleiner als 100 nm. Wegen der niedrigen Kristallitgröße und der Tatsache, daß die beiden Phasen eng miteinander vermischt waren, überlagerten sich die XRD-Signale, so daß keine eindeutige Identifizierung der Phasen möglich war. Aufgrund der Glühbehandlung ist anzunehmen, daß es sich um die zwei bei der Röntgendiffraktometrie identifizierten Phasen: β-SiC und die ternäre Phase $B_{12}(CSiB)_3$ handelt.

Versuchstemperatur 1650 °C.

Bei dieser Versuchstemperatur war die Si-Schicht etwas stärker als bei 1450°C (etwa auf 0.5 µm) zusammengepreßt. Ansonsten waren die Versuchsergebnisse vergleichbar mit den bei 1450°C heißgepreßten Proben. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden (Keramographie, Mikrosonde, REM und TEM) in Bezug auf die Wechselwirkung der Schichten miteinander und mit dem SiC-Grundwerkstoff können wie folgt zusammengefaßt werden:

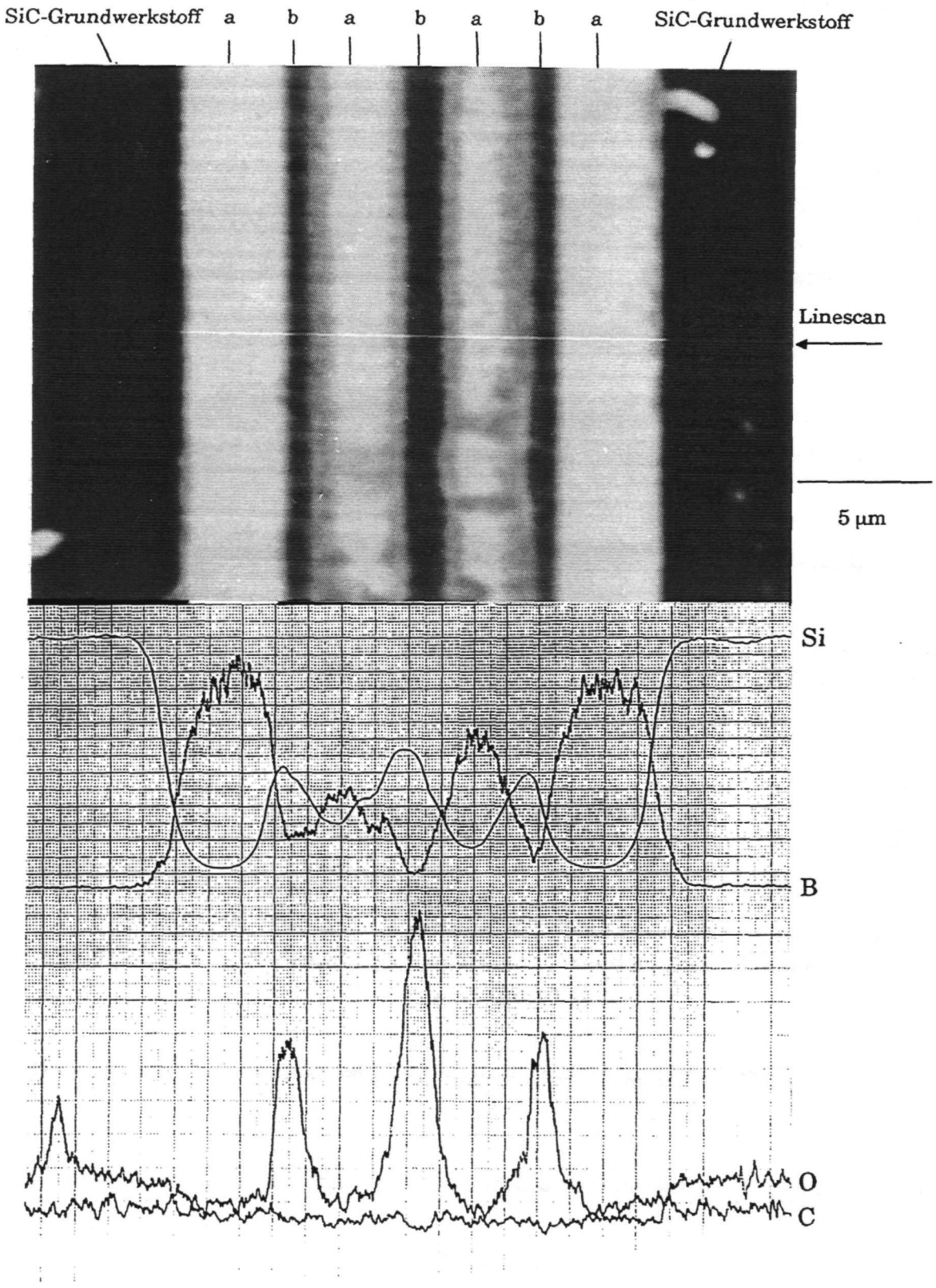


Bild 4.4: Oben: Mikrosondeaufnahme (Elektronenabsorptionsbild) der bei 1450°C heißgepreßten B_4C+Si-Schichten (a=B_4C-Schicht, b=Si-Schicht).
Unten: Linescan durch das obere Bild mit qualitativer Wiedergabe der Elementkonzentration für B, Si, O und C.

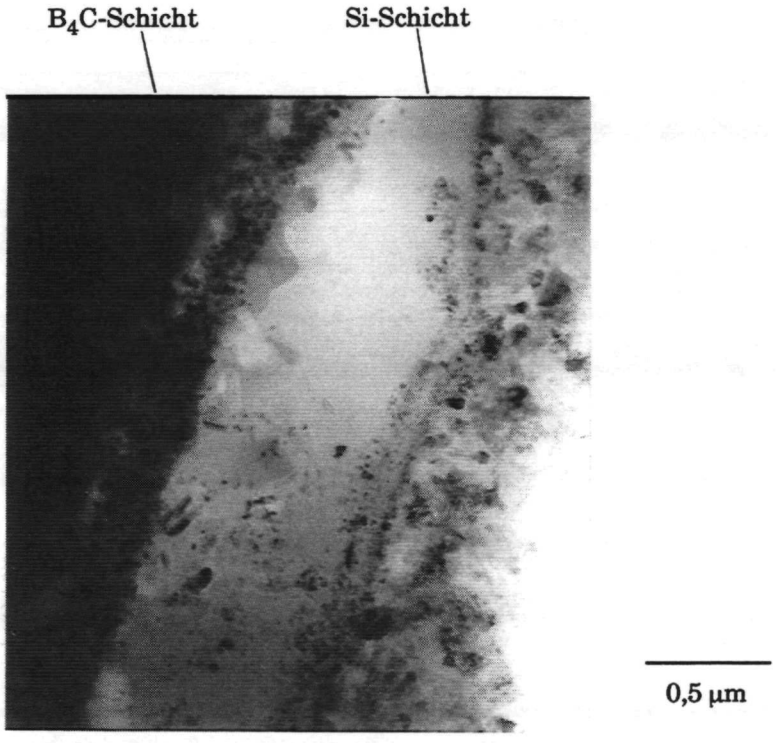


Bild 4.5: TEM-Aufnahme der bei 1450°C heißpreßten B_4C- und Si-Schichten. Die Si-Schicht, die als amorph identifiziert wurde, ist auf ca. 1/4 der ursprünglichen Schichtdicke zusammengepreßt.

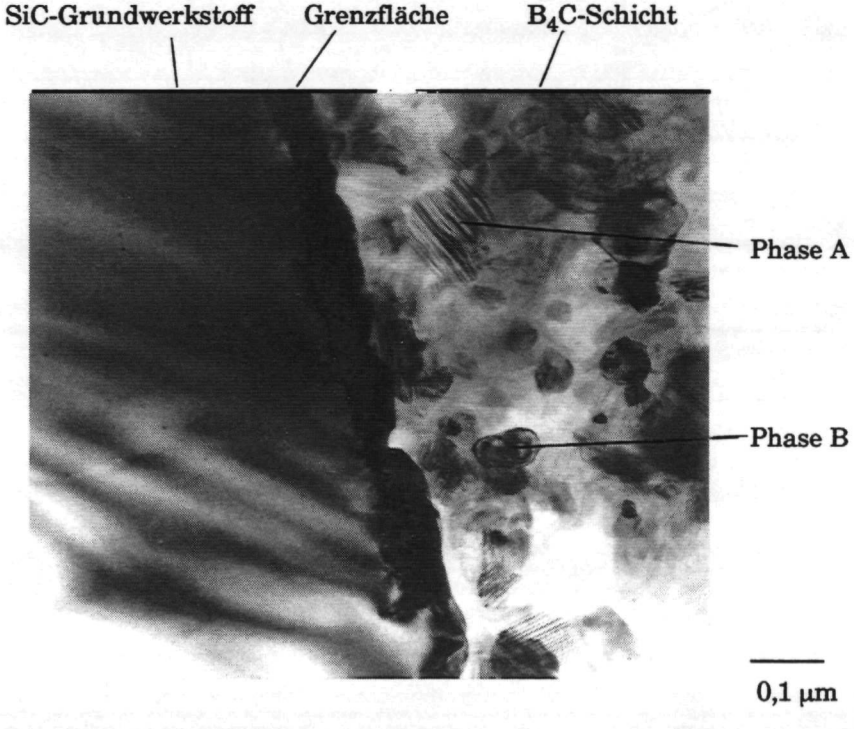


Bild 4.6: TEM-Aufnahme der Grenzfläche SiC-Grundwerkstoff/B_4C-Schicht mit einer dünnen Si-Zwischenschicht von 0.5 µm.

Die Reaktion der B_4C- mit den Si-Sputterschichten führt zu drei verschiedenen Phasen:

- Zum β-SiC, das aus der Reaktion zwischen dem Si und dem aus dem B_4C frei gewordenen C entsteht..
- Zur ternären Phase B_{12} $(CSiB)_3$, die aus der Substitution von C durch Si im B_4C gebildet wird.
- Zur einer amorphen Glasphase, die durch die Anwesenheit von Sauerstoff in den Schichten entsteht.

Aus den Ergebnissen der Fügeversuche von SiC mittels Si+B_4C-Schichten können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

a) Die B_4C-Schicht zeigt bis auf eine Temperatur von 1650°C, wie bereits in den Vorversuchen festgestellt werden konnte, keine für das Fügen relevanten Wechselwirkungen mit dem zu fügenden Grundwerkstoff SiC. Daher kann man B_4C nicht allein zum Fügen verwenden, wie es sonst bei höheren Temperaturen (>1900°C) beim Sintern der Fall ist.

b) Bei einer Kombination von B_4C- mit Si-Schichten muß eine Fügetemperatur von 1410°C (Schmelzpunkt von Si) überschritten werden, damit eine Schmelzphasenreaktion der Schichten miteinander und mit dem Grundwerkstoff zustandekommt.

c) Beim Fügen mit Si- und B_4C-Schichten muß auf dem SiC-Grundwerkstoff, zuerst die Si- und dann die B_4C-Schicht aufgesputtert werden. Diese Erkenntnis wird durch die hohe Festigkeit der Fügeversuche belegt (Tabelle 4.1), bei denen eine solche Schichtanordnung vorlag. Als Erklärung dafür kann folgender Fügemechanismus angenommen werden:
Wie im Kapitel 2.4.1 erwähnt wurde, bildet SiC ein Eutektikum mit Si bei 1402°C (Bild 2.7). Vermutlich findet zunächst bei dieser Temperatur eine Reaktion zwischen Si und dem α-SiC-Grundwerkstoff statt mit einer geringen Auflösung von SiC. Die Si-Schmelze benetzt das SiC bekanntlich sehr gut. Ein Benetzungswinkel von 38° für α-SiC und 41.5° für β-SiC wurde von Nikolopoulos et al. /163/ gemessen. Es erfolgt unmittelbar eine Reaktion zwischen der Si-Schmelze (1410°C) und der B_4C-Schicht, die zur Bildung von β-SiC, $B_{12}(CSiB)_3$ und der amorphen Glasphase als Reaktionsprodukte führt. An der von der Si-Schicht davor angegriffenen α-SiC-Oberfläche entstehen sekundär gebildetes β-SiC und $B_{12}(CSiB)_3$ /164/. Das so erzeugte Gefüge an der Fügenaht führt zu einer starken Bindung der Werkstücke.

4.3 Experimente mit Silicium- und Kohlenstoff-Sputterschichten

4.3.1 Optimierung der Fügeparameter

Bei der Herstellung von SiSiC wird eine geformte vorgepreßte Pulvermischung (Grünkörper) aus α-SiC und Kohlenstoff mit Silicium infiltriert. Da laut Phasendiagramm (Bild 2.1) zwischen Si und C als einzige Verbindung das Siliciumcarbid existiert, reagiert das Silicium mit dem freien Kohlenstoff und bildet β-SiC. Dieses neugebildete β-SiC (sekundäres Siliciumcarbid) verbindet miteinander die α-SiC-Körner des Grünkörpers (primäres SiC), wobei die übriggebliebenen Poren mit freiem Silicium gefüllt werden. Somit wird ein dichter keramischer Körper mit sehr guten Eigenschaften gebildet (Kapitel 2.4.1).

Entsprechend der Herstellung von SiSiC, wobei β-SiC aus Si und C entsteht und die α-SiC-Werkstücke miteinander verbindet, wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht, ganze α-SiC-Werkstücke auf diese Art und Weise miteinander zu verbinden. Hierzu wurden Si- und C-Schichten auf α-SiC-Körper aufgesputtert und anschließend heißpreßt.

Um eine dicke, Rauheiten überbrückende Fügezone zu erzeugen, wurden mehrere Si- und C-Schichten abwechselnd aufeinander gesputtert. Die genaue Dichte der Schichten war unbekannt. Um das für die Bildung von SiC notwendige Molverhältnis Si:C = 1:1 zu erhalten, mußte experimentell das entsprechende Schichtdickenverhältnis Si:C bestimmt werden. Bei den ersten Versuchen wurde zunächst von den Dichten der Targets ausgegangen (Dichte von Silicium = 2.34 g/cm^3, Dichte von Pyrokohlenstoff = ca. 2.0 g/cm^3), obwohl die Dichte der Sputterschichten bekanntlich niedriger liegt. Durch Abschätzung* wurde zunächst ein Schichtdickenverhältnis Si:C = 2:1 festgelegt.

---

* Die Masse einer Schicht ist gegeben durch m = Fläche x Höhe x Dichte. Für die benötigten Molmassen (M) gilt mit M_{Si} = 28 g und M_C = 12 g:

$$M_{Si} = F \cdot h_{Si} \cdot d_{Si} \qquad (1)$$

$$M_C = F \cdot h_C \cdot d_C \qquad (2)$$

wobei

F: die beschichtete Fläche, die bei beiden Schichten gleich ist,

h: die Schichtdicke in µm und

d: die Schichtdichte in g/cm^3 ist.

Aus (1) und (2) und mit den obengenannten Werten für M_{Si}, M_C, d_{Si}, d_C folgt:

$$\frac{h_{Si}}{h_C} = \frac{M_{Si} \cdot d_C}{M_C \cdot d_{Si}} = 2$$

Wegen der Ungenauigkeit in der Schichtdichte und wegen Si-Verlustes bei hohen Temperaturen sollte das genaue Schichtdickenverhältnis experimentell ermittelt werden. Aufgrund der keramographischen Untersuchung der Fügezone wurde je nach Überschuß an Silicium oder Kohlenstoff in der Fügenaht das Schichtdickenverhältnis Si:C entsprechend variiert, um das benötigte Atomverhältnis Si:C = 1:1 zu erhalten.

Die Substratplättchen aus dem α-SiC-Grundwerkstoff mit den Dimensionen 25x15x3 mm wurden mit Si- und C-Schichten in dem Schichtdickenverhältnis Si:C = 2 beschichtet. Die Schichtdicken betrugen 3.0 µm für jede Si-Schicht und 1.5 µm für jede C-Schicht. Es wurde sowohl einfach beschichtet, d.h. eine Schicht C und eine Schicht Si als auch dreifach Schichten aufgebracht, d.h. drei Schichten C und drei Schichten Si abwechselnd aufeinander. Die mehrfache Beschichtung wurde durchgeführt, um den Einfluß der Fügenahtdicke auf die Festigkeit der Verbindung zu untersuchen.

Je zwei Substrate wurden mit den beschichteten Seiten und bei der jeweiligen Fügetemperatur 1370°, 1450° und 1650° C heißgepreßt (Tab. 4.2). Nach dem Heißpressen wurden aus den Proben Schliffe präpariert und die Fügezone keramographisch untersucht.

Tabelle 4.2: Dicke und Reihenfolge der auf dem SiC-Grundwerkstoff gesputterten Schichten und Heißpreßbedingungen.

Sputterschichten	Kohlenstoff, Silicium
Schichtdicke / µm	C = 1.5, Si = 3
Reihenfolge der Schichten:	SiC-Substrat, C, Si, C, Si, C, Si
Fügetemperaturen / °C	1370, 1450 und 1650
Preßdruck / MPa	30
Zeit / h	0.5

Die Untersuchung der Proben führte zu folgenden Ergebnissen:
Bei der Temperatur 1370° C kam es zu keiner keramographisch feststellbaren Wechselwirkung zwischen Si-und C-Schichten. Bild 4.7 zeigt die aufeinander liegenden und miteinander nicht reagierten Si- und C-Schichten nach dem 1370°C-Heißpreßversuch.

Vom Heißpreßversuch bei 1450°C wurde folgendes erwartet: beim Si-Schmelzpunkt (1410°C) sollten die Si-Schichten eine Schmelzphasenreaktion mit den C-Schichten eingehen und zur Neubildung von SiC führen. Dadurch sollten die zu fügenden α-SiC-Substratplättchen miteinander verbunden werden. Der keramographische Schliff der heißgepreßten Probe zeigte unveränderte und mit dem Si nicht reagierte C-Schichten. Die Dicke der Si-Schichten nahm etwa auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Dicke ab.

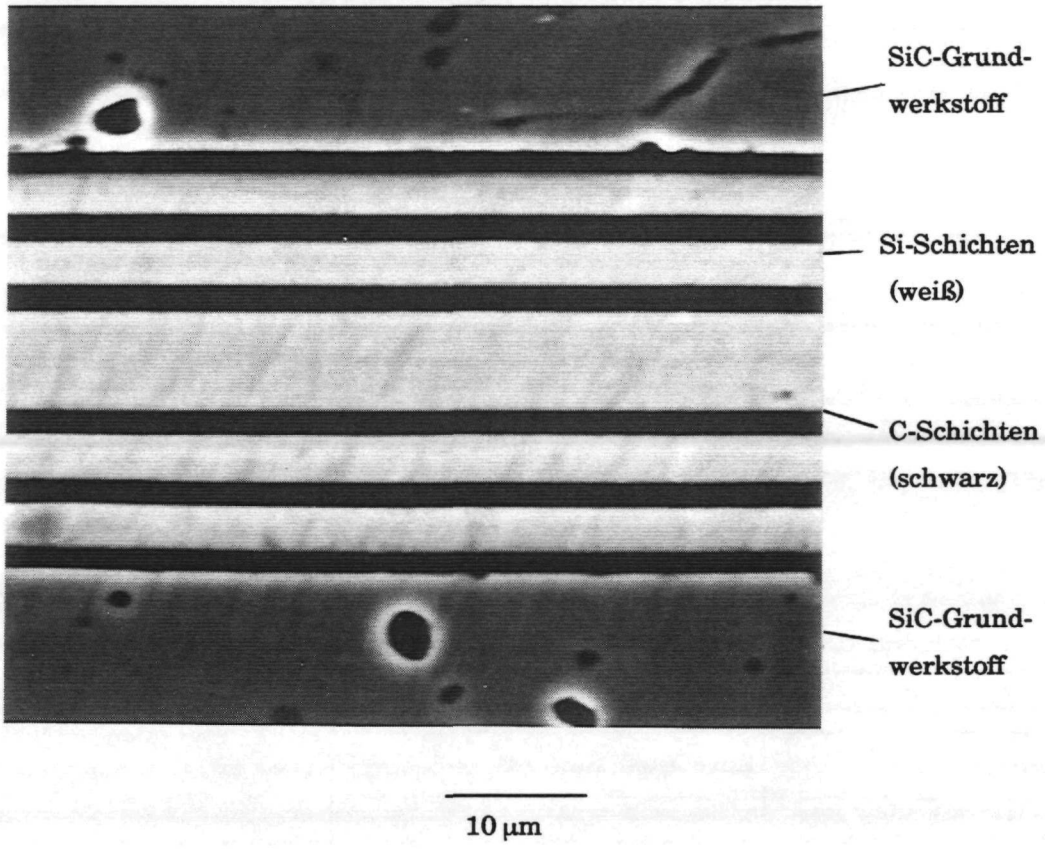


Bild 4.7: Mikrosondeaufnahme (Absorberbild-invertiert) der heißgepreßten, aber nicht miteinander reagierten Si- und C-Sputterschichten (T = 1370 °C, P = 30 MPa, t = 0.5 h).

Innerhalb der Si-Schichten ist ebenfalls zu beobachten, daß eine mehr oder weniger homogene dunkle Matrix entstanden ist, die kleine weiße Kügelchen beinhaltete (Bild 4.8). Der Durchmesser der Kügelchen variierte von weniger als 1 µm bis zu einigen µm. Dasselbe wurde auch bei der bei 1650° C heißgepreßten Probe festgestellt mit dem Unterschied, daß die weißen Kügelchen im allgemeinen etwas größer waren. Eine EDAX-Analyse an den weißen Kügelchen im Rasterelektronenmikroskop ergab hauptsächlich Silicium, während in der Matrix neben Silicium auch eine erhöhte Menge an Sauerstoff festzustellen war.

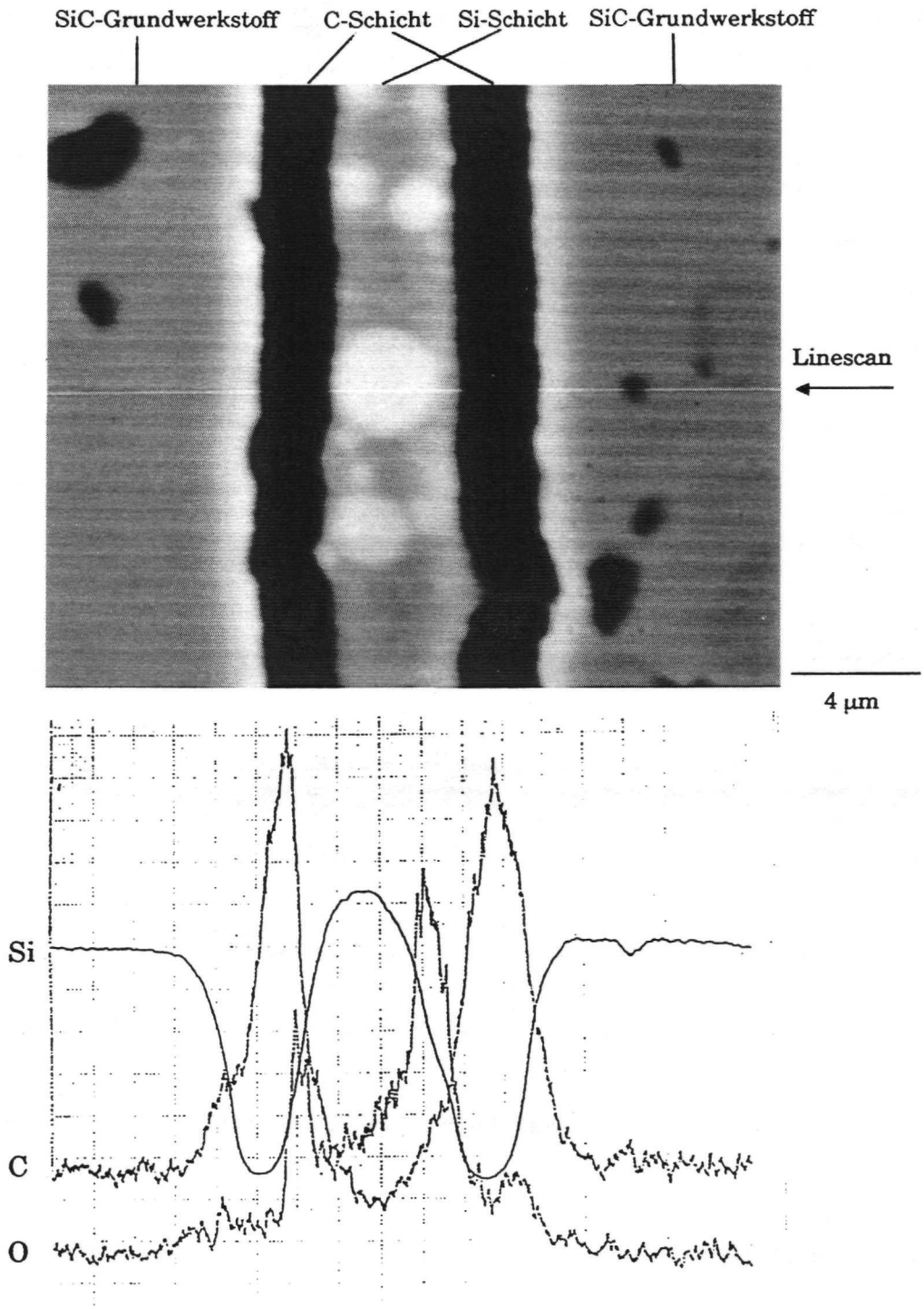


Bild 4.8: Mikrosondeaufnahme (Absorberbild-invertiert).

Oben: heißgepreßte C- und Si-Schichten zwischen SiC-Grundwerkstoff. Unten: Linescan für die Elemente C, Si und O. (Heißpreßbedingungen: T=1450° C, P=30 MPa, t=0.5 h).

Durch quantitative Mikroanalyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden die weißen Kügelchen als freies Silicium identifiziert (98 Gew.-% Si). Der Sauerstoffgehalt der Matrix entspricht der Zusammensetzung von SiO_2. Es wurden in

der Matrix 56 Gew.-% O und 44 Gew.-% Si (Standard SiO_2: 53.3 Gew.% O und 46.7 Gew.-% Si) bestimmt. Bild 4.8 zeigt die heißgepreßte Si-Schicht mit den Si-Kugeln und die SiO_2-Matrix, sowie ein Linescan der Elemente Si und O.

Nur vereinzelt wurde in der Fügezone SiC in Form von Einschlüssen gebildet, deren Länge einige µm betrug. Durch diese kam eine Verbindung der zu fügenden Flächen - zumindestens punktuell - zustande (Bild 4.9).

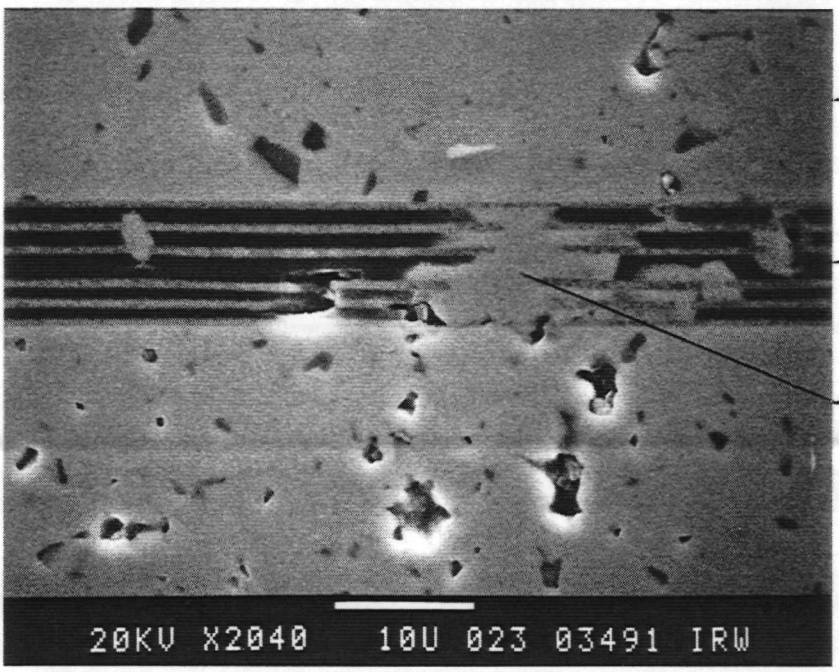


Bild 4.9: Stellenweise Bildung von SiC in den heißgepreßten Schichten.
Fügebedingungen: T = 1450°C, t = 30 Min., P = 30 MPa.

Das Experimentergebnis entsprach zwar wegen des zu hohen Sauerstoffgehaltes der Si-Schicht nicht der Zielsetzung, hat jedoch bewiesen, daß es möglich ist, unter definierten Bedingungen (z.B. bei Abwesenheit von Sauerstoff) aus Si- und C-Schichten Siliciumcarbid in der Fügezone zu erzeugen.

Zur Klärung der Herkunft des Sauerstoffs wurde auf einem β-SiC-Substrat erneut eine einzige Si-Sputterschicht (Schichtdicke 5 µm) aufgesputtert und unmittelbar nach der Beschichtung sowohl mittels Röntgendiffraktometrie als auch in der Mikrosonde auf den Sauerstoffgehalt hin untersucht.

Bei der Röntgendiffraktometrie konnten nur die Reflexe des β-SiC-Substrats nachgewiesen werden. Die Vermutung, daß diese Schichten röntgenamorph sind, wurde dadurch bestätigt. Bei der Untersuchung mit der Elektronenstrahl-

Mikrosonde der Oberfläche dieser Proben wurde ein Sauerstoffgehalt von 10.5 Gew.% gemessen. Bei einer weiteren Messung, nach 14-tägiger Lagerung der Proben an Luft, hat sich die Sauerstoffkonzentration geringfügig um ca. 1.5 Gew.-% erhöht. Dieser Gehalt ändert sich nicht signifikant bei Variation der Beschleunigungsspannung der Elektronen und somit der Variation der Eindringtiefe in die Schicht. Dieses bedeutet, daß diese O_2-Kontamination kein Oberflächenabsorptionseffekt ist.

Offensichtlich wird ein hoher Sauerstoffgehalt in der amorphen Si-Sputterschicht während des Sputterprozesses eingebaut. Dieser reagiert beim Heißpressen mit einem Teil des Siliciums zu SiO_2. Das überschüssige Silicium wird beim Schmelzpunkt bei 1410° C als kugelförmige Einschlüsse (wegen der schlechten Benetzung von SiO_2 durch Si) in der SiO_2-Matrix eingebettet. Durch die umschließende SiO_2-Matrix wird ein Kontakt und somit eine Reaktion zwischen Si und C - abgesehen von wenigen kleinen Regionen - verhindert.

Um den Sauerstoff aus den Si-Schichten zu entfernen bzw. den Sauerstoffgehalt der Schichten soweit zu minimieren, daß es zu einer ausreichenden Bildung von SiC kommt, wurden die Schichten nach der Beschichtung unter Vakuum geglüht. Die Glühungen erfolgten in einem Vacuum von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Pa bei einer Temperatur von 1200°C und einer Zeit von 1 h. Das SiO_2 wird dissoziiert /10/ nach der Reaktion:

$$SiO_2 + Si \longrightarrow 2SiO.$$

Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde an den so behandelten Proben haben einen Sauerstoffgehalt von 2.4 Gew.-% ergeben. Der Sauerstoffgehalt in der Si-Schicht konnte auf diese Weise von 10.5 auf 2.4 Gew.-% vermindert werden. Die Si-Schicht wurde durch die SiO_2-Verdampfung während der Glühung porös, wie auf dem Bild 4.10b zu erkennen ist.

Nach der Glühung wurden die Proben zum Heißpressen im Ofen positioniert. Der Ofen wurde bis auf ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-1}$ Pa evakuiert und anschließend mit Ar-4%H_2 geflutet bis auf einen Druck von $4 \cdot 10^4$ Pa. Das Heißpressen der Proben erfolgte bei T=1650°C, P=30 MPa und t=30 Min.

Bei der anschließenden keramographischen Untersuchung dieser Proben wurde ein Überschuß an Kohlenstoff in der Fügezone in Form von C-Einschlüssen beobachtet. Da kein Überschuß an Si festzustellen war, deutet dies darauf hin,

daß das vorhandene Si nicht ausreichte, um eine vollständige Silicierung der C-Schicht zu bewirken. Offensichtlich wurde durch die Entfernung von Sauerstoff als SiO so viel Si verdampft - wie auch die Porosität der geglühten Si-Schichten im Bild 4.10b deutlich macht -, daß das ursprüngliche Schichtdickenverhältnis Si:C = 2:1 dem Molverhältnis Si:C = 1:1 nicht mehr entsprach.

a)

b)

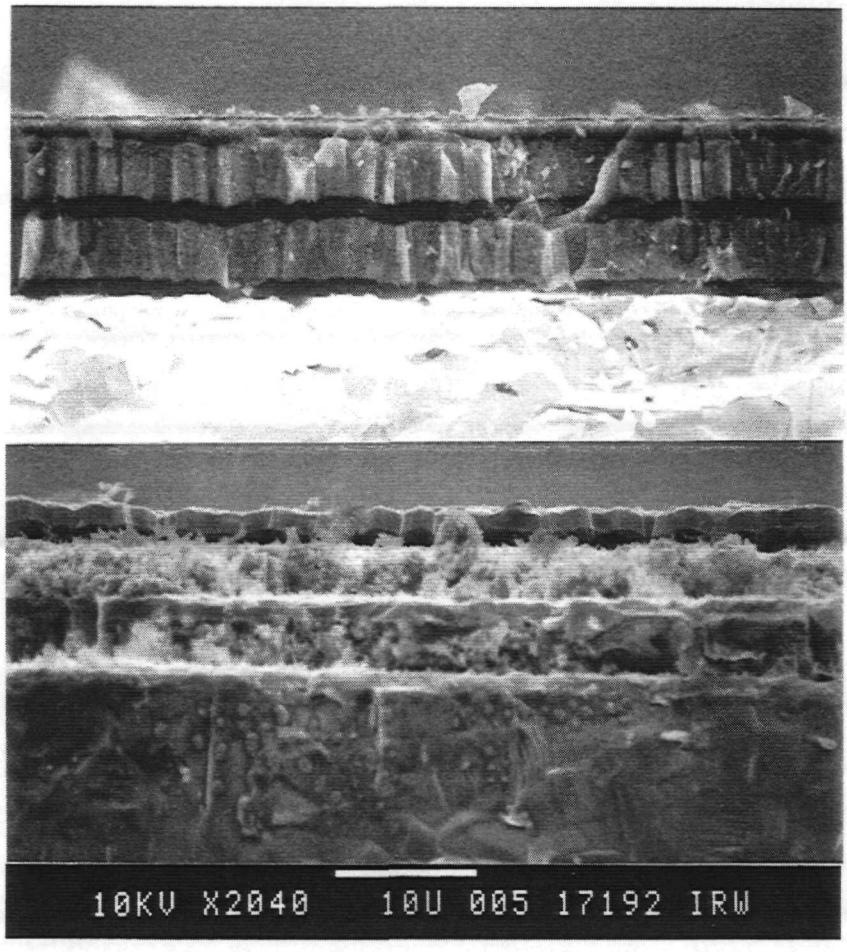


Bild 4.10: Bruchflächen von Silicium- und Kohlenstoff-Schichten.
a) vor der Glühung, b) nach der Glühung (porös).

Daraufhin wurden neue Schichten mit einem Schichtdickenverhältnis Si:C=3:1 hergestellt. Es wurden drei C-Schichten (je 1 μm Schichtdicke) und drei Si-Schichten (je 3 μm) abwechselnd aufeinander gesputtert. Als erste Schicht auf dem α-SiC-Substratplättchen wurde die C-Schicht aufgebracht, um beim Fügeprozeß die dünne SiO_2 - Oberflächenschicht des SiC zu reduzieren.

Nach der Glühbehandlung zur Entfernung des Sauerstoffs aus den Schichten wurden die Proben aufeinander gelegt und bei 1450 bzw. 1650°C heißgepreßt.

Die anschließende keramographische Untersuchung der Schliffe zeigte eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffs zu Siliciumcarbid. Gelegentlich waren sehr kleine Resteinschlüsse von Silicium - mit einem Durchmesser von ca. 1-2 µm - in der Fügenaht zu beobachten. Bild 4.11 zeigt eine mit Murakami-Lösung (3 g KOH+30 g $K_3[Fe(CN_6]$ in 60 ml H_2O) angeätzte Fügenaht, wobei das Zusammenwachsen der Körner der zwei gefügten SiC-Teile zu sehen ist.

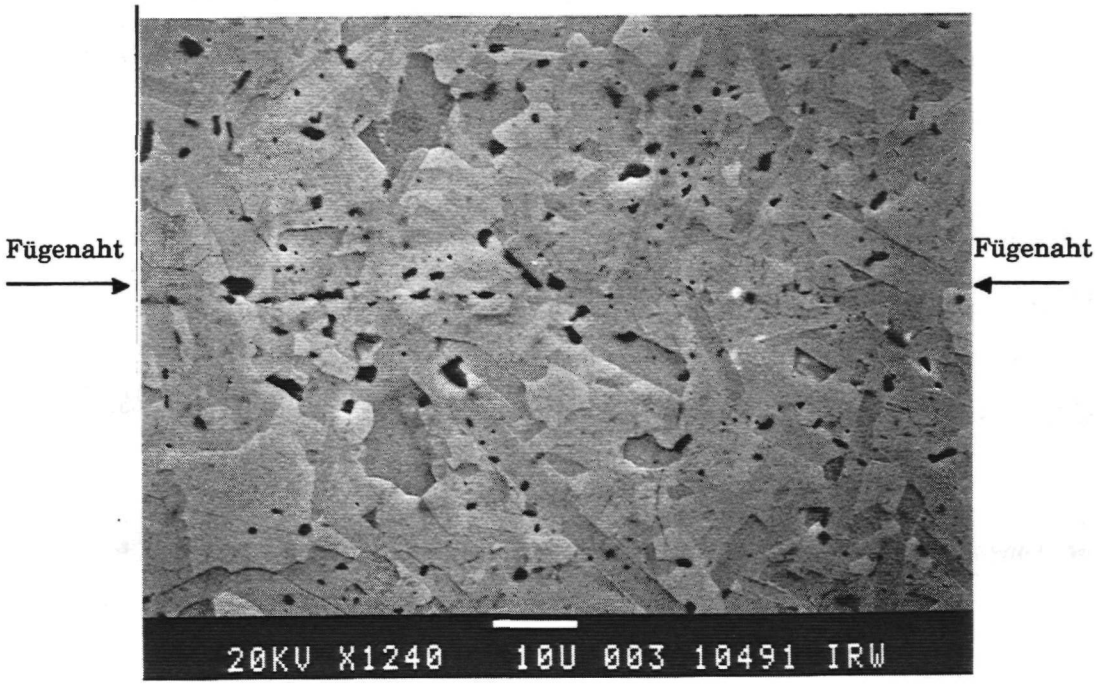


Bild 4.11: Fügenaht aus Si- und C-Sputterschichten, angeätzt mit Murakami-Lösung, um das Zusammenwachsen der Körner sichtbar zu machen.
Fügebedingungen: T = 1650°C, P = 30 MPa und t = 0.5 h.

4.3.2 Fügeversuche und Ergebnisse

Mit Hilfe der im Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen optimierten Schichtdicken, Schichtdickenverhältnis und Schichtanordnung wurden Fügeversuche mit Si- und C-Schichten durchgeführt. SiC wurden in der Sputteranlage beidseitig beschichtet. Diese wurden im Vakuum-Glühofen geglüht, um den Sauerstoff der Si-Schichten weitgehend zu entfernen. Anschließend wurden die SiC-Plättchen zwischen die zu verbindenden SiC-Körper gelegt und gefügt (Kapitel 3.3.1). In Tabelle 4.3 sind die Schichten, Schichtdicken und Schichtanordnung sowie die Fügebedingungen zusammengefaßt. Bei der Fügetemperatur T = 1650°C wurden insgesamt drei Fügeversuche unter gleichen Fügebedingungen durchgeführt.

Aus den gefügten Proben wurden Biegestäbchen hergestellt und die Festigkeit des Verbundes im 4-Punkt-Biegeversuch ermittelt. Die Raumtemperaturfestigkeit des Fügeversuches bei T = 1450°C ist im Bild 4.12 dargestellt. Für die Ermittlung der Festigkeit der Versuche bei T = 1650°C wurden zwei davon bei Raumtemperatur (20°C) und einer bei Hochtemperatur (T = 1370°C) getestet. Die Festigkeitsergebnisse bei Raumtemperatur sind im Bild 4.13 und die bei Hochtemperatur im Bild 4.14. in Weibull-Diagrammen dargestellt.

Tabelle 4.3: Sputterschichten, sowie Glüh- und Fügebedingungen der mit Si- und C-Schichten gefügten Siliciumcarbid Proben.

Schichtdickenverhältnis Si:C	3:1
Schichtdicken	Si: je 3 µm, C = je 1 µm
Schichtreihenfolge auf dem SiC	C, Si, C, Si, C, Si
Glühung zur Entfernung des O	T = 1200° C, t = 1 h, Vakuum = $5 \cdot 10^{-3}$ Pa
Fügebedingungen A (1 Versuch)	T = 1450°C, P = 30 MPa, t = 0.5 h
Fügebedingungen B (3 Versuche)	T = 1650°C, P = 30 MPa, t = 0.5 h

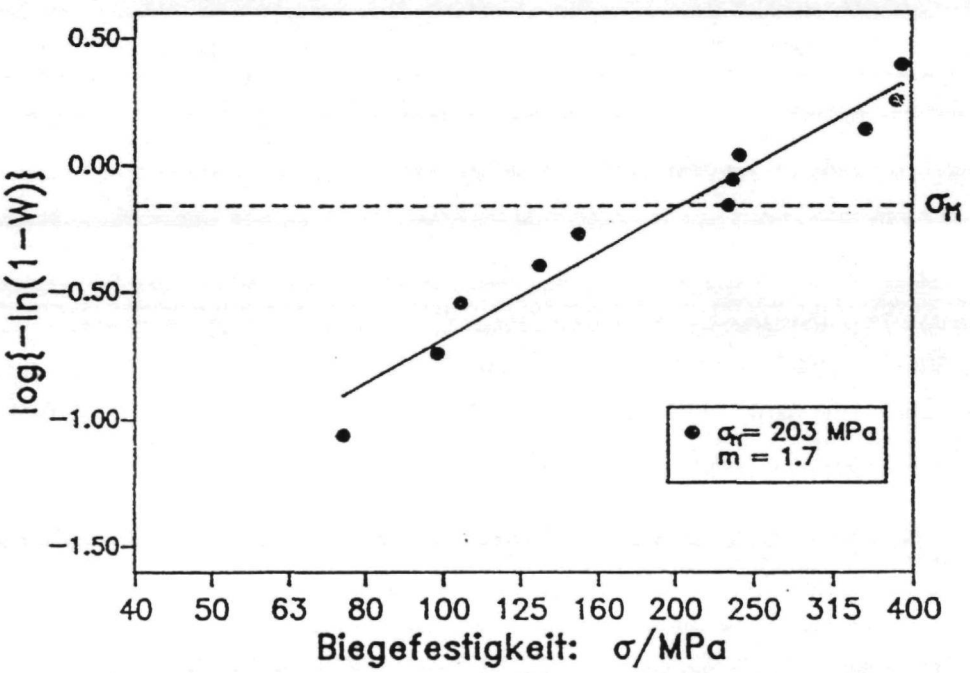


Bild 4.12: Raumtemperaturfestigkeit von Biegebruchstäbchen aus der mittels Si- und C-Sputterschichten gefügten Proben. Fügebedingungen: T = 1450° C, P = 30 MPa, t = 0.5 h.

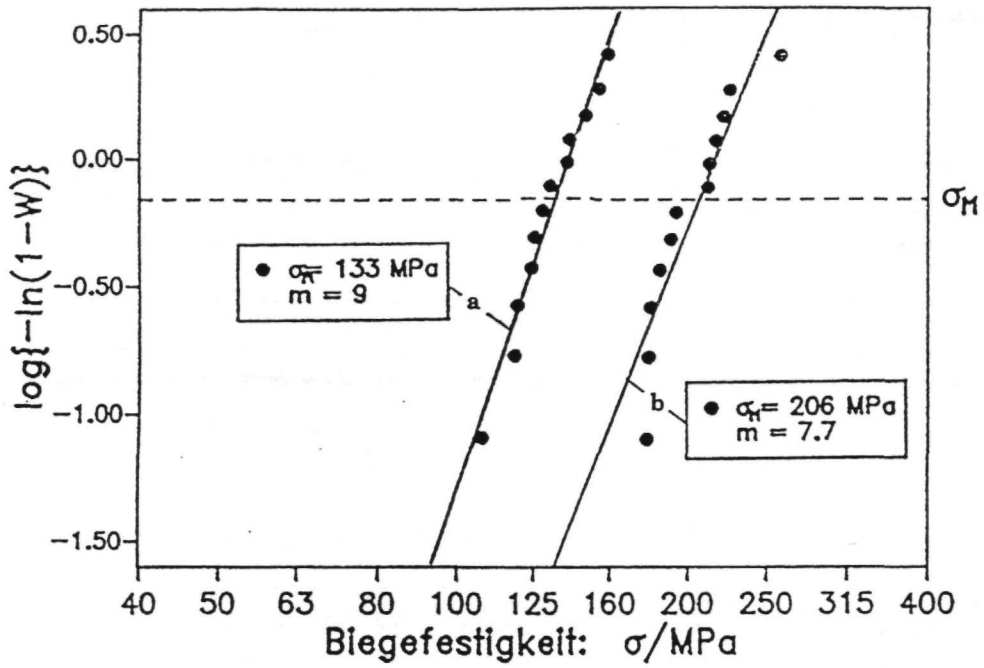


Bild 4.13: Raumtemperaturfestigkeit zweier bei 1650° C gefügter Probenserien mittels Si- und C-Sputterschichten: a) Charge A, b) Charge B.
Fügebedingungen der beiden Proben: T = 1650° C, P = 30 MPa, t = 0.5 h.

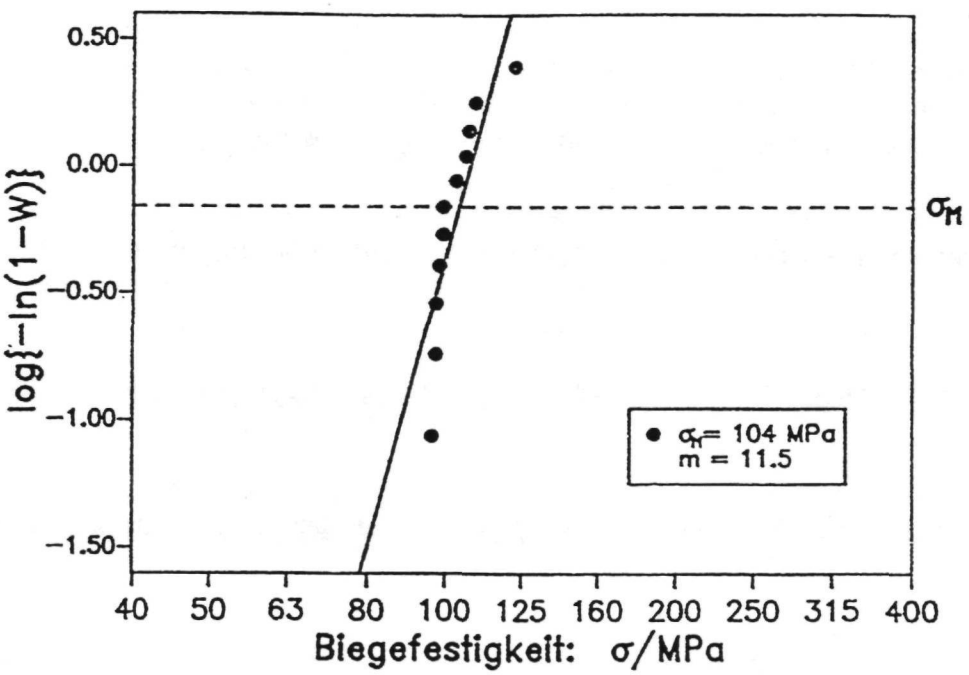


Bild 4.14: Hochtemperaturfestigkeit (Testtemperatur=1370° C) einer bei 1650°C mittels Si- und C-Sputterschichten gefügten Probe. (Fügebedingungen: T = 1650° C, P = 30 MPa, t = 0.5 h)

4.3.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Raumtemperaturfestigkeit sowohl der bei 1450° C (Bild 4.12) als auch der bei 1650° C gefügten Proben (wenn man den Fügeversuch vom Bild 4.13b für den Vergleich in Betracht zieht) liegen über 200 MPa. Damit kann mit Vorbehalt (wegen der begrenzten Versuchszahl) gesagt werden, daß eine Erhöhung der Fügetemperatur über 1450° C nicht unbedingt eine Erhöhung der Festigkeit des Verbundes mit sich bringt. Offensichtlich ist - wie alle Vorversuche bei 1370° C gezeigt haben - die Schmelztemperatur des Siliciums (1410° C) für das Fügen von entscheidender Bedeutung und muß beim Fügeprozeß überschritten werden, damit es überhaupt zu einer Verbindung zwischen den Fügepartnern kommen kann.

Die Ergebnisse der Raumtemperaturfestigkeit der beiden Fügeversuche bei 1650°C (Bild 4.13 a und b) unterscheiden sich erheblich. Hier handelt es sich um zwei unterschiedliche Chargen, die unter gleichen Bedingungen geglüht und gefügt wurden. Wahrscheinlich ist die Glühung der einen Charge nicht optimal gelaufen, so daß der Sauerstoffgehalt immer noch zu hoch war. Diese Vermutung wird durch die erhöhte Porosität in der Fügenaht bestätigt (Bild 4.15), die wahrscheinlich von in der Fügenaht gebildeten SiO verursacht wird.

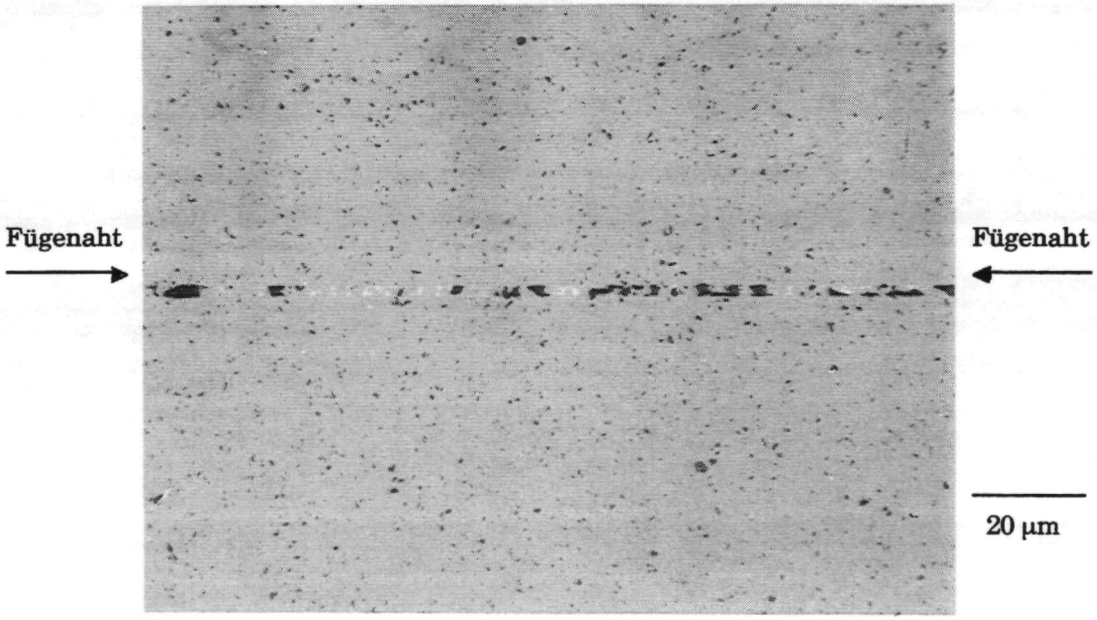


Bild 4.15: Porosität in der Fügezone einiger Proben.

Auch die Existenz von Si-Resten in der Fügenaht (Bild 4.15) ist ein Indiz dafür, daß die Entfernung des Sauerstoffs bei dieser Probe nicht ordnungsgemäß

gelaufen ist. Die Beschichtungen waren optimiert (Kapitel 4.3.1) und so ausgelegt, daß ein Beschichtungsverhältnis Si:C=3:1 eingestellt war. Hiermit war ein Si-Verlust durch Bildung und Abdampfung von SiO mitberücksichtigt. Wenn Überschuß an Si in der Fügenaht zu finden ist, heißt es, daß der Sauerstoff erwartungsgemäß durch Bildung von SiO nicht vollständig entfernt wurde.

Aus apparativen Gründen war das Fügen in einem Vakuum besser als 10^{-2} Pa nicht möglich. Daher mußte der ganze Prozeß in zwei Schritten durchgeführt werden. Zunächst wurden die beschichteten Proben geglüht, um den Sauerstoffgehalt der Si-Schichten zu reduzieren, und dann erfolgte in der Heißpresse das eigentliche Fügen. Dieses war ein Schwachpunkt für das Fügen und eine Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Nach dem Herausschleusen der Proben aus dem Hochvakuum-Glühofen in die Atmosphäre, kann in den durch die Entfernung des Sauerstoffs porös gewordenen Si-Schichten (Bild 4.10b), teilweise wieder Sauerstoff an der Porenoberfläche eingebaut werden.

Die bei 1450°C gefügten Proben mit einer mittleren Raumtemperaturfestigkeit von 203 MPa (Bild 4.12) weisen einen sehr niedrigen Weibull-Modul auf von 1.7. Niedriger Weibull-Modul bedeutet eine sehr große Standardabweichung der gemessenen Festigkeitswerte. Bei der Herstellung der Biegestäbchen wurde die Lage der Biegestäbchen auf der Fügefläche markiert, so daß eine Korrelation zwischen der Festigkeit des jeweiligen Biegestäbchens und seiner Lage auf der Fügefläche hergestellt werden konnte. Aus dem Bild 4.16a wird ersichtlich, daß auf der Fügefläche eine ungleichmäßige Festigkeitsverteilung vorliegt, die von der Ecke unten links nach oben rechts abnimmt. Die Ursache hierfür ist eine asymmetrische Pressung der Fügefläche während des Fügeprozesses. Um diesen Einfluß zu vermeiden oder zu minimieren, wurde bei allen nachfolgenden Versuchen eine halbkugelige Unterlage aus Graphit für die Fügeproben verwendet. Wie die Zuordnung der Festigkeiten auf der Fügefläche (Bild 4.16b) zeigt, konnte durch diese Vorrichtung eine asymmetrische Pressung der Fügeproben vermieden werden.

Eine geringfügig niedrigere Festigkeit der Biegestäbchen am Rande der Fügefläche weist auf einen eventuellen Einfluß der Versuchsatmosphäre beim Fügeversuch hin. Verunreinigungen der Schutzatmosphäre und Materialabdampfung auf der Oberfläche der Probe könnten zu diesem negativen Einfluß geführt haben.

233	236	74	X
381	241	133	98
387	348	149	105

a)

185	204	189	171
192	234	218	212
159	163	174	181

b)

Bild 4.16: Draufsicht auf die Fügefläche (vgl. Bild 3.9). Zuordnung der Festigkeit der Biegestäbchen und deren Lage auf der Fügefläche. a) Ohne halbkugelige graphitische Unterlage. Ungleichmäßige Verteilung der Festigkeit auf der Fügefläche wegen einseitiger Pressung. Der Biegestift der mit X bezeichneten Position entspricht (Ecke oben rechts), ist bei der Herstellung der Biegestäbchen gebrochen.
b) Gleichmäßige Verteilung der Festigkeit bei Verwendung einer halbkugeligen Unterlage während des Fügeprozesses.

Die mittleren Raumtemperaturfestigkeiten der zwei von den drei bei 1650°C gefügten Chargen - 206 und 133 MPa (Bild 4.13) - weichen sehr voneinander ab. Die Hochtemperaturfestigkeit (Testtemperatur 1370°C) der dritten Charge (Bild 4.14) fällt ebenfalls unterschiedlich aus und ist geringer als die Raumtemperaturfestigkeiten. Sie ist im Vergleich zur Raumtemperaturfestigkeit der Charge A (Bild 13a) etwa um die Hälfte und im Vergleich zu der Festigkeit der Charge B etwa um 1/5 reduziert. Mit 11.5 ist der Weibull-Modul im Hochtemperaturtest auffallend höher als die beiden im Raumtemperaturtest von 7.7 und 9.

Die Abweichung der Festigkeiten von einander kann folgende Ursachen haben:
Der beim Sputterprozeß in den Si-Schichten eingebaute Sauerstoff kann durch Glühung der Schichten nicht vollständig entfernt werden. Es bleibt ein Sauerstoffrest von ca. 2-3 Gew.-% (Kapitel 4.3.1) oder sogar mehr, wenn die Glühung nicht ordnungsgemäß abläuft. Dieser bildet eine erhöhte Glasphasenmenge in der Fügenaht, was zu einer Verminderung der Festigkeit bei hohen Temperaturen führt oder es entsteht gasförmiges SiO, welches Poren in der Fügenaht erzeugt (Bild 4.15).

Für einen besseren Vergleich der Fügenahtfestigkeit bei Raum- und bei Hochtemperatur sind Fügeversuche mit größeren Fügeflächen notwendig, damit eine genügende Anzahl von Biegestäbchen aus derselben Fügeprobe hergestellt werden kann. Bei zufälliger Entnahme der Proben kann dann die Hälfte der

Biegestäbchen bei Raumtemperatur und die andere Hälfte bei hohen Temperaturen getestet werden.

Die fraktographische Untersuchung der Bruchflächen hat ergeben, daß bis auf zwei Ausnahmen (Festigkeit dieser Proben: 381 und 348 MPa) der Bruch bei allen übrigen Proben an der Fügenaht erfolgte. Bei zwei Proben, die eine Festigkeit von 381 und 348 MPa hatten, ist der Bruch im Material, d.h. außerhalb der Fügezone initiiert worden und dort auch verlaufen.

4.4 Alternativen zur Si-Sputterschicht

Die Mikrosondemessungen des in den Si-Sputterschichten enthaltenen Sauerstoffs vor und nach der Glühung (Kap. 4.3.1) haben gezeigt, daß die Sauerstoffmenge durch Glühung zwar reduziert, jedoch nicht vollständig entfernt werden kann. Hinzu kommt, daß die Entfernung des Sauerstoffs durch Glühung der Schichten nicht sehr gut reproduzierbar ist, was einen negativen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Festigkeitswerte haben kann. Daher wurden Alternativen zu den Si-Sputterschichten gesucht.

4.4.1 Si-Folie und C-Sputterschicht

Es wurde versucht, die Si-Schicht durch eine Einkristall-Si-Folie von 250 µm Dicke zu ersetzen. Zwischen zwei α-SiC-Plättchen, die mit einer 3 µm Kohlenstoff-Schicht gesputtert wurden, wurde eine Si-Folie gelegt. Der gesamte Aufbau wurde unter Ar+4%H_2 Atmosphäre bei T=1650°C, P=30 MPa und t=0.5 heißgepreßt. Es wurde eine relativ hohe Temperatur gewählt, um das flüssige überschüssige Si aus der Fügenaht nach Möglichkeit vollständig herauszupressen.

Bei der anschließenden keramographishen Untersuchung wurde folgendes beobachtet:

a) Die Si-Folie war geschmolzen und durch die Preßkraft aus der Fügezone herausgetrieben. Die zu fügenden SiC-Teile waren gut miteinander verbunden.

b) Es hat eine Reaktion zwischen Si-Folie und C-Schicht zur Neubildung von SiC stattgefunden. Dabei wurde beobachtet, daß die C-Schicht nur bis zu einer Tiefe von ca. 1.5 μm zu SiC umgesetzt wurde. Dann kam die Reaktion zum Stillstand, obwohl weiteres freies Si und C vorhanden waren. Die neugebildete SiC-Schicht hat als Diffusionssperre gewirkt, die die weitere Reaktion zwischen Si und C verhindert hat, so daß Si- und C-Reste übriggeblieben sind (Bild 4.17). Die Kohlenstoffschichtdicke, die vollständig zu SiC umgesetzt werden kann, beträgt ca. 1-1.5 μm.

c) Eine Reihe länglicher Poren wurde in der Fügenaht beobachtet. Um die Herkunft dieser Poren zu ergründen, wurden Versuche unternommen, wobei die Temperatur zwischen 1430°-1650°C und die Zeit zwischen 2-30 Minuten variiert wurde, um den Ablauf des Prozesses besser verstehen zu können. Die Bilder der Querschliffe einiger dieser Proben sind im Bild 4.18 zusammengestellt.

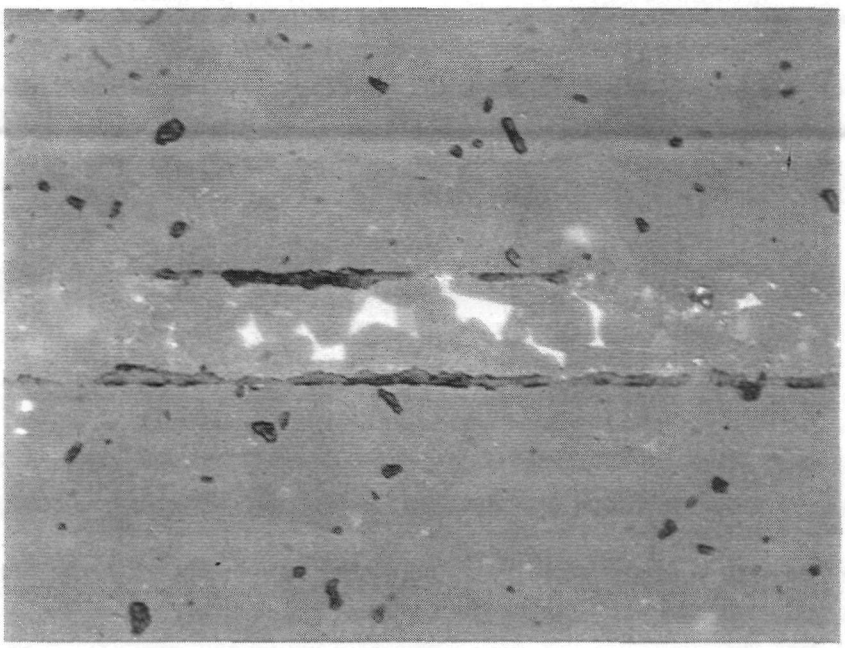


Bild 4.17: Fügezone von gefügtem SiC mittels C-Sputterschichten und Si-Folie. Es sind noch Kohlenstoffreste (dunkle Streifen) und Si-Reste (weiße Einschlüsse) erkennbar.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich folgende Schlußfolgerung:
Während des Aufheizens und beim Erreichen des Si-Schmelzpunktes bilden sich Poren an der Grenzfläche C-Schicht/Si-Folie, vermutlich durch Gaseinschlüsse aus dem Schutzgas. Diese werden beim Herausfließen des Si aus der Fügenaht teilweise mitgenommen und herausgepreßt. Jedoch bleiben einige Poren bis zum

Ende des Fügeprozesses in der Fügezone und werden im Endstadium zusammengedrückt (Bild 4.18).

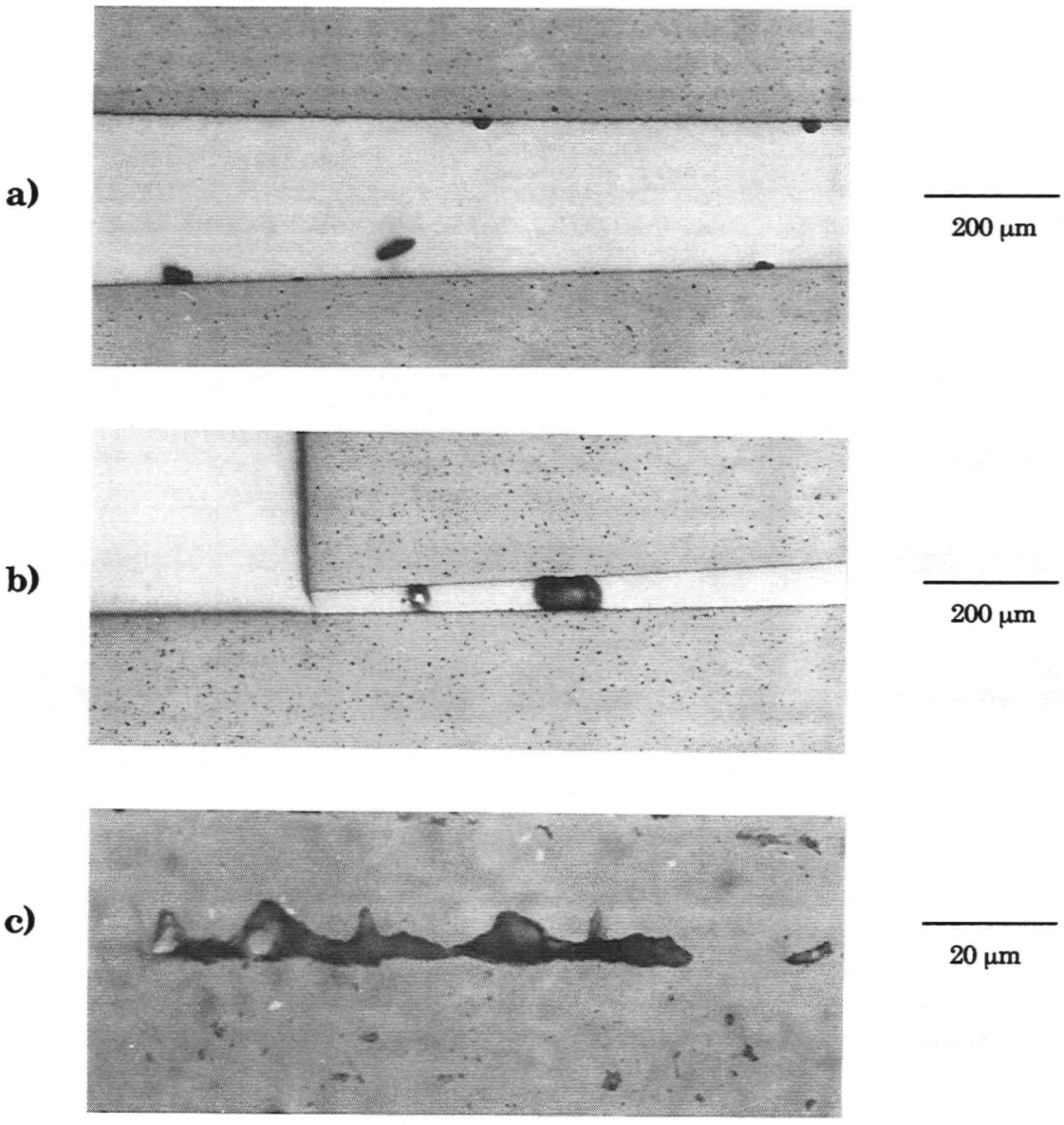


Bild 4.18: Bildung und Entwicklung von Poren bei den Fügeexperimenten mittels C-Sputterschichten und Si-Folie. Die verschiedenen Stadien der Porenbildung wurden durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen festgehalten:
a) T = 1410-1430°C, P = 3 MPa, t ≈ 3 Minuten über den Si-Schmelzpunkt (1410°C)
b) T = 1430°C, P = 3 MPa, t = 5 Min. Haltezeit bei der Versuchstemperatur.
c) T = 1650°C, P = 30MPa, t = 0.5 h.

Offensichtlich ist das Schutzgas verantwortlich für die Bildung dieser Poren. Die Durchführung des Fügeprozesses im mittleren Vakuumbereich könnte ein

Ausweg aus diesem Problem sein. Dies war jedoch bei dieser Arbeit aus apparativen Gründen nicht möglich.
Die Biegestäbchen aus der Fügeprobe (T=1650°C, P=30 MPa und t=0.5 h) wurden im 4-Punktbiegeversuch bei Raumtemperatur getestet. Im Bild 4.19 ist das Ergebnis der 4-Punkt-Biegefestigkeit (MPa) im Weibulldiagramm abgebildet. Die Festigkeit des Verbundes ist relativ gering. Dies läßt sich durch die großen Poren, die sich während des Fügeversuches bilden, erklären. Nachteil dieser Fügemethode ist, daß wegen der ebenen Form der Si-Folie (Platte) ihr Anwendungsbereich nur auf ebene Fügeflächen begrenzt ist.

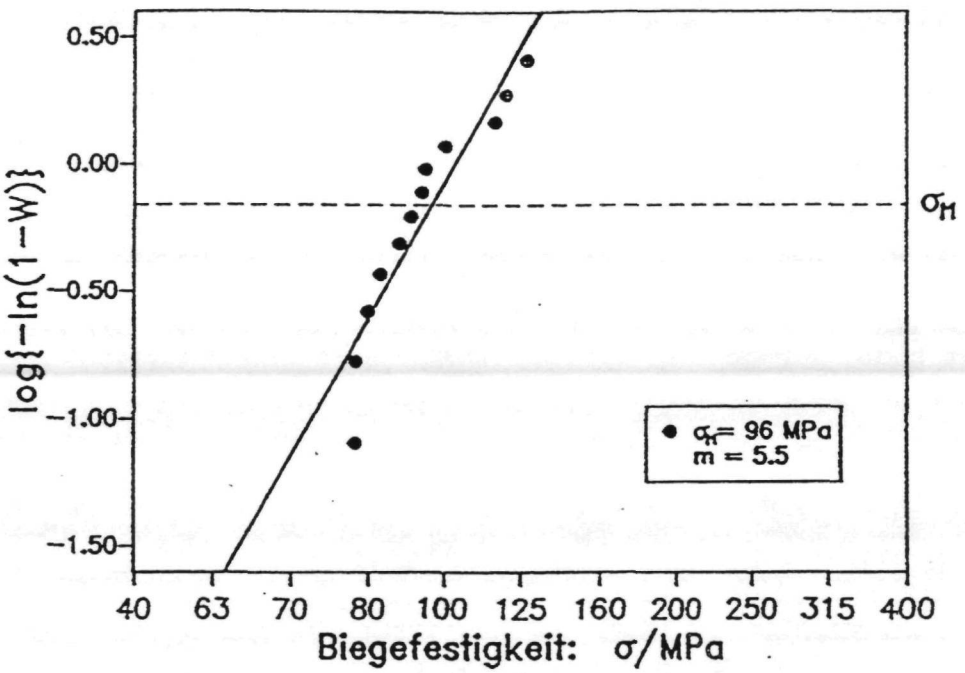


Bild 4.19: Raumtemperaturfestigkeit der mittels Si-Folie und C-Sputterschicht gefügten SiC-Proben. (T=1650°C, P=30 MPa, t=30 Min.)

4.4.2 Si-Aufdampf-Schicht und C-Sputterschicht.

Wie im Kapitel 4.3.3.1 erwähnt, wurde wegen des hohen Sauerstoffgehaltes der Si-Sputterschichten nach Alternativen gesucht. Neben den Experimenten mit Si-Folie wurden auch Experimente mit Si-Aufdampfschichten durchgeführt. Diese Schichten wurden in einer Bedampfungsanlage (Kapitel 3.2.2) genauso wie die Si-Sputterschichten auf α-SiC-Substraten erzeugt.

Der Beschichtungsprozeß findet in einem hohen Vakuum (10^{-7}-10^{-8} Pa) praktisch in Abwesenheit von Sauerstoff statt. Wegen der hohen Substrattemperatur (ca.

700°C) wächst die Schicht epitaktisch, so daß sie eine hohe Dichte besitzt. Dies hat den Vorteil, daß ein nachträglicher (nach dem Herausnehmen der Probe aus der Hochvakuumkammer in die Atmosphäre) Sauerstoffeinbau in der Schicht nicht möglich ist. Es wird höchstens eine dünne Adsorptionsschicht von SiO_2 gebildet, die einige Nanometer dick ist. Diese stört den Fügeprozeß - wie die Experimente gezeigt haben - nicht. Sie wird wahrscheinlich schon beim Aufheizen mit Hilfe der direkt darüber aufgesputterten C-Schicht zerstört.

Die Si-Aufdampfschicht mit einer Dicke von 1 µm wurde mit einer C-Sputterschicht (Dicke von 0.3 µm) beschichtet. Damit war das Schichtdickenverhältnis Si:C = 3:1, so wie es im Kapitel 4.3.1 optimiert wurde. Mit diesem Verhältnis und bei den Fügebedingungen, T = 1650° C, P = 30 MPa und t = 0.5 h, wurde ein Fügeversuch unternommen.

Die Untersuchung der aus diesem Versuch hergestellten keramographischen Schliffe hat gezeigt, daß ein Si-Rest in Form von Si-Einschlüssen in der Fügenaht übriggeblieben ist. Das heißt, daß das Silicium im Schichtdickenverhältnis Si:C=3:1 bei den Si-Aufdampfschichten im Überschuß liegt. Dieses kann daran liegen, daß die Dichte der Si-Aufdampfschichten höher ist als die der Si-Sputterschichten.

Ein neuer Fügeversuch mit dem Schichtdickenverhältnis Si:C=2:1 hat keinen Si-Überschuß ergeben. Bei diesem Verhältnis und bei den obengenannten Fügebedingungen wurden zwei Fügeversuche durchgeführt. Die daraus hergestellten Biegestäbchen wurden für die Ermittlung der 4-Punkt-Biegefestigkeit verwendet. Die Biegestäbchen des einen Fügeversuchs wurden bei Raumtemperatur (Bild 4.20a), und die des anderen bei 1370°C (Bild 4.20b) getestet.

Sowohl die Raumtemperaturfestigkeit mit 105 MPa, als auch die Hochtemperaturfestigkeit mit 85 MPa dieses Verbundes ist relativ niedrig. Die Erwartung, daß die sauerstofffreie Si-Schichten eine höhere Festigkeit als die Sputterschichten bringen würden, hat sich nicht erfüllt. Vermutlich war - wie oben schon erwähnt - die Gesamtschichtdicke von 1.5 µm zu gering, um die Unebenheiten der Fügeflächen überbrücken zu können. Dies hat die keramographische Untersuchung der Fügenaht bestätigt, bei der einige kleine Spalte in der Fügenaht beobachtet wurden.

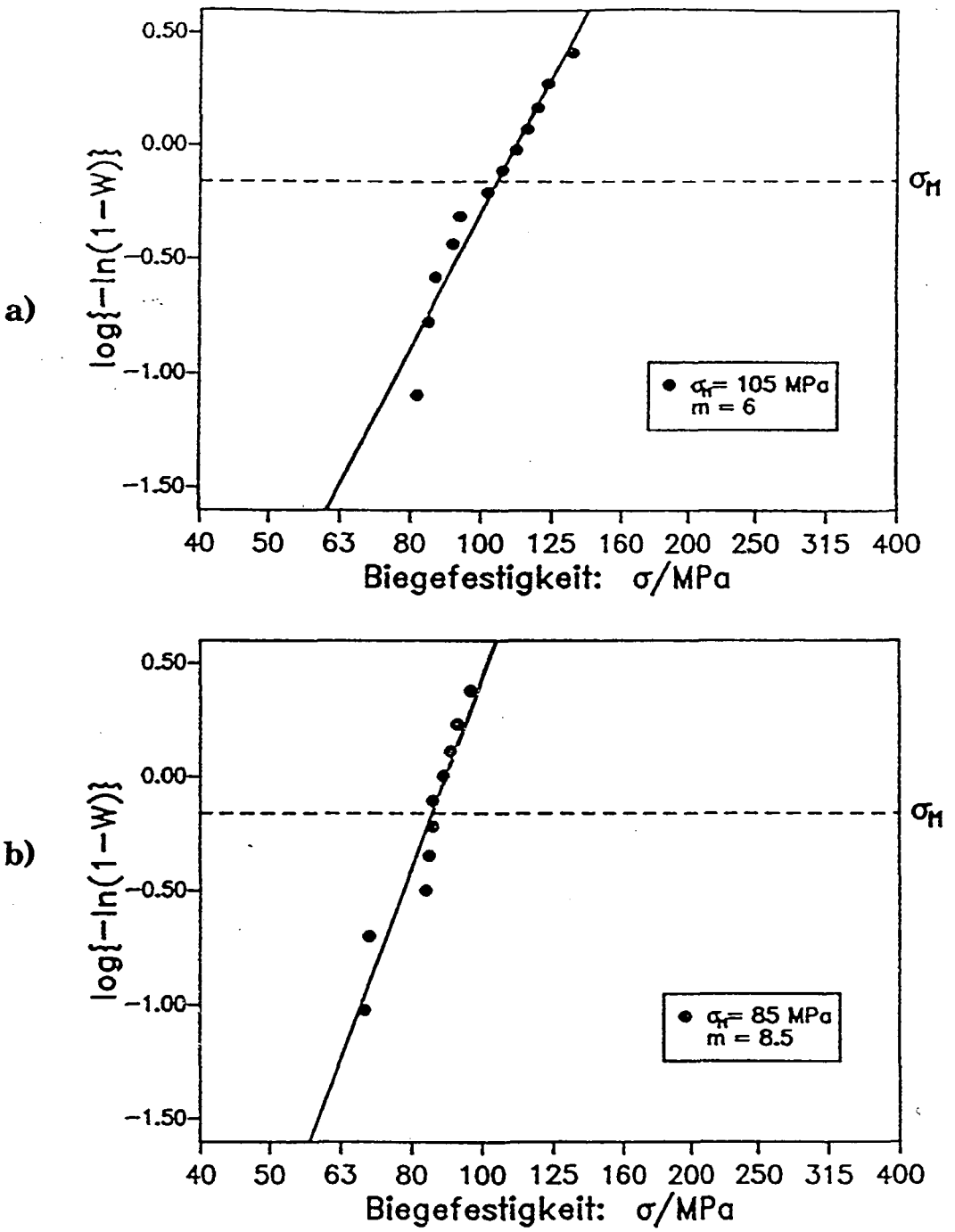


Bild 4.20: 4-Punkt-Biegefestigkeiten der mittels Si-Aufdampfschicht und C-Sputterschicht gefügten Proben.
a) emittelt bei Raumtemperatur, b) ermittelt bei 1370° C.

Bei diesen Fügeversuchen wird, wie bei den Fügeversuchen mit Si-Sputterschichten, eine Herabsetzung der Festigkeit im Hochtemperaturbereich (1370° C) um ca. 20 % registriert. Ähnlich wie bei den früheren Versuchen wird eine Erhöhung des Weibull-Moduls (von 6 auf 8.5) bei hohen Temperaturen festgestellt, die jedoch etwas geringer ausfällt.

4.5 Experimente mit Pulvermischungen als Fügemittel

4.5.1 Experimente mit Borcarbid- und Silicium-Pulver

Pulver aus Borcarbid und Silicium wurden miteinander vermischt und als Fügemittel zwischen zwei SiC-Plättchen heißgepreßt (Kap. 3.3.2). In Tabelle 4.4 sind die Pulvermischungen und die Heißpreßbedingungen der durchgeführten Versuche zusammengefaßt. Dabei sind drei Versuchsparameter variiert worden:

1. die Temperatur
2. der Preßdruck und
3. die Versuchszeit.

Tabelle 4.4: Versuchsreihen mit B_4C- und Si-Pulvermischungen.

Si:B_4C / Molverhältniss	T / °C	P / MPa	t / h
1	1370 1450 1650	20	1
2	1370 1450	20	1
	1650	5 10 20	
		30	0.25 0.5 1 3
3	1370 1450 1650	20	1

Versuchsreihe 1: Variation der Temperatur.

Alle drei Mischungsverhältnisse Si:B_4C = 1, 2 bzw. 3 wurden bei einem Druck von 20 MPa und einer Zeit von 1 h bei den drei ausgewählten Temperaturen 1370°C, 1450°C und 1650°C heißgepreßt.

a) Versuchstemperatur T=1370°C

Es war nicht möglich, keramographische Schliffe der Fügenaht zu präparieren. Bei der Präparation der Schliffproben wurde beim Schleifen das zusammengepreßte Pulver abgerieben. Offensichtlich kam es bei dieser Versuchsreihe aufgrund der zu niedrigen Temperatur (unterhalb des Schmelzpunktes von Si) nicht zu einer für das Fügen relevanten Wechselwirkung (abgesehen von evtl. Wechselwirkungen im atomaren Bereich) zwischen Pulvermischung und Grundwerkstoff.

b) Versuchstemperatur T=1450° C

Bei dieser Temperatur ist das Silicium bereits geschmolzen und reagiert mit dem Borcarbid vollständig. Bei einem Si:B_4C-Molverhältnis gleich 1 wurde im Gefüge ein Mangel an Silicium festgestellt. B_4C-Körner oder ganze Körner-Agglomerate blieben unverändert. Bei den Verhältnissen Si:B_4C=2 und 3 gab es stets einen Überschuß an Si. Die Porosität der Reaktionszone war beim höheren Si-Überschuß dadurch kleiner, da ein Porenanteil durch das flüssige freie Si gefüllt werden konnte. Bei allen Proben waren lange Spannungsrisse in der Fügenaht parallel zur Heißpreßrichtung zu beobachten.

Die Reaktionsprodukte des heißgepreßten Pulvers wurden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (Bild 4.21). Hierbei wurden folgende Phasen identifiziert: freies Si, β-SiC und eine Phase, die zwischen den Interferenzlinien des Borcarbids und der ternären Phase Bor-Silicium-Carbid ($B_{12}(CSiB)_3$) (JCPDS-Datei Nr.19-178) lag. Quantitative Messungen mittels Mikrosonde in dieser Phase ergaben folgende Elementzusammensetzung in At.%: B = 80.9, C = 17.1 und Si = 2.0. Bild 4.22 zeigt die drei verschiedenen Phasen mit einem Linescan für die Elemente B, C und Si.

Das C:Si-Verhältnis in der ternären Phase lag mit 8.55 viel höher als das der zitierten Phase in der JCPDS-Datei Nr.19-178 (C:Si = 2.05). Dieses wird durch die Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrieuntersuchung bestätigt. Eine höhere Substitution von C- durch Si-Atome bewirkt eine Gitteraufweitung der ternären Phase und tendiert zu den Gitterkonstanten des reinen B_4C. Deshalb liegen die Interferenzen der in den eigenen Experimenten neuentstandenen Phase zwischen den Interferenzen der Phase $B_{12}(CSiB)_3$ (JCPDS-Datei Nr. 19-178) mit einem Verhältnis C:Si = 2.05 und denen des reinen B_4C. Das Verhältnis C:Si = 8.55 in der Phase $B_{12}(CSiB)_3$ ist nicht im Einklang mit den Werten von

Shaffer /141/ und Nimiski /145/, die ähnliche Experimente durchführten und ein Verhältnis C:Si zwischen 1.6 und 5.5 fanden. Es stimmt jedoch relativ gut überein mit den Untersuchungen von Lipp /144/ und vor allem mit Lange /139/, der ein Verhältnis C:Si = 7.8 findet.

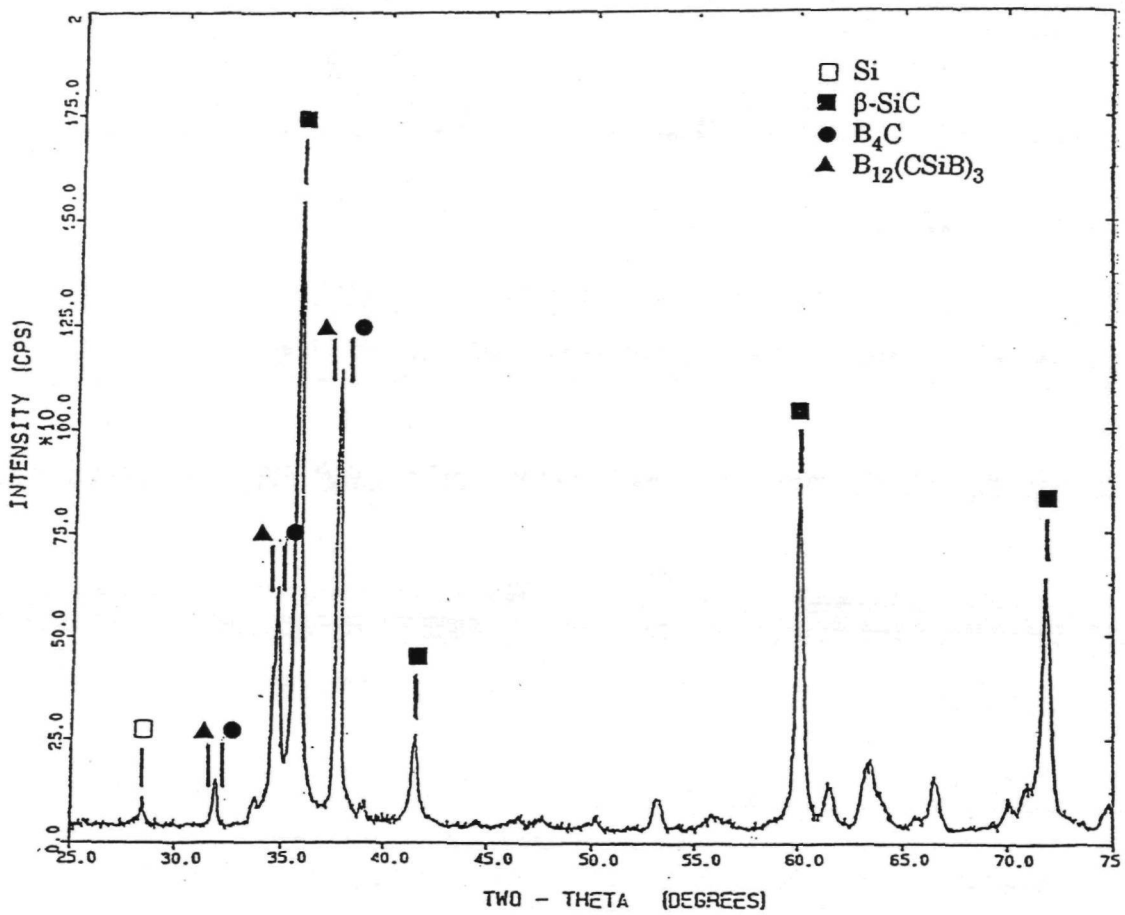


Bild 4.21: Diffraktometrische Aufnahme der Reaktionsprodukte. Die neugebildete Phase $(B_4C_{(1-x)}Si_x)$ liegt zwischen B_4C und $B_{12}(CSiB)_3$ aus JCPS-Datei 19-178.

In den keramographischen Schliffen kann die ternäre Phase von dem neugebildeten β-SiC optisch nicht unterschieden werden. Ein Kontrast kann entstehen durch:

- eine geeignete Ätzung des keramographischen Schliffes mittels einer 10 %-igen KOH-Lösung (elektrolytisch, 8 Volt, 2 Min. lang). Dabei werden die Ränder der ternären Phase angegriffen, die des β-SiC jedoch nicht.

- durch Absorberbilder (Materialkontrastbilder) einer Mikrosonde oder eines Rasterelektronenmikroskops (Bild 4.23). Die neue Phase besitzt eine mikrokristalline Struktur, deren Kristalle eine gut ausgebildete Form haben.

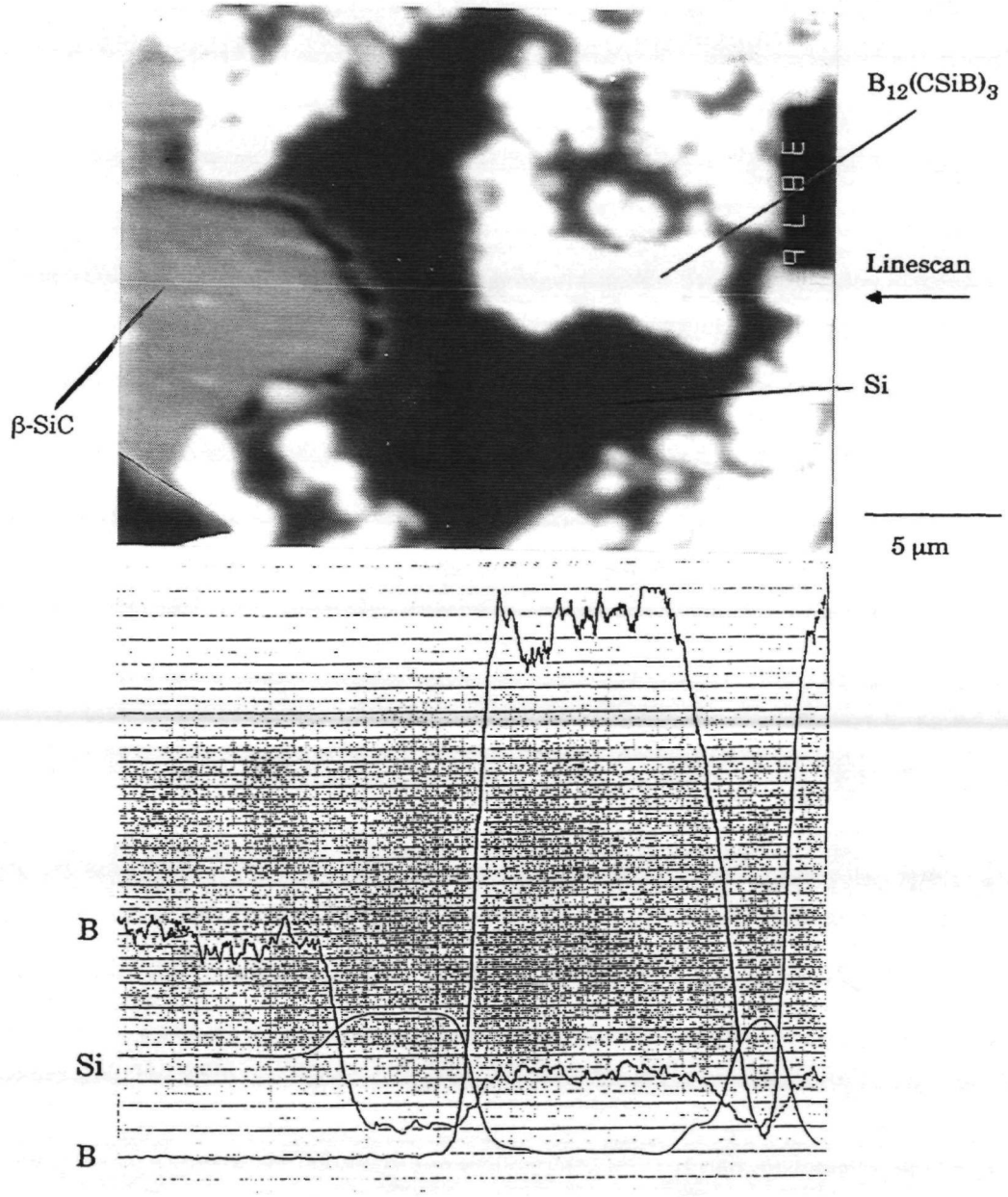


Bild 4.22: Mikrosondeaufnahme (Absorberbild) der drei Reaktionsprodukte β-SiC (grau), $B_{12}(CSiB)_3$ (weiß) und freies Si (schwarz). Linescan für die Elemente B, C und Si.

Der Bildungsmechanismus dieser Phase wird bei Telle /140/ folgendermaßen beschrieben:

Borcarbid wird in der Si-Schmelze als Bor und Kohlenstoff gelöst. Bor bleibt in der Schmelze, während Kohlenstoff als SiC ausgeschieden wird. Wegen dieses selektiven Lösungs- und Ausscheidungsprozesses läuft die Reaktion, bis die Si-Schmelze an Bor gesättigt ist oder bis zur vollständigen Lösung des B_4C in der

Si-Schmelze. Während dieses Prozesses wird kein Si in das B_4C eingelagert. Erst beim Erreichen des Gleichgewichtes oder beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung des Mischkristalls aus der Schmelze, bei dem ein Teil des Kohlenstoffs durch Silicium substituiert wird.

c) Versuchstemperatur T=1650°C.

Bei der diffraktometrischen Untersuchung wurden dieselben Reaktionsprodukte identifiziert wie bei den Proben von 1450°C. Es konnte eine höhere Si-Verarmung an den Rändern der Proben beobachtet werden. Jedoch lag überall ein Si-Überschuß im Gefüge der Proben mit den Verhältnissen Si:B_4C = 2 und 3 vor. Die Si-Verarmung der Fügenaht ist mit einer Getterung der Graphiteinbauten der Experimentvorrichtung in Zusammenhang zu sehen. Diese wird mit zunehmender Temperatur verstärkt.

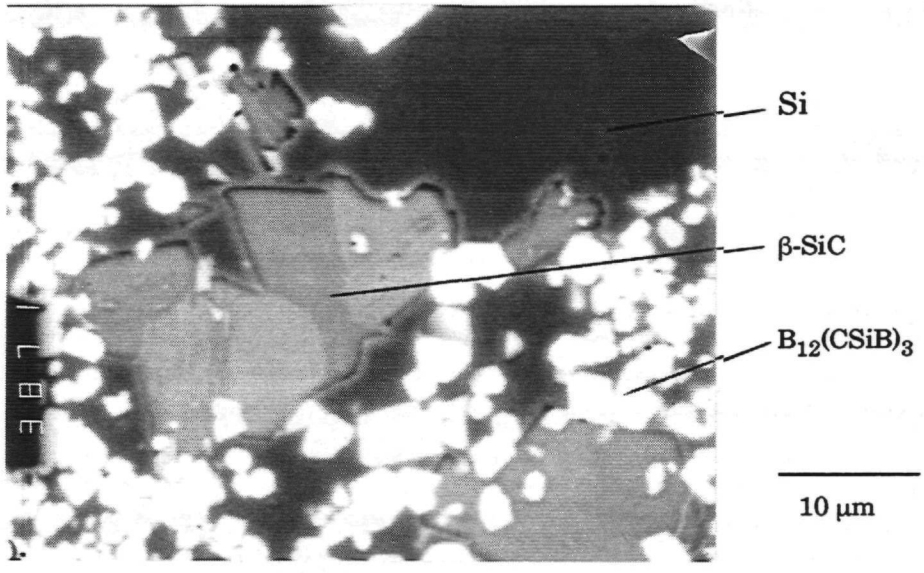


Bild 4.23: Mikrosondeaufnahme (Absorberbild) zur Unterscheidung der Phasen β-SiC (grau), $B_{12}(CSiB)_3$ (weiß) und freies Silicium (schwarz).

Versuchsreihe 2: Variation des Druckes.

Hier wurde ein Molverhältnis Si:B_4C = 2 verwendet, weil bei diesem Verhältnis eine geringe Porosität bei gleichzeitig geringem Anteil an freiem Silicium festgestellt werden konnte. Der Druck wurde bei konstanter Temperatur (1650°C) und Zeit (1 h) von 5 bis 30 MPa variiert. Es konnte ein eindeutiger Einfluß des Druckes auf die Porosität festgestellt werden. Mit steigendem Druck

geht die Porosität zurück, kann jedoch nicht vollständig verhindert werden. Neben den Poren wurden ebenfalls Risse in der Fügezone beobachtet.

Versuchsreihe 3: Variation der Zeit.

Bei einem Si:B_4C-Verhältnis von 2:1, T = 1650°C und P = 30 MPa wurde die Versuchszeit zwischen 0.25 und 3 h variiert. Als Versuchszeit wird die Haltezeit bei der Temperatur von 1650°C angesehen. Bei allen Versuchen konnten keine Unterschiede im Reaktionsablauf festgestellt werden. Offensichtlich wird die Reaktion nach etwa 15 Min. abgeschlossen. Da jedoch die Reaktion bereits ab 1410°C beginnt - wie die Versuche von 1370°C und 1450°C gezeigt haben -, muß bei dieser Haltezeit noch die Aufheizzeit von 1410°C auf 1650°C und die Abkühlzeit von 1650°C auf 1410°C berücksichtigt werden. Somit beträgt z.B. bei der angegebenen Versuchszeit von 0.25 h die eigentliche Zeit ca. 55 Minuten. Offensichtlich ist diese Zeit ausreichend für die Reaktion. Eine Verlängerung der Versuchszeit führt zu Si-Verarmung, die sich als Erhöhung der Porosität im Randbereich bemerkbar macht und auf die Festigkeit negativ auswirkt. Bei den Proben mit einer Haltezeit von 3 h konnte eine verstärkte Si-Verarmung beobachtet werden.

4.5.2 Experimente mit Silicium-, Borcarbid- und Kohlenstoffpulver

Bei den Versuchen von Si-B_4C-Mischungen (Kapitel 4.4.1) war stets ein Überschuß an Si notwendig, um die Reaktion in Gang zu setzen. Dieser Überschuß beeinflußt jedoch das Gefüge der Fügenaht und damit die Festigkeit des Verbundes negativ. Bei den nachfolgenden Experimenten wurde die Herstellung einer materialgleichen Fügezone, d.h. einer Fügezone mit möglichst hohem SiC-Anteil versucht. Zu diesem Zweck wurde der Mischung Si:B_4C = 2:1 Kohlenstoff zugesetzt. Durch die Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Überschuß an freiem Silicium zur Neubildung von SiC sollte eine Reduzierung oder sogar eine Eliminierung der Rißbildung, die bei allen Proben zu beobachten war, erreicht werden.

Zunächst wurden unterschiedliche Kohlenstoffmengen in Form von Graphit einer Si:B_4C-Mischung von 2:1 zugemischt. Anschließend wurden bei dem Verhältnis Si:B_4C:C = 2:1:0.5 verschiedene Kohlenstoffsorten, nämlich: Graphit, Aktivkohle und Ruß verwendet (Tabelle 4.5). Alle Versuche wurden bei den

Bedingungen durchgeführt, die bei der vorangegangenen Versuchsreihe mit Pulvermischungen aus Si und B_4C als optimal erkannt wurde, d.h. T = 1650°C, P = 30 MPa und t = 30 min. Die Tabelle 4.5 faßt diese Versuchsreihe zusammen. Anschlie-ßend wurden aus den heißgepreßten Proben keramographische Schliffe hergestellt und untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse zusammengefaßt präsentiert:

Tabelle 4.5: Experimente mit Pulvermischungen aus Si, B_4C und C.

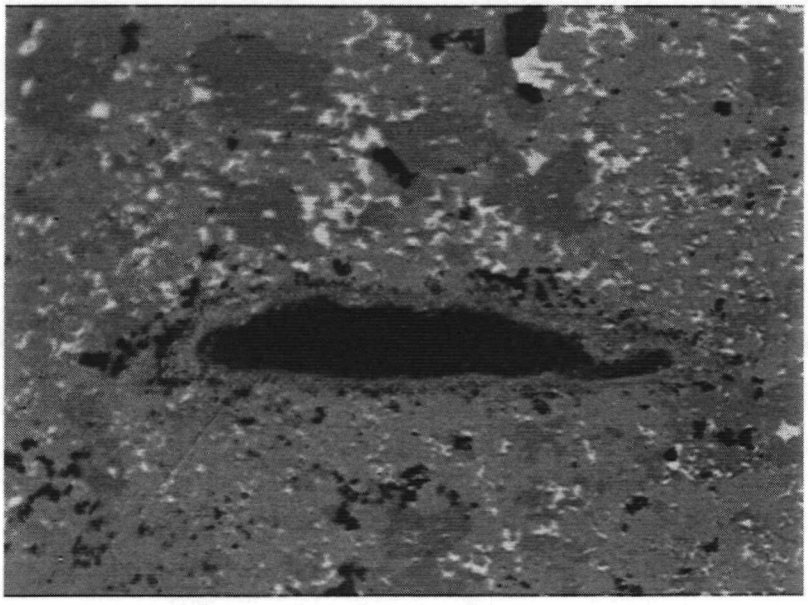
Si:B_4C:C (Molverhältnis)	**Kohlenstoffsorte**	**T / °C**	**P / MPa**	**t / h**
2:1:0.3	Graphit	1650	30	0.5
2:1:0.5	Graphit Aktivkohle Ruß			
2:1:0.8	Graphit			

Bei den Experimenten mit Graphit als Kohlenstoff war beim Molverhältnis Si:B_4C:C = 2:1:0.3 noch ein Überschuß an freiem Si zu finden, während beim Verhältnis Si:B_4C:C = 2:1:0.8 ein Überschuß an C festgestellt wurde. Bei den keramographischen Schliffen der heißgepreßten Mischung mit dem Molverhältnis Si:B_4C:C = 2:1:0.5, war kein Überschuß an Kohlenstoff oder Silicium zu sehen.

Weiterhin waren bei den Experimenten mit Graphit manche Bereiche zu finden, die nicht vollständig siliciert werden konnten. Einige Graphitagglomerate waren von einer SiC-Hülle umschlossen (Bild 4.24a). Offensichtlich hat die Bildung dieser SiC-Hülle die weitere Silicierung des Graphites verhindert, obwohl noch freies Si zur Verfügung stand. Bei allen drei Kohlenstoffsorten waren gelegentlich Poren zu beobachten. Die mittlere Porengröße lag bei etwa 10-20 µm.

Die Rißbildung, die vermutlich aufgrund von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zustandekommt, war hier ebenfalls vorhanden, wie bei den Proben ohne C-Zumischung. Sie konnte zwar durch C-Zumischung leicht vermindert jedoch nicht eliminiert werden. Die Risse verliefen parallel zur Heißpreßrichtung durch den ganzen Fügenaht-Bereich bis zum α-SiC-Grundwerkstoff hin (Bild 4.24b). Die Länge und Breite mancher Risse war relativ groß.

a)



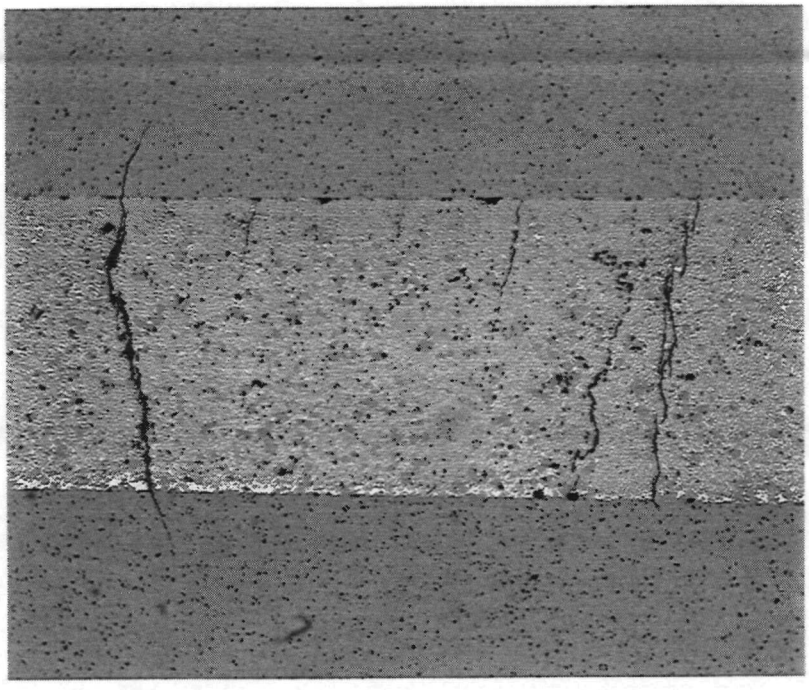
20 µm

↑

Preßrichtung

↓

b)



200 µm

Bild 4.24: Fügenähte aus den Experimenten mit heißgepreßten Pulvermischungen aus Borcarbid, Silicium und Kohlenstoffzumischung.

a) Länglicher, senkrecht zur Preßrichtung nichtsilizierter Bereich bei einem Experiment mit Graphit als Kohlenstoffzumischung.

b) Risse in der Fügezone parallel zur Preßrichtug bei einem Experiment mit Ruß als Kohlenstoffzumischung.

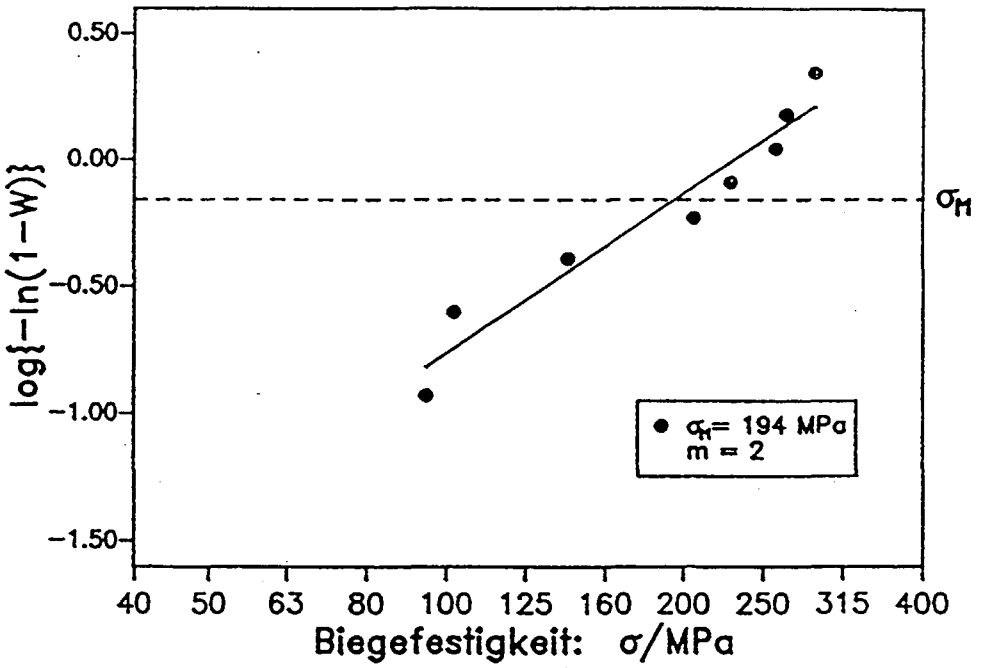
Das beste Ergebnis der drei Kohlenstoffsorten, d.h. das Gefüge mit der niedrigsten Porosität und der geringsten Anzahl an Rissen, lieferte die Ruß-Zumischung (Si:B_4C:C = 2:1:0.5). Beim Vergleich der keramographischen Schliffe mit und ohne Kohlenstoffzumischung wurde festgestellt, daß der Anteil des neugebildeten β-SiC durch die Kohlenstoffzumischung von ca. 10 Vol.-% auf etwa das Doppelte erhöht werden konnte. Gleichzeitig wurde eine entsprechende Reduzierung des Anteils an freiem Silicium bei diesen Proben beobachtet.

Zur Demonstration der Möglichkeit einer Verbindung unter Verwendung einer Pulvermischung aus Ruß, Borcarbid und Silicium beim obengenannten Molverhältnis, wurden zwei Fügeversuche bei den Fügebedingungen T = 1650°C, P = 30 MPa und t = 0.5 h unternommen: Beim ersten Fügeversuch betrug die Fügenahtdicke ca. 100 μm. Beim zweiten Fügeversuch wurde die dreifache Pulvermenge verwendet - entsprechend war die Fügenahtdicke ca. 300 μm -, um einen eventuellen Einfluß der Fügenahtdicke auf die Festigkeit des Verbundes zu untersuchen. Die Versuchsdurchführung erfolgte ähnlich wie das bisherige Heißpressen der Pulvermischungen zwischen zwei SiC-Plättchen, mit dem Unterschied, daß die SiC-Plättchen durch SiC-Körper ersetzt wurden. Die SiC-Körper hatten eine Fügefläche 25x15 mm und eine Höhe von jeweils 24 mm, so daß der zusammengefügte Körper die Gesamthöhe von etwa 48 mm besaß.

Aus den gefügten Proben wurden Biegestäbchen hergestellt und die Festigkeit der Fügenaht im 4-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur ermittelt. Im Bild 4.25a ist die Raumtemperaturfestigkeit der Proben mit einer Fügenahtdicke von 100 μm und im Bild 4.25b die der Proben mit der Fügenahtstärke von 300 μm zu sehen.

Trotz der Größe der bei den keramographischen Schliffen beobachteten Risse, ist die hierbei erreichte Festigkeit relativ hoch. Sie ist bei beiden Fügeversuchsreihen etwa gleich groß und unabhängig von der Fügenahtdicke. Jedoch ist der Weibull-Modul, vermutlich wegen der Existenz unterschiedlich großer Risse in der Fügenaht, bei beiden Versuchsreihen mit 2 bzw. 1.8 sehr gering.

a)



b)

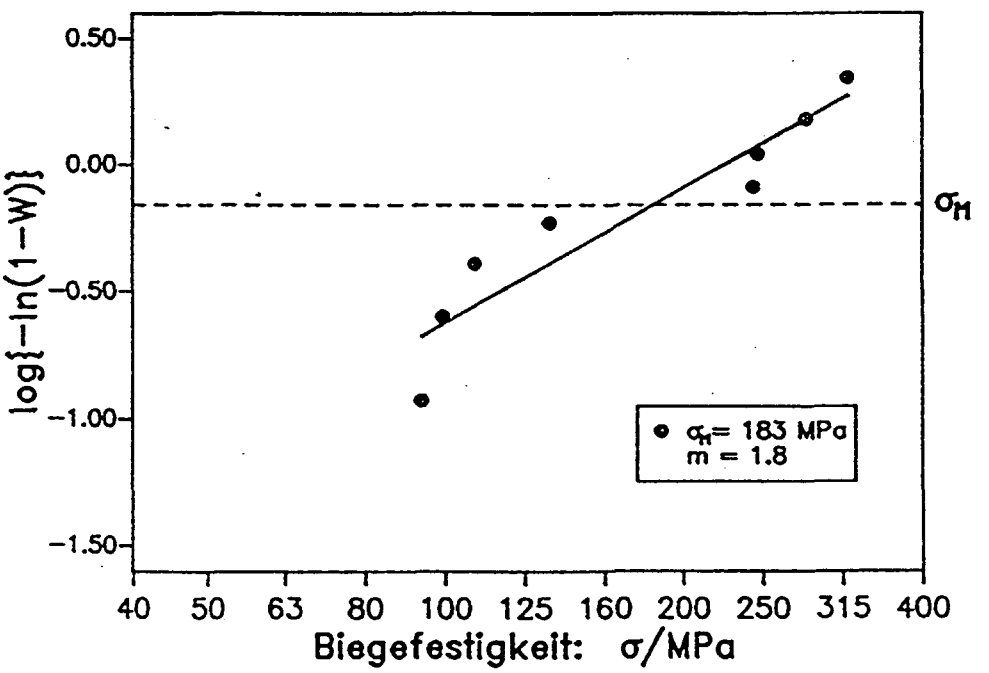


Bild 4.25: Weibull-Darstellung der Fügenahtfestigkeiten bei Raumtemperatur.

a) mit einer Fügenahtstärke von 100 µm, b) mit einer Fügenahtstärke von 300 µm.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Diese Arbeit beinhaltet einen Beitrag zum Fügen von Siliciumcarbidkeramiken für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Gefordert ist eine möglichst materialgleiche Fügezone, damit thermische Spannungen bei hohen Temperaturen und unterschiedlichen Materialien in begrenzten Maßen bleiben. Um dies zu erreichen, wurde versucht, die Fügenaht zwischen den SiC-Teilen nach folgenden Methoden zu erzeugen:

1) durch dünne Sputterschichten aus B_4C, Si und C.
2) durch dünne Si-Aufdampfschichten bzw. Si-Folien als Ersatz für die Si-Sputterschichten und
3) durch Pulvermischungen aus B_4C, Si und C.

Die Auswertung der durchgeführten Experimente erfolgte:

a) durch keramographische Gefügenuntersuchung der Verbunde im Nahtbereich im Bezug auf die erfolgreiche Bildung von neuem SiC, das die zu fügenden Teile verbindet oder Poren und Rissen, die einen negativen Einfluß auf den Verbund haben, und
b) durch Messung der Festigkeit bei Raumtemperatur und z.T. bei 1370° C an Biegestäbchen, hergestellt aus dem Nahtbereich.

Unabhängig von den verwendeten Hilfsmitteln wurde festgestellt, daß ein positives Ergebnis nur dann erhalten werden kann, wenn die Temperatur des Fügeprozesses oberhalb des Schmelzpunktes von Si, d.h. T>1410°C liegt. Alle Versuche, die bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium (1410° C) durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß unter diesen Versuchsbedingungen keine Haftung zwischen den Fügeteilen erzeugt wird. Diese Temperaturgrenze ist für das Fügen von entscheidender Bedeutung und muß überschritten werden, um die Reaktion zwischen Silicium und Kohlenstoff zur Bildung von SiC zu gewährleisten.

Eine weitere allgemeine Feststellung dieser Untersuchungen ist die Notwendigkeit einer gleichmäßigen Verteilung des bei dem Fügeprozeß notwendigen Preßdruckes über die gesamte Nahtfläche. Ein beim Fügeprozeß asymmetrisch geführter Anpreßdruck der Zwischenschichten hat einen starken Einfluß auf die Verteilung der Festigkeitswerte auf der Fügefläche. Höhere Festigkeitswerte werden an den Stellen erzielt, wo ein hoher Anpreßdruck herrscht und um-

gekehrt. Infolgedessen resultiert bei solchen Fällen ein niedriger Weibull-Modul. Die Anforderung nach einem symmetrischem Druck konnte durch Benutzung einer Halbkugelgeometrie des Preßstempels erreicht werden, wie auch die ermittelten Weibull-Moduli (m= 7.7 bzw. m=9) mit dieser Vorrichtung zeigten.

1. Sputterschichten

- Bei Verwendung von B_4C und Si-Sputterschichten wurden an der Fügenaht folgende Reaktionsprodukte festgestellt: ß-SiC, $B_{12}(B,C,Si)_3$ und eine SiO_2-Glasphase, die durch Sauerstoff in den Si-Schichten entstanden ist. Um eine gute Haftung zu erzeugen muß die Si-Schicht stets zwischen SiC-Grundwerkstoff und B_4C-Schicht liegen.

- Bei der Verwendung von Si- und C-Schichten als Fügemittel hat sich die Anwesenheit von ca. 8-10 Gew.% Sauerstoff in den Si-Sputterschichten als ein großes Problem bei der Realisierung eines geeigneten Verbundes erwiesen. Der Sauerstoff wurde in die Si-Schichten während des Sputterprozesses eingebaut und reagierte beim Fügeprozeß - z.T. auch während der Beschichtung - mit dem Si zu SiO_2. Dadurch stand das Silicium für die Reaktion mit dem Kohlenstoff zur Sekundärbildung von SiC in der Fügenaht nicht mehr zur Verfügung. Durch Glühen der beschichteten Proben (T=1200°C, t=1h, Vakuum=5×10^{-2}Pa) vor dem Fügeprozeß konnte der Sauerstoffanteil in den Si-Schichten auf etwa 2-3 Gew.% reduziert werden, so daß eine ausreichende SiC-Menge zum Verbinden der SiC-Teile gebildet werden konnte.

Eine vollständige Umsetzung von C zu SiC wird durch Verwendung von höheren Temperaturen und längeren Zeiten gefördert. Dadurch nimmt jedoch auch die Verdampfung von Silicium zu. Damit entstehen Poren in der Fügenaht, die die Qualität der Verbindung vermindern. Um diesem Prozeß entgegenzuwirken, wurden stets ein Überschuß an Silicium zugegeben und die Versuchsparameter entsprechend optimiert.

Die Raumtemperaturfestigkeit der mittels Si- und C-Sputterschichten gefügten Proben kann insgesamt als zufriedenstellend beurteilt werden. Der bereits bei 1450° C gefügte Verbund weist eine relativ hohe mittlere Raumtemperaturfestigkeit von 203 MPa auf.

Bei 1650°C wurden zwei gefügte Verbunde hergestellt. Der Mittelwert der Raumtemperaturfestigkeit lag bei der einen Probe bei 206 während er bei der

anderen 133 MPa betrug. Letztere ist viel niedriger als die Werte der zwei anderen Proben, vermutlich wegen nicht erfolgreich verlaufender Glühung. Aus diesem Vergleich konnte gezeigt werden, daß die Erhöhung der Fügetemperatur um 200° C (auch wenn man den Versuch mit der Festigkeit von 133 MPa als nicht relevant betrachtet) zu keiner Verbesserung der Festigkeit geführt hat. Schußfolgernd ist festzustellen, daß die Fügetemperatur den Si-Schmelzpunkt (1410°C) zwar auf jeden Fall überschreiten muß, eine viel höhere Temperatur als diese jedoch nicht notwendig ist, möglicherweise sogar schädlich.

Die Hochtemperaturfestigkeiten der Verbunde wurde bei 1370°C ermittelt. Dieser Hochtemperaturbereich gilt nach dem heutigen Stand der Technik als der oberste Anwendungsbereich für den Langzeiteinsatz von SiC-Keramiken. Die mittlere Festigkeit bei dieser Temperatur lag bei 104 MPa. Diese Festigkeit liegt deutlich unterhalb der gemesenen RT-Festigkeiten von 206, 203 und 133 MPa. Die Herabsetzung der Festigkeit bei hohen Temperaturen wird auf die Präsenz einer Glasphase (vermutlich SiO_2) in der Fügenaht zurückgeführt. Diese Phase wird aus dem Restsauerstoff in den Si-Schichten gebildet. Wenn man berücksichtigt, daß in Abhängigkeit von Sinteradditiven beim Grundwerkstoff SiC die Festigkeit bei 1370°C im allgemeinen auf die Hälfte der Raumtemperatur-Festigkeit herabgesetzt wird/156/, kann die erreichte mittlere Festigkeit der Fügenaht von 104 MPa in Verbindung mit dem dazu gehörenden Weibull-Modul von 11.5 als zufriedenstellend angesehen werden.

2a. Folien

Wegen des Sauerstoffgehaltes wurde Alternativ zu den Si-Sputterschichten eine Si-Folie eingesetzt. Das flüssige Silicium konnte aus der Fügezone herausgepreßt und damit ein guter Verbund realisiert werden. Bei Durchführung dieses Prozesses in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon wurden einzelne, große Blasen in der Si-Phase eingeschlossen, die nicht entweichen konnten. Beim Fügen im Vakuum könnten diese Blasen sowohl in deren Größe als auch in der Zahl reduziert oder sogar vermieden werden. Die Anwendung von Si-Folien beim Fügen ist jedoch begrenzt, weil sie nur für ebene Fügeflächen geeignet sind. Die Raumtemperaturfestigkeit dieses Verbundes lag mit 95 MPa relativ niedrig.

2b. Si-Aufdampfschichten

Eine andere Alternative zu den Si-Sputterschichten waren die Si-Aufdampfschichten. Auch hier konnte ein Verbund realisiert werden. Die prozeßbedingt

aufgebrachten einfachen Si-Schichten mit einer Dicke von 1µm waren zu dünn, um die geometrische Unebenheiten der Fügeflächen auszugleichen, so daß dadurch kleine Spalte in der Fügenaht entstanden. Die RT-Festigkeit, der auf diesem Weg erzeugten Verbunde betrug 105 MPa, und die Hochtemperaturfestigkeit 85 MPa mit einem Weibull-Modul von 6 bzw. 8.5. Obwohl man auf Grund der Reinheit des Siliciums höhere Werte erwartet hätte, kann man diesen Verbund als zufriedenstellend betrachten.

3. Pulvermischungen

Die Versuche mit den Pulvermischungen haben, wie erwartet, gezeigt, daß eine eindeutige Beziehung zwischen Anpreßdruck während des Fügeprozesses und Porosität existiert. Je höher der Druck desto geringer die Porosität, was sich auf die Festigkeit des Verbundes auswirkt. Der Preßdruck wird durch die verwendeten Geräte oder durch die Druckfestigkeit der verwendeten Preßwerkzeuge aus Graphit begrenzt. Durch Optimierung der Pulvermischungen bezüglich der Zusammensetzung und Homogenität konnten zwar die Anzahl und Länge von Rissen in der Fügezone vermindert, jedoch nicht eliminiert werden.

Die unterschiedliche Fügenahtdicke, bei den mit Pulvermischungen gefügten Proben hatte keinen großen Einfluß auf die Festigkeit. Beide hergestellten Verbunde (Fügenahtdicken 100 bzw. 300 µm) mit 194 bzw. 183 MPa haben eine relativ hohe mittlere Festigkeit erbracht. Die dickere Fügenaht mit 300 µm weist eine etwas niedrigere Festigkeit und einen etwas niedrigeren Weibull-Modul auf als die mit 100 µm. Daher sollte eine Fügenahtdicke von ca. 100-200 µm angestrebt werden. Eine solche Fügenaht kann ohne weiteres mit einem Minimum an Flächenvorbereitung auch für größere Fügeflächen erreicht werden.

AUSBLICK

Insgesamt kann gesagt werden, daß Sputterschichten ein geeignetes Mittel für kleinere, bezüglich der Ebenheit gut vorbereitete Fügeflächen sind. Für größere, nicht einfach zu bearbeitende Fügeflächen müssen Pulvermischungen als Fügemittel verwendet werden. Die Qualität der Verbunde kann durch weitere Optimierung des Fügeprozesses in Hinsicht auf Pulvermischungen, Herstellung sauerstoffarmer Si-Schichten und Fügeatmosphäre verbessert werden.

Die Si-Schichten sollen möglichst sauerstoffarm hergestellt werden, so daß eine Glühung zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes entfallen kann. Wenn die Si-Schichten sauerstoffreich sind, soll der Ablauf des Fügeprozesses, der in dieser Arbeit aus apparativen Gründen in zwei Schritten erfolgte (1. Glühung der

Schichten in einem Hochvakuumofen und 2. Fügung der Teile in einer Heißpresse unter Schutzgasatmosphäre) in einem Schritt unter Vakuum stattfinden. Damit vermeidet man die zwischenzeitliche Exposition der Si-Schichten in Luftatmosphäre und damit deren Sauerstoffkontamination, was die Reproduzierbarkeit des Fügenahtgefüges und die Festigkeit des Verbundes vermindert.

6. LITERATURVERZEICHNIS

/1/ Willmann, G.
"Terminologie der technischen Keramik",
Technische Keramik, Ausgabe 1, Vulkan Verlag Essen (1988) 2-6

/2/ Reiter, H.; Arnold, W.; Goebbels, K.; Rosenfelder, O.
"Qualitätssicherung keramischer Bauteile durch zerstörungsfreie Prüfung in Verbindung mit einer bruchmechanischen Bewertung der nachgewiesenen Fehler",
Technische Keramik, Ausgabe 1., Vulkan Verlag Essen (1988) 119-134

/3/ Röttenbacher, R.
"Mechanische Eigenschaften von Konstruktionskeramik",
Technische Keramik, Ausgabe 1., Vulkan Verlag Essen (1988) 105-112

/4/ Salmang, H.; Scholze, H.
"Keramik" Teil 2, Springer Verlag (1983) S.214

/5/ Börsch, F.; Lander, M:
"Keramikanwendung im Motorenbau",
Techn. Keramik, Ausg. 1., Vulkan Verlag Essen (1988) 277-284

/6/ Engels, B.; Lingenauber, R.
"Entwicklung von keramischen Rotoren für Abgasturbolader",
Tagung: Einsatzchancen keramischer Werkstoffe im Motorenbau
Haus der Technik, Essen, 10/11.3.1987

/7/ Becker, M.
"Solar Energy for High Temperature Technology and Applications",
DFVLR, Köln 1987 (ISBN-3-89100-012-X)

/8/ Röttenbacher, R.; Willman, G.
"SiSiC-Ein Material für Hochtemperatur-Wärmetauscher", Sprechsaal (1983) 3, S. 163-167

/9/ N.N.: "Solarrekord in Almeria: 1000°C Luftaustrittstemperatur",
BMFT-Journal (1987) 6, S. 4

/10/ Naoumidis, A.
"Theoretische Betrachtungen über die Stabilität nichtmetallischer Werkstoffe und ihre Bedeutung für die praktische Anwendung", Radex-Rundschau, Heft 1/2, (1983)

/11/ Chawla, K.K.
"Composite Materials, Science and Engineering", Springer Verlag 1988, Seite 79

/12/ Erz, M; Hennicke, H.W.
"Fügen von Keramik-Grundbegriffe", Science of Ceramics, 11 (1981), 15-29.

/13/ Klomp, J.T.
"Ceramic and Metal Surfaces in Ceramic to Metal Bonding",
Brit. Ceram. Proc., 34(1985) 249-59.

/14/ Nikiforof, G.D. et al.
"The Mechanism of Joint Formation in Welding and Brazing",
Welding Prod. 14 (12), 6-12, (1967).

/15/ Gerthsen; Kneser; Vogel
Physik, Lehrbuch S.92, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1986

/16/ Salmang, H; Scholze, H.
"Keramik" Teil 1, Springer Verlag Berlin (1982)

/17/ Humenik, M.Jr.; Kingery, W.D.
"Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems", J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 18-23

/18/ Kingery, W.D.
"Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing",
Cer. Bull. 35 (1956) 108-112

/19/ Rhee, S.K.
"Wetting of Ceramics by Liquid Metals", J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 332-334

/20/ Hammond, J.P.; David, S.A.; Woudhouse, J.J.
"Indirect Brazing of Structural Ceramics for Uncooled Diesels",
Proc. 22nd Autom. Tech. Contractors Coordination Meeting Deerborn MI, 523-529, (1984).

/21/ Haag, J.
"Bedeutung der Benetzbarkeit für die Herstellung von Verbundwerkstoffen unter Weltraumbedingungen - Größen, Einflüsse und Modelle -", BMFT-FB-W 81-021

/22/ Mortimer, D.A.; Nicholas, M.
"The Wetting of Carbon and Carbides bei Copper Alloys",
J. Mat. Sci., 8, 640-648, (1973).

/23/ Rhee, S.K.
"Critical Surface Energy of Al_2O_3 and Graphite",
J. Amer. Ceram. Soc. 55, 300 (1972).

/24/ Butter, F.H.; Funk, E.; Udin, H.
J. Phys. Chem. 52, 657, (1954).

/25/ Erz, M; Hennicke, H.W.
"Joining of Ceramics for high Temperature Applications",
In: Ceramics in Advanced Energy Technologies,
Hrsg.: H. Kröckel, M. Merz, O.Von der Biest; D. Reidel,
Publishing Comp., Dordrecht, The Nederlands, (1984) S.139

/26/ Pauling, H.
In: H.R. Christen, "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie",
Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M. (1968), 78-146

/27/ Dietzel,
"Field Intensity Theory", W.J., 65(10), Oct. 1986, 17-31.

/28/ Pries, H.; Ruge, J.
"Schweißen ungleichartiger Werkstoffe unter Verbindung einer flüssigen Phase",
In: Proc. Int. Conf. Fügen von Keramik, Glas und Metall, Baden-Baden
Verlag DVS 1980, S. 9

/29/ Kingery, W.D.
"Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York (1976) 177-215

/30/ Trost, A.
"Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe I",
Bibliogr. Institut Zürich, 1980

/31/ Huppmann, W.J.; Petzow, G.
"The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering",
Mater. Sci. Res. 13 (1980), 189-201.

/32/ Huppmann, W.J.
"Flüssigphasensintern: Verdichtung und Gefügeausbildung",
Z. Metallkde. 67 (1976), 579-590.

/33/ Kingery, W.D.
"Sintering in the Presence of a Liquid Phase",
Ceramic Fabrication Processes, Wiley, New York (1958).

/34/ Peelen, J.G.J.; Matselaar, R.
"Light Scattering bei Pores in Polycristalline Materials: Transmission Properties of Alumina", J. appl. Physics, 45, (1974), 216-220.

/35/ Rice, R.W.
"The Effect of Gaseous Impurities on the Hot Pressing and Behavior of MgO, CaO and Al_2O_3", Proc. Brit. Ceram. Society, 12, (1969), 99-123

/36/ Chaklader, A.C.D.
"Reactiv Hot-Pressing: A New Ceramic Process", Nature 206, (1965), 392-393.

/37/ Chaklader, A.C.D.
"Reactiv Hot-Pressing of Aluminas", J. Am. Ceram. Soc. 62, (1979), 120-124.

/38/ Suganuma, K.; Miyamito, Y.; Koizumi, M.
"Joining of Ceramics and Metals", Ann. Rev. Mat. Sci. 18 (1988) 47-73

/39/ Hennicke, H.W.
"Keramik/Metal Füge- und Verbindungstechnick (Übersicht)",
Technische Keramik, 1. Ausgabe, Vulkan Verlag Essen (1988)

/40/ Schwartz, Mel M.
"Ceramic Joining" ASM International, Ohio 1990

/41/ Schäfer, W.
"Fügetechnik für Bauteile aus technischer Keramik",
Technische Keramik, Ausg. 1 (1988) 142-149.

/42/ Kutzer, L.G.
"Joining of Ceramics and Glass to Metals",
Materials in Design Engineering, Jan. (1965), 106-110.

/43/ Pietsch, A.
"Coal-Fired Prototype High-Temperature Continuous Flow Heat Exchanger",
EPRI /AF-684, Feb. (1978)

/44/ Zimmer, C.E.
"Engineer it with Cement", Mater. Eng., Sept. 1984, 34-37

/45/ Lugscheider, E.; Krappitz, H.; Boretius, M.
"Fügen von Hochleistungskeramiken untereinander und mit Metall",
VDI-Tagung, Essen, April 1987.

/46/ Dorn, L.; Dorner, P. ; Iversen, K.
"Hartlöten: Grundlagen und Anwendungen", Expert Verlag, Sindelfingen (1980).

/47/ Iwamoto, N.; Umesaki, N.; Haibara, Y.; Sibuya, Y.
"Joining of Silicon Nitride Ceramics with CaO-TiO_2-SiO_2 Glas Solder",
In: Ceramic Materials and Components for Engines, Proc. 2. Int. Symp.
Lübeck-Travemünde, FRG. Ed: W. Bunk; H. Hausner, DKG-Verlag (1986) 467-474

/48/ Pattee, H.E.
"Joining Ceramics to Metals and other Materials", WRC Bulletin 178, (Nov. 1972) 1-43

/49/ Mizuhara, H.; Mally, K.
"Ceramic to Metal Joining with Active Brazing Filler Metal",
Welding J., Vol. 64 (1985), 27-32

/50/ Treheux, D.
"Oberflächenbehandlung und keramische Beschichtungen",
Proc. II. Deutsch-Französische Tagung 'Technische Keramik'
Aachen, März 1987, Verlag DKG.

/51/ Twentyman, M.E.; Hancock, P.
"High Temperatur Metallizing of Alumina", Mat. Sci. Res. 14 (1981), 535-545

/52/ Twentyman, M.E.
"High Temperatur Metallizing: Part 1. The Mechnism of Glas Migration in the Production of Metal-Ceramic Seals", J. Mat. Sci. 10 (1975) 765-776

/53/ Twentyman, M.E.
"The Joining of Engineering Ceramics", Brit. Ceram. Res. Ass., Final Report, 1976-78.

/54/ Pan, Y.; Jiang, D.; Shangi, P.R.
"Metalisation and Joining of Silicon Carbide Ceramics",
In: Third Int. Conf. Joining of Ceramics, Glas and Metal, Bad Nauheim (1989) 369-376

/55/ Nishino, T.; Urai, S.; Okamoto, I., Naka, M.
"Ti_2SiC_2-Phase in SiC/SiC Joint Brazed with $Cu_{43}Ti_{57}$ Alloy",
J. Mat. Sci. Lett., Vol. 9 (1990) 1417-1418.

/56/ Naka, M.; Tanaka, T.; Okamoto, I.; Arata, Y.
"Non-oxide Ceramics (Si_3N_4, SiC) Joint Made with Amorphous $Cu_{50}Ti_{50}$ and $Ni_{24.5}Ti_{75.5}$ Filler Metals", Trans. JWRI-Osaka, Vol. 12, No. 2 (1983) 337-340

/57/ Pattee, H.E.
"Joining Ceramics to Metals and other Materials", WRC-Bulletin, 178, Nov. 1987.

/58/ Shibalov, M.V.
"Soldering of Silicon Carbide", Svar. Proiz. 1, 33-35, (1974).

/59/ Lugscheider, E.; Boretius, M.; Tillman, W.
"Entwicklung von hochfesten, aktivgelöteten Siliciumnitrid und Siliciumcarbid-Verbindungen", cfi/Ber. DKG 68 (1991) No. 1/2 S.14-22

/60/ Lugscheider, E.; Tillmann, W.
"Development of New Active Filler Metals for Joining Silicon Carbide and Nitride",
BABS 6. Int. Conf. High Tech. Joining, Sept. 1991, Stratford Upon-Avon Proc. Paper 11.

/61/ Naka, M.; Tanaka, T.; Okamoto, I.
"Joining of SiC Using Amorphous Ti Base Filler Metal",
Trans. JWRI-Osaka, Vol. 15, H.1 (1986) 49-54

/62/ Wielage, B.
"High Temperature Brazing of Ceramic Components",
In: Ceramic Materials and Components for Engines, Proc. 2. Int. Symp.
Lübeck-Travemünde FRG, Ed: W. Bunk, H. Hausner, DKG-Verlag (1986) 401-405

/63/ Boadi, J.K.; Yano, T.; Iseki, T.
"Brazing of Pressureless-Sintered SiC Using Ag-Cu-Ti Alloy",
J. Mat. Sci., Vol.22 (1987) 2431-2434

/64/ Röttenbacher, R.; Willman, G.
"Verbindungstechnik für SiSiC-Komponenten", Science of Ceramics, Vol.12 (1981) 155-161

/65/ Lugscheider, E.; Minarski, P.; Krappitz, H.
"Schäden an Hartlötverbindungen", VDI-Berichte Nr. 770 (1989) 105

/66/ Richter, H.
"Fügetechnik-Schweißtechnik", Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf (1987)

/67/ Willman, G.
"Konstruieren mit Keramik-Verbunden und Fügen",
Werkstoffe und Konstruktion, Vol. 1, No 1, 1987

/68/ Gottselig, B.; Gyarmati, E; Naoumidis, A; Nickel, H.
"Beitrag zur Verbindungstechnik von SiC-Keramik über metallische Zwischenschichten",
Berichte des Forschungszentrums Jülich: Jül-2288, (1989).

/69/ Ahladas, P.; Gyarmati, E.; Naoumidis, A.; Nickel, H.
"Herstellung und Untersuchung der ternären Phase Ti_3SiC_2 zum Fügen von SiC-Keramiken", KFA-IRW-IB-2/90

/70/ Morozumi, S.; Endo, M.; Kickuchi, M.
"Bonding Mechanisms between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals",
J. Mat. Sci., Vol. 20 (1985) 3976-3982

/71/ Röttenbacher, R.; Willman, G.
"Diffusionsschweißen von Siliciumcarbid", Z. Werkstofftech., Vol.12 (1981) 227-229

/72/ Gyarmati, E.; Kesternich, W.; Förthman, R.
"Fügen von Siliciumcarbid mit Hilfe dünner Ti-Schichten",
cfi/Ber. DKG, Vol.66 (1989) 292-297

/73/ Iseki, T.; Arakawa, K.; Susuki,H.
"Joining of Dense Silicon Carbide by Hot-Pressing", J. Mat. Sci. Lett., Vol.15 (1980) 1049

/74/ Iseki, T.; Arakawa, K.; Matsusaki, H,; Susuki,H.
"Joining of Dense Silicon Carbide by Hot-Pressing", Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.91 (1983) 11-16

/75/ Iseki, T.; Imai,M.; Susuki,H.
"Joining of Dense Silicon Carbide Containing Free Silicon by Reaction Sintering",
Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.91 (1983) 259-264

/76/ Iwamoto, N.; Makino, Y.; Miyata, H.
"Joining of Silicon Carbide Using Ni-ZrH_2 Powder Mixture",
Trans. JWRI-Osaka, Vol. 15 (1986) 55-59

/77/ Gyarmati, E.; Naoumidis, A.; Nickel, H.
"Joining of SiSiC and SSiC Ceramics",
In: Ceramic Materials Components for Engines.Proc. 2. Int. Symp.
Lübeck-Travemünde FRG, Ed. W.Bunk, H.Hausner, DKG-Verlag (1986) 449-457

/78/ Godziemba-Maliszewski, J; Lison, R.
"The Joint-Structure of Metall-Silicon Carbide with free Silicon as an Admixture",
Ceramic Materials for Components and Engines,
Hrsg.: Bunk, W. and Hausner, H., Deutsche Keramische Geselschaft, Bad Honnef, 1986

/79/ Jonson, S.M. et. al.
"Joining of Silicon Nitride", Fortschrittsberichte der DKG, 1, (1985)
Bauverlag GmbH Wiesbaden Berlin.

/80/ Knehans, R.; Steinbrech, R.W.
"Bruchverhalten keramischer Werkstoffe", Technische Keramik, Ausg. 1
Vulkan Verlag Essen (1988).

/81/ Griffith, A.A.
"The Phenomena of Rupture and Flow in Solids",
Phil. Trans. Roy. Soc. A221 (1920) 163-198.

/82/ Lange, F.F.
"Origin and Use of Fracture Mechanics",
In: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 1, (1974) 3-15
Ed: Plenum Press New York (1974).

/83/ Moorhead, A.J.; Keating, H.
Direct Brazing of Ceramics for Advanced Heavy-Duty Diesels",
W.J., 65(10), Oct. 1986, 17-31.

/84/ Rice, J.R.; Sih, G.C.
"Plane Problems of Cracks in Dissimilar Media", J. Appl. Mech. 32, (1965), 418-423.

/85/ Moorhead, A.J.; Becher, P.F.
"Development of a Test for Determining Fracture Toughness of Brazed Joints in Ceramic Materials", Welding Journal 66(1), Jan. 1987, 26-32.

/86/ Erdogan, F.
"Stress Distribution in Bonded Dissimilar Materials With Cracks",
J. Appl. Mech., 32, (1965), 403-410.

/87/ Comninou M.
"The Interface Crack", J. Appl. Mech., 44,(1977), 631-636.

/88/ Mak, A.F.; Keer, L.M.
"The Interface Crack", J. Appl. Mech., 47,(1980), 816-820.

/89/ Piva, A.; Viola, E.
"Biaxial Load Effects on a Crack Between Dissimilar Media",
Eng. Fract. Mech., 13, (1980), 143-174.

/90/ Kinloch A.J.
"Adhesion and Adhesivs; Science and Technology",
Chapman and Hall; London, New York 1987.

/91/ Lowell, C.E.
(TM-436 [1959])

/92/ Dolloff, R.T.
(WADD-TR-60-143 [1960] 1/28, NSA 15 (1961) No. 4304

/93/ Scace, R.I.; Slack, G.A.
J. Chem. Phys. 30, 1551-1555, (1959)

/94/ Elliott, R.P.
"Constitution of Binary Alloys", Mc- Graw-Hill Book Co., New York (1965)

/95/ Nowotny, H.; Parthe, E.; Kieffer, R.; Benesovsky, F.
Monatsh. Chem. 85, (1954) 255-272

/96/ Weisskopf, K.L.; Lorenz, J.; Petzow, G.
BMFT-Referat 130-01-ZC-130A-Za-NT-NTS-1021 (1983)

/97/ Rosenblatt, U.
Sprechsaal 113 (1980) 866-870

/98/ Suznjevic, C.; Lausevic, Z.; Marinkovic, S.
Proc. 5th London Inter. Carbon Graphite Conf., London (1978), Vol. 2, 817-822

/99/ Yatsurugi, Y.; Akiyama, N.; Endo, Y.; Nozaki, T.
J. Electroch. Soc. 120 (1973) 957-959

/100/ Nozaki, T.; Makide, Y.; Yatsurugi, Y.; Endo, Y.; Akiyama, N.
Bull. Chem. Soc. Japan 45 (1972) 2776-78.

/101/ Newman, C.R.; Wakefield, J.
Met. Soc. Conf. 15 (1961/62) 201-207

/102/ Taylor, A.; Laidler, D.S.
Brit. J. Appl. Phys. 1 (1950) 174-181

/103/ van Konijnenburg, J.T.
Sci. Ceram. 9 (1977) 339-347

/104/ Nakamura, T.; Shimizu, K.; Osugi, J.
Re. Phys. Chem. Japan 39 (1969) 104-109

/105/ Gambino, J.R.; Mixer, W.G.jr.; Wagner, H.E.; Harman, C.G.
BMI-785-Del. (1957) 1-16

/106/ Suzuki, H.; Iseki, T.
Silicon Carbide Proc. 3rd Intern. Conf., Miami Beach, Fl (1973) 603-610

/107/ Alliegro, R.A.; Coffin, L.B.; Tinklepaugh, J.R.
J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 386-389

/108/ Hase, T.; Suzuki, H.; Iseki. T.
J. Nucl. Mater. 59 (1976) 42-48

/109/ Goma, J.; Oberlin,M.; Oberlin,A.; Schneider, J.; Belouet, C.
High Temp.-High Pressures 13 (1981) 263-274

/110/ Minnear, W.P.
J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C10-C11

/111/ Lukin, B.V.
Inorg. Materials (USSR) 7 (1971) 1035-1037

/112/ Poch, W.; Dietzel, A.
Ber. Deut. Keram. Ges. 39 (1962) 413-426

/113/ Graul, J.; Müller, R.G.; Wagner, E.
BMFT-FB-K-75-04 (1975)

/114/ Graul, J.; Wagner, E.
Appl. Phys. Letters 21 (1972) 67-69

/115/ Ellis, R.C.Jr.
Silicon Carbide High Temp. Semicond. Proc. Conf., Boston 1959 (1960) 124-129

/116/ Tairov, Y.M.; Tswetkov, V.F.
In: P. Krishna, "Crystal Growth and Characterisation of Polytype Structures"
Pergamon, Oxford (1983) 111- 161

/117/ Powell, J.A.; Will, H.A.
J. Appl. Phys. 44 (1973) 5177-78

/118/ Seteka, N.; Ejiri, K.
J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 60-61

/119/ Addamiano, A.
U.S. 3409402 (1968)

/120/ Brosset, C. and Magnusson, B.
"The Silicon-Boron System", Nature 187, 54 (1960)

/121/ Cline, C.F.
"An Investigation of the Compound Silicon Boride (SiB_6)",
J. Electrochem. Soc. 106(4), 322 (1959)

/122/ Rizzo, H.F. and Bidwell, L.R.
"Formation and Structure of SiB_6", J. Amer. Ceram. Soc. 43(10), 550 (1960)

/123/ Vialla, J.C. and Dutta S.K.
"Alliages bore-siliciumriche en bore"
Partie I: Characterisation des Phases et domaines d'existance",
J. Less-Common Metals 71, 195 (1980)

/124/ Armas, B.; Male, G.; Salanoubat, D.
"Determination of the Boron-Rich Side of the B-Si-Phase Diagram",
J. Less-Comon Metals 82, 245 (1981).

/125/ Magnusson, B. and Brosset, C.
"The Crystal Structure of $B_{2.89}Si$", Acta Chem. Scand. 16 (1992), 449.

/126/ Arabei, B.G.
"Interactions in the System Si-B", Izv. Akad. Nauk. SSSR 15(9), 1589 (1979)

/127/ Knarr, W.A.
Dissertation University of Kansas, (1959)

/128/ Lugscheider, E.; Reimann, H.; Quadakkers W.J.
"Das System Bor-Silicium", Ber. Dt. Keram. Ges. 56(10), 301-305, (1979)

/129/ Samsonov, G.V.; Sleptsov, V.M.
Soviet. Powder Met. and Met. Ceramics, (1964), 488

/130/ Schuravlev, N.N.; Makarenko, G.N. et al.
"On the Question of Properties and Composition of Phases of Boron-Carbon Alloys",
Ed. Acad. Sci. USSR, OTN, Metallurgia i Torlivo 1, 133 (1961)

/131/ Ettmayer, P.; Horn, H.C.; Schwetz, K.A.
Microchem. Acta, (1970), 87-95

/132/ Dörner, P.
"Konstitutionsuntersuchungen an Hochtemperaturkeramiken des Systems B-Al-C-Si-N-O mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen", Dissertation Universität Stuttgart (1982).

/133/ Olesinski, R.W.; Abbaschian, G.J.
"The B-Si (Boron-Silicon) System", Bull. Alloy Phase Diagrams 5(5), 478 (1984)

/134/ Bouchacourt, M.; Thevenot, F.
"The Melting of Boroncarbide and the Homogeneity Range of the Boroncarbide Phase",
J. Less-Comon Metalls 59(2), 119, (1978)

/135/ Amberger, E.; Druminski, M.; Ploog, K.
"Das B-C-System im kinetischen Bildungsbereich: Pyrolytische Bildung kohlenstoffreicher B-C-Phasen", J. Less-Common Metalls 23, 43 (1971).

/136/ Ploog, K.
"Gasphasenabscheidung von binären Bor-Kohlenstoffphasen bei Substrattemperaturen von 900-1800°C. II Rhomboedrisches Borcarbid", J. Less-Common Metalls 35, 131 (1974).

/137/ Kiefer, R.; Gugel, E.; Leimer, G.; Ettmayer, P.
"Untersuchungen zum System Bor-Kohlenstoff", Ber. Dt. Keram. Ges. 48(9), 385 (1971).

/138/ Kerler, A.R.
"Kinetische Analyse des substitutionellen Einbaus von Aluminium in Borcarbid und des Sinterns von Borcarbid", Dissertation, Universität München (1974)

/139/ Lange, D.
"Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis",
Dissertation, Universität Karlsruhe (1985)

/140/ Telle, R.
"Aufbau und Sinterverhalten mehrphasiger Keramiken im Hartstoffsystem B_4C-Si"
Dissertation Universität Stuttgart (1985)

/141/ Shaffer, P.T.B.
"The SiC Phase in the System SiC-B_4C-C", Mat. Res. Bull. 4, 213, (1969)

/142/ Secrist, D.R.
"Phase Equilibria in the System Boron Carbide-Silicon Carbide",
J. Am. Ceram. Soc. 47(3), 127, (1964)

/143/ Kiefer, R.; Gugel, E.; Leimer, G.; Ettmayer, P.
"Untersuchungen im System Bor-Kohlenstoff-Silicium",
Ber. Dt. Keram. Ges. 49(2), 44 (1972)

/144/ Lipp, A.; Röder, M.
"Verbindungen im System B-C-Si bzw. B-Si",
Z. anorg. allg. Chemie 344(5-6), 225-229, (1966)

/145/ Niemyski
J. Cryst. Growth 5, 401, (1969)

/146/ Proshazka, S.
Offenlegungsschrifft 27 34 425 (1978)

/147/ Proshazka, S.
US-Patent 4, 081, 284 (1978)

/148/ Schwetz, K.A.; Reinmuht, K.; Lipp, A.
Sprechsaal 116 (1983), S. 1063-1070

/149/ Leimer, G.
Dissertation, Universität Wien (1970)

/150/ Gugel, E.; Kieffer, R.; Leimer, R. und Ettmayer, P.
"Investigations in the Ternary System Boron-Carbon-Silicon",
Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 364, Solid State Chemistry, Proc. of 5th Math. Res. Symposium. (1972)

/151/ Firma Elektroschmelzwerke Kempten
Datenblatt für EKasicR Siliciumcarbid-Sinterkörper, (1989).

/152/ Knoch, H,; Kracker, J.
"Gesintertes SiC", Ceram. Forum Int., 5, 159-163, (1987)

/153/ Brandstädter, A.; Koizlik, K.; Linke, J.; Nickel, H.
"Untersuchungen zum Gefüge und zum thermomechanischenVerhalten ausgesuchter Siliciumcarbidqualitäten im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in Fusionsreaktoren",
Berichte des Forschungszentrums Jülich: Jül-2380, (1990)

/154/ Grellner, W.; Schwetz, K.A.; Lipp, A.
"Fracture Phenomena of Sintered a-SiC", In: Special Ceramics 7
Hrsg.:D. Taylor, P. Popper, Brit. Ceram, Res. Ass., Stoke-on-Trent, 2736, (1981)

/155/ Thümmler, I.
"Sintering and High Temperature Properties of Si_3N_4 and SiC",
Mat. Sci. Res. 13, 147-277 (1980)

/156/ Kriegesmann, J.
"Biegefestigkeitsuntersuchungen an heißgepreßtem Siliciumcarbid",
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft,
Verlag der DKG Bad Honnef, Band 55 (1978) Nr. 8, S. 391-430.

/157/ Schaffer, P.T.B.
"A Review of the Structure of Silicon Carbide", Acta Cryst., Sect. B, 25, 477-488, (1969)

/158/ Kienel, G.
ZwF 77 (1982) 43-48

/159/ Weibull, W.
"A Statistical Theory of the Strength of Material",
Ingeniörsvetenskap, Akad. Handlingar 151, (1939).

/160/ Hoffman, R.W.
"Stress Distributions and Thin Film Mechanical Properties",
Surface and Interface Analysis, 3, 62-66 (1981)

/161/ Murakami, M.; Kuan, T.S.; Blech, I.
"Mechanical Properties of Thin Films on Substrates",
Treat. on Mat. Sci. and Techn., Vol. 11, 163-210, Academic Press (1982)

/162/ Kriegesmann, J.
"Herstellung und Eigenschaften von Siliciumcarbidkeramiken",
Technische Keramik, Ausgabe 2., Vulkan Verlag Essen (1990)

/163/ Nikolopoulos, P.; Agathopoulos, S.; Angelopoulos, G.N.; Naoumidis, A.; Grübmeier, H.
"Wettability and Interfacial Energies in SiC-Liquid Metal Systems",
J. Mat. Sc. 27 (1992) 139-145.

/164/ Täffner, U.; Telle, R.; Schäfer, U.
"Metallographic Investigations of Phase Boundaries between Boron Carbide and Silicon-Containing Melts", Pract. Met. 25 (1988) 17-27

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den Herren R. Münzer und A. Gupta für ihre Hilfestellung bei der Versuchsdurchführung bzw. Herstellung der Beschichtungen.

Weiterhin danken wir den Herren Dr. Kesternich/IFF (TEM-Untersuchungen), H. Hoven (metallographische Untersuchungen), P. Lersch (Röntgendiffraktometrie), H. Grübmeier (Mikrosonde Untersuchungen), Dr. Wallura und F. Els (REM-Untersuchungen) für ihre Unterstützung.