



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

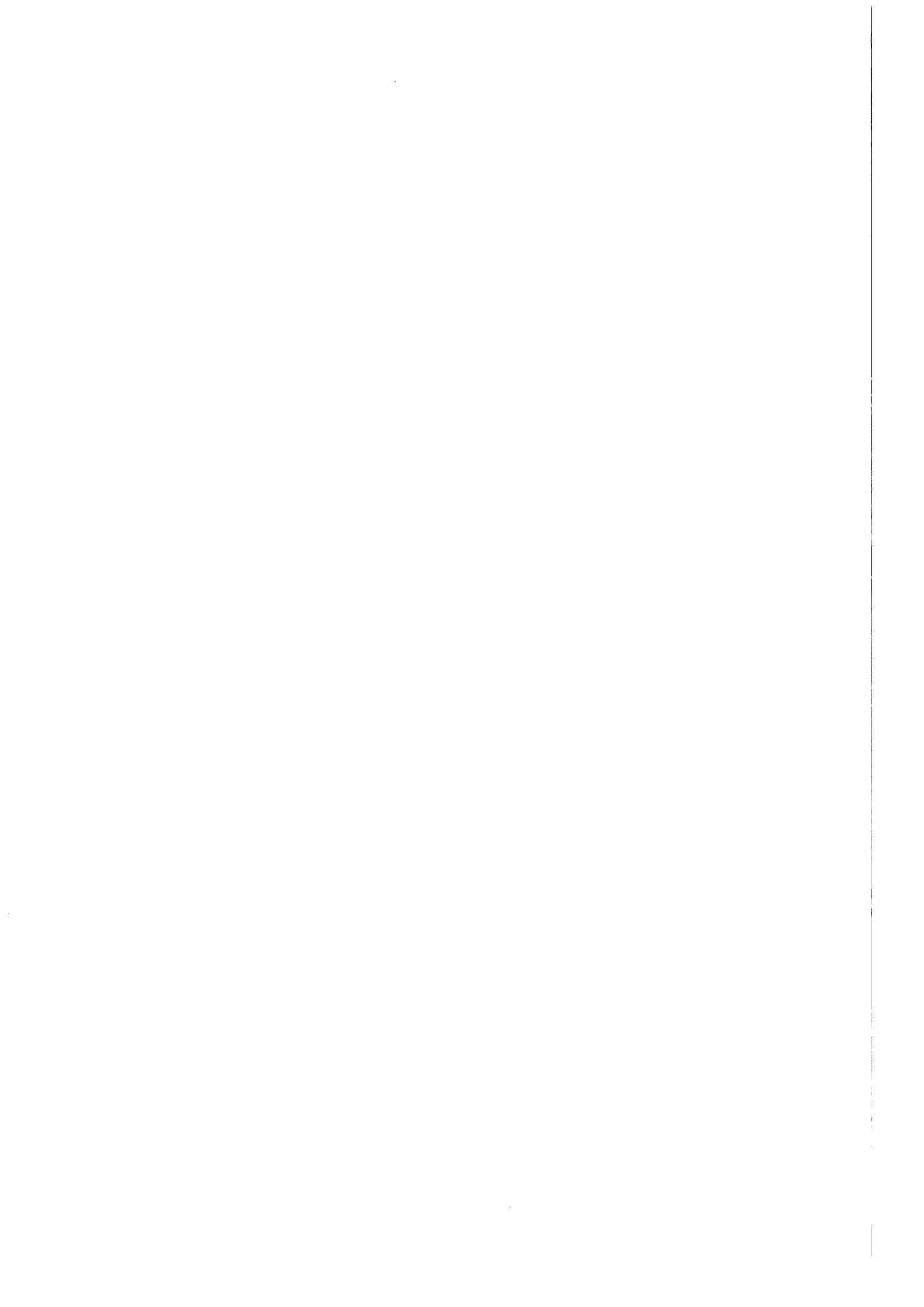
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6173

**Elektrische Heizbarkeit
und Mikrostrukturierbarkeit
einer Mischkeramik aus
Aluminiumoxid und
Titannitrid**

V. Winter

Institut für Materialforschung

Oktober 1998



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6173

**Elektrische Heizbarkeit und Mikrostrukturierbarkeit einer
Mischkeramik aus Aluminiumoxid und Titannitrid***

V. Winter

Institut für Materialforschung

*Dissertation genehmigt von der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

Elektrische Heizbarkeit und Mikrostrukturierbarkeit einer Mischkeramik aus Aluminiumoxid und Titanitrid

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ wurde hinsichtlich seiner Eignung zum Einsatz als Heizmaterial und zur Mikrostrukturierung untersucht. Proben aus Pulvermischungen mit 8 vol.-% bis 50 vol.-% TiN wurden trockenengepreßt und bei 1750 °C in Stickstoff auf über 98 % th.D. verdichtet. Alle Mischungen mit mehr als 18 vol.-% TiN sind metallisch leitend. Die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes mit der Zusammensetzung wird am besten durch die Perkolations-theorie für Kugelpackungen beschrieben. Der spez. el. Widerstand konnte zwischen 50 $\mu\Omega\text{cm}$ und 500 $\text{m}\Omega\text{cm}$ eingestellt werden. Die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Mischungen von Al_2O_3 und TiN ermöglicht die Herstellung von Heizelementen, deren Kontakte im Betrieb kalt bleiben. Dazu muß für die Kontakte eine TiN-reiche Mischung (z.B. 40 vol.-% TiN) und für den Heizbereich eine TiN-arme Mischung (z.B. 20 vol.-% TiN) eingesetzt werden. Die Stromzuführungen können durch Klemmen oder Stecken angebracht werden, ohne ein Lot zu verwenden. Diese Heizelemente wurden bei 600 °C für einige Wochen an Luft betrieben. Die Oxidation des TiN läßt sich durch Aufbringen einer Schutzschicht aus Al_2O_3 verhindern.

Mikrostrukturen ließen sich durch Prägen von keramischen Grünfolien oder funken-erosiv an gesinterten Teilen erzeugen. Sowohl die Drahterosion als auch die Senkerosion wurden hierzu angewandt. Die kleinsten Strukturen hatten Abmessungen von ca. 30 μm .

Es wurde eine Syntheseroute zur Herstellung submikrometerskaligen Titanitrids verfolgt. TiCl_4 wurde mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ umgesetzt und ein organischer Vorläufer erhalten, der pyrolytisch in TiN zersetzt wurde. Die daraus hergestellten Preßkörper ließen sich bei 1750 °C drucklos verdichten.

Heating and Micro-Patterning of an Al₂O₃ / TiN Ceramic

The Al₂O₃/TiN-System was investigated in order to prove both its feasibility as material for heating elements and its capability for generating microscaled patterns. Powders were mixed in different ratios from 8 % to 50 % TiN by volume and subsequently dry-pressed. Bodies exceeding 98 % th.d. were achieved by sintering at 1750 °C in a nitrogen atmosphere. All bodies that contain at least 18 % TiN exhibit metal-like conductivity. The change of resistivity with the TiN content is best described by the percolation theory for close packings of spheres. Actually, resistivity could be adjusted inbetween 50 μΩcm and 500 mΩcm. Using at least two different mixtures of alumina and titanium nitride allows the fabrication of heating elements with cold ends and a hot region. Therefore the ends must contain more TiN (e.g. 40 %) than the heated region (e.g. 20 %). Lead wires can be mechanically attached without using a solder. These heating elements can be operated in air at a temperature of 600 °C for several weeks. Oxidation of TiN is prevented by applying an alumina coating on the heatable region.

Microscaled patterns were generated by stamping of ceramic tapes and by electrical discharge machining (EDM). Both wire erosion and die sinking were applied. The smallest dimensions that could be achieved had 30 μm in width.

Additionally, the synthesis of a submicronscaled titanium nitride was carried out. TiCl₄ was reacted with [(CH₃)₃Si]₂NH to form a precursor that could be pyrolytically decomposed into titanium nitride. Pellets made of this powder could be densified by sintering at 1750 °C without applying pressure.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Auswahlkriterien für elektrisch heizbare Keramiken	3
2.2	Die Keramik Al_2O_3 / TiN	8
2.2.1	Das quaternäre System Ti – Al – O – N	8
2.2.2	Eigenschaften von Aluminiumoxid	11
2.2.3	Eigenschaften von Titanitrid	13
2.3	Die Leitfähigkeit von Zweiphasengemischen	15
2.4	Verfahren zur Mikrostrukturierung	20
2.5	Die Synthese von TiN aus organischen Vorstufen	25
3	Experimentalteil	27
3.1	Herstellung von Al_2O_3 / TiN-Keramiken	27
3.1.1	Masseherstellung aus kommerziellen Pulvern	27
3.1.2	Synthese von TiN und Herstellung von Al_2O_3 / TiN-Mischungen	28
3.1.3	Formgebung und Sintern	31
3.2	Charakterisierungsmethoden	31
3.3	Heizelemente	38
3.4	Mikrostrukturierung	41
4	Ergebnisse	43
4.1	Charakterisierung	43
4.2	Kontaktierung und Betrieb Heizelementen	53
4.3	Mikrostrukturierung	60
4.4	Synthese	73
5	Diskussion	84
6	Zusammenfassung	93
7	Literatur	95
8	Anhang	99

1 Einleitung

Zu den bedeutendsten Entwicklungen dieses Jahrhunderts gehört die Mikroelektronik. Mit der Erfindung der ersten programmgesteuerten Rechenmaschine durch Konrad Zuse im Jahre 1941 begann die Entwicklung immer leistungsfähigerer und kleinerer Rechner. Heute haben Mikrochips in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens Einzug gehalten und sind daraus nicht mehr wegzudenken. Die Einsatzgebiete reichen von Haushaltsgeräten und Computern über das Automobil und die Telekommunikationstechnik bis zu Anwendungen in der Rüstung und der Weltraumtechnik. Die grundlegende Idee, die zu diesem Erfolg geführt hat, ist der Natur abgeschaut. Es ist die stetige Optimierung hinsichtlich Material- und Energieaufwand, die zu einer Miniaturisierung führt. Es liegt nahe, dieses Konzept ganz allgemein auf die Entwicklung eines beliebigen Systems zu übertragen. Die Mikroelektronik ermöglicht aber nur die Herstellung derartig optimierter Steuereinheiten. Die damit gesteuerten Aktoren oder Sensoren genügen bis heute in den wenigsten Fällen diesen Ansprüchen. Von Mikrosystemen spricht man, wenn die Steuereinheit und auch die übrigen Komponenten in einem miniaturisierten System integriert sind. Zur Herstellung von Mikrokomponenten für die verschiedensten Aufgabenstellungen mußten gänzlich neue Formgebungsverfahren wie z. B. das LIGA-Verfahren (MENZ & BLEY, 1993) entwickelt werden, um neben dem Silicium, dem Hauptwerkstoff der Mikroelektronik, auch andere Werkstoffe der Mikrosystemtechnik zugänglich zu machen. Technische Keramiken werden aufgrund ihrer schwierigen Bearbeitbarkeit und ihres zumeist hohen Preises auch in der makroskopischen Welt weit weniger häufig eingesetzt als Metalle oder Kunststoffe. Für spezielle Anwendungen ist ihr Einsatz jedoch unabdingbar. Das Material, das beispielsweise die günstigsten piezoelektrischen Eigenschaften zeigt, ist das Bleizirkonat-Titanat (PZT) – eine Keramik. Für die Mikrosystemtechnik verspricht man sich von ihr, das Anwendungsfeld der elektrisch ansteuerbaren, mechanischen Stellglieder erschließen zu können. In der chemischen Verfahrenstechnik werden die gute Korrosions- und Temperaturbeständigkeit der Keramiken z. B. zum Bau von Wärmetauschern ausgenutzt. Die ersten Mikrostrukturwärmetauscher wurden aus Metall hergestellt und haben ungefähr die Abmaße von 1 cm x 1 cm x 1 cm. Zwei Gase oder Flüssigkeiten durchströmen in zwei kreuzweise angeordneten Passagen

mehr als 8000 Kanäle, die das gesamte Volumen durchziehen. Das besonders hohe Verhältnis von innerer Oberfläche zum Volumen ermöglicht die hohe Übertragungsleistung von bis zu 20 kW (MENZ & BLEY, 1993). Durch eine geringfügige Abwandlung des Designs lassen sich auch Mikrostrukturreaktoren fertigen. Hierzu werden die beiden Edukte in diesem kleinen Volumen zusammengeführt, um sie zu einem Produkt reagieren zu lassen. Der Wunsch, thermisch aktivierte Reaktionen stattfinden zu lassen, begründet einen Entwicklungsbedarf für Heizelemente, die in der Mikrosystemtechnik eingesetzt werden können. Von anderen makroskopischen Anwendungen ist bekannt, daß die Einbettung einer metallischen Heizwendel in eine Keramik mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Eine bedeutende Vereinfachung würde sich jedoch ergeben, wenn sich Heizelemente vollkeramisch herstellen ließen.

Die vorliegende Arbeit hat zur Aufgabe, eine elektrisch leitfähige Keramik zu entwickeln, die sich durch Stromfluß erhitzen läßt und die sich darüber hinaus auch mikrostrukturieren lassen soll. Besonderes Augenmerk bei der Auswahl eines geeigneten Systems ist hierbei auf die Kombinierbarkeit mit anderen keramischen Systemen zu richten. Dies betrifft die chemische Verträglichkeit, aber auch physikalische Eigenschaften, wie z.B. den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Mikrostrukturierbarkeit ist in erster Linie eine Frage der Korngröße des zu strukturierenden Materials. Grundsätzlich ist daher der Einsatz einer sehr feinkörnigen Keramik zu bevorzugen.

2 Grundlagen

Im vorliegenden Kapitel wird allgemein auf das Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit eingegangen und einige Beispiele für leitfähige Keramiken genannt. Hieraus wird die Wahl von Titanitrid als leitender Keramik abgeleitet und die besondere Eignung des Zweistoffsystems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ begründet. Das quaternäre System Ti – Al – O – N wird vorgestellt und hinsichtlich der thermodynamischen Beständigkeit der Verbindungen Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanitrid (TiN) erörtert. Im Anschluß daran wird auf die Möglichkeit eingegangen, die Leitfähigkeit von Zweiphasengemischen vorherzusagen. Ein besonderer Aspekt der Formgebung ist die Erzeugung von Mikrostrukturen in der Keramik. Insbesondere auf die funkenerosiven Bearbeitungsverfahren, die die Leitfähigkeit der Keramik ausnutzen, wird hier näher eingegangen. Abschließend wird ein Verfahren zur Herstellung nanoskaligen Titanitrids vorgestellt. Die Motivation zum Einsatz dieser Syntheseroute entspringt den Ausführungen in Kapitel 2.3.

2.1 Auswahlkriterien für elektrisch heizbare Keramiken

Unter den Keramiken sind alle Arten von elektrischen Leitern vertreten. Man kennt Keramiken mit sehr hohen spezifischen elektrischen Widerständen, wie z.B. Al_2O_3 und MgO , die daher als Isolatoren eingesetzt werden. Neben Isolatoren gibt es ionisch leitende, halbleitende und metallisch leitende Keramiken. Schließlich gehören auch die Hochtemperatursupraleiter wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu den Keramiken. Außer den Isolatoren und Supraleitern können im Prinzip alle Leiter als Heizmaterialien eingesetzt werden. Der Leitungsmechanismus entscheidet darüber, ob ein Material bei Raumtemperatur einen hohen oder niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand besitzt und wie sich dieser im Betrieb, also bei einer Temperaturerhöhung, verändert. Generell sind für die Leitfähigkeit in einem Material zwei Parameter verantwortlich. Diese sind die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Bei metallischen Leitern tragen ausschließlich Elektronen zur Leitfähigkeit bei. Sie treten delokalisiert auf und können sich annähernd frei bewegen. Leerstellen, Fremdatome oder andere Störungen der Struktur führen zur Streuung der Elektronen. Diese Defekte beeinflussen die Beweglichkeit und sind temperatur-

unabhängig. Dagegen ist die Streuung der Elektronen an den Gitterphononen temperaturabhängig und nimmt bei steigender Temperatur stetig zu (GRÄFEN, 1991). Der spezifische Widerstand wird also durch zwei unabhängige Streueffekte bestimmt. Die Ladungsträgerkonzentration ist bei metallischen Leitern nicht von der Temperatur abhängig, so daß kein weiterer Faktor berücksichtigt werden muß. Nach der Matthiessen-Regel setzt sich der spezifische Widerstand ρ_T , dem Reziprokwert der Leitfähigkeit, additiv aus dem temperaturunabhängigen Teil ρ_s und dem temperaturabhängigen Teil φT zusammen:

$$\rho_T = \rho_s + \varphi T \quad (1)$$

Hierin wird φ als Temperaturkoeffizient bezeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt der spezifische Widerstand linear zu. Meist wird jedoch der spezifische Temperaturkoeffizient α_T angegeben, der wie folgt definiert ist:

$$\alpha_T = \frac{\varphi}{\rho_T} \quad (2)$$

Da α_T keine Materialkonstante ist, sondern selbst temperaturabhängig ist, muß eine Bezugstemperatur (meist Raumtemperatur) angegeben werden. Charakteristisch für metallische Leiter ist ein positiver spezifischer Temperaturkoeffizient α_T .

Halbleiter verfügen nicht generell über delokalisierte Elektronen. Erst durch eine thermische Aktivierung können Elektronen die Potentialbarriere überwinden und vom Valenzband in das Leitungsband gelangen. Sind die Elektronen einmal beweglich, werden sie wie bei der metallischen Leitung nur durch Gitterstörungen und Gitterphononen behindert. Der Einfluß der Temperatur auf die Ladungsträgerkonzentration ist wesentlich größer als auf die Beweglichkeit. Daher nimmt bei Halbleitern der spezifische Widerstand mit der Temperatur ab.

Üblicherweise werden Halbleiter gezielt mit Elementen anderer Wertigkeit dotiert. Wird z.B. in einem Siliciumeinkristall ein Teil der Atome durch Phosphoratomer ersetzt, so kann der spezifische Widerstand um einige Größenordnungen herabgesetzt werden. Von jedem Phosphoratom kann das verbleibende nicht bindende Elektron des Valenzbandes leicht in das Leitungsband angehoben werden. Es

entsteht ein sogenannter n-Halbleiter. Wird Silicium z.B. mit Bor dotiert, entsteht ein p-Halbleiter.

Bei den Ionenleitern und einigen speziellen Halbleitern können sich die Ladungsträger nur „hüpfend“ bewegen, man spricht von Hopping-Leitung. Im Gegensatz zur Bandleitung findet eine Wechselwirkung der Ladungsträger mit den individuellen Gitterbausteinen statt. Sprungartig wechseln die Elektronen (oder Ionen) ihre Plätze, sind also zwischen den Platzwechseln ortsgebunden. Daraus ergeben sich deutlich geringere Beweglichkeiten als für delokalisierte Elektronen. Auch dieser Vorgang bedarf einer thermischen Aktivierung, weshalb der spezifische elektrische Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt. Ein Beispiel für eine solche Keramik ist Zirconiumdioxid (ZrO_2). Hier sind die Sauerstoffionen die Ladungsträger. Diese Eigenschaft macht man sich bei Sauerstoffsensoren zunutze. Einen Überblick über Leitfähigkeitsmechanismen von Keramiken gibt SCHAUMBURG (1994).

Für Heizelemente werden fast ausschließlich Metalle eingesetzt. Die besonderen Vorteile liegen in der guten Verfügbarkeit und der einfachen Bearbeitbarkeit. Nur für spezielle Zwecke werden auch Graphit oder Siliciumcarbid (SiC) von den nichtmetallischen Materialien eingesetzt. Nachteil dieser Materialien ist jedoch ihr negativer Temperaturkoeffizient φ . Er macht eine komplizierte elektronische Ansteuerung erforderlich, weil mit allmählicher Erwärmung der spez. el. Widerstand abnimmt und damit Strom und Temperatur ansonsten unkontrolliert ansteigen würden. Von besonderem Interesse sind daher alle die Keramiken, die ein metallisches Leitverhalten aufweisen und die bis zu möglichst hohen Temperaturen einsetzbar sind.

Zu den metallisch leitenden Hochtemperatur-Keramiken gehören die Boride, Carbide und Nitride der Übergangsmetalle, einschließlich der Lanthanoide und Actinoide. Eng verwandt sind die Monoxide, die allerdings nicht zu den Hochtemperatur-Keramiken gerechnet werden. Die nichtoxidischen Verbindungen haben definitionsgemäß hohe Schmelzpunkte ($>1800\text{ °C}$) und zeichnen sich darüber hinaus durch eine hohe Härte, eine gute Wärmeleitfähigkeit und einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aus. In der Literatur unterliegen die spezifischen Widerstände dieser Verbindungen starken Schwankungen. Dies liegt daran, daß die Verbindungen nicht stöchiometrisch sind und die Carbide, Nitride und Monoxide

vollständige und lückenlose Mischbarkeit zeigen. Von Nachteil sind die geringe Oxidationsbeständigkeit bei höheren Temperaturen. Bei der Herstellung wirkt sich der hohe Schmelzpunkt nachteilig aus, da mehr Energie und Spezialöfen zum Erreichen der Sintertemperaturen eingesetzt werden müssen. Zudem macht die hohe Härte eine Bearbeitung kostenintensiv oder gar unmöglich.

Eine Möglichkeit, den Problemen bei der Herstellung zu begegnen, ist, die leitfähige Keramik homogen einer Matrixkeramik beizumischen, die selbst nicht leitfähig zu sein braucht. Als Matrix ist eine Keramik zu wählen, die stabil neben der leitenden Keramik vorliegt, einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist und sich leichter sintern und bearbeiten läßt. Als zusätzlichen Vorteil bietet ein solcher zweiphasiger Werkstoff die Möglichkeit, den spezifischen elektrischen Widerstand über das Mischungsverhältnis gezielt einstellen zu können. Hierauf wird in Kapitel 2.3 genauer eingegangen. Die Auswahl einer geeigneten Materialkombination erfolgt aus technischen und wirtschaftlichen Gründen. Dazu sind in Tabelle 2-1 die Eigenschaften einiger elektrisch leitfähiger Keramiken und möglicher Matrixkeramiken dargestellt. Um einen Vergleich mit metallenen Leitern zu geben, sind auch die Eigenschaften des Kupfers aufgeführt.

Tabelle 2-1: Übersicht einiger Eigenschaften elektrisch leitender Keramiken und möglicher Matrixmaterialien. Zum Vergleich sind auch die Eigenschaften des Kupfers aufgeführt.

	spez. el. Widerstand [Ωcm]		therm. Ausdehnung [$10^{-6}/\text{K}$]		therm. Leitfähigkeit [W/mK]	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]		Dichte [g/cm^3]	
Cu	$0,17 \cdot 10^{-5}$ (1)		16,5 (1)		400 (1)	1083 (1)		8,96 (1)	
TiC	$5,5\text{--}25 \cdot 10^{-5}$ (2)		6,4 (2)		19–35 (6)	3157 (2)		4,91 (2)	
TiN	$2,0 \cdot 10^{-5}$ (3)		8,9 (5)		10–26 (6)	2980 (2)		5,43 (1)	
TiB ₂	$0,9 \cdot 10^{-5}$ (4)		5,6 (4)		66 (4)	3225 (4)		4,52 (4)	
ZrC	$7,1 \cdot 10^{-5}$ (2)		6,7 (2)		–	3540 (2)		6,56 (2)	
ZrN	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (2)		7,3 (2)		–	2980 (2)		–	
ZrB ₂	$0,9 \cdot 10^{-5}$ (4)		5,9 (4)		60 (4)	3245 (4)		6,1 (4)	
Si ₃ N ₄	10^{13} (4)		2,75 (3)		9–30 (4)	1900 (3)		3,2–3,5 (4)	
SiC	0,001–10 (4)		4,6 (3)		63–155 (4)	2500 (3)		3,2 (4)	
ZrO ₂	40 (1000 $^{\circ}\text{C}$) (1)		10 (3)		2 (4)	2500 (3)		5,8 (4)	
Al ₂ O ₃	10^{12} (1)		9 (3)		27 (6)	2045 (7)		3,97 (8)	

Die Quellenangaben beziehen sich auf 1) LIDE (1992-1993), 2) PIERSON (1996), 3) WANG et al. (1995), 4) SCHNEIDER (1991), 5) TOULOUKIAN (1977), 6) TOULOUKIAN (1970), 7) HOLLEMAN et al. (1985) und 8) ALFA (1997).

Die Carbide haben im Vergleich zu den Nitriden und Boriden der entsprechenden Metalle die höchsten spezifischen Widerstände, die höchsten Schmelzpunkte und die höchsten Härten. Dies bedeutet, daß einer Matrix die vergleichsweise höchsten Anteile beigemischt werden müßten, um einen bestimmten spezifischen Widerstand einzustellen. Auch die Sinterbedingungen und die Bearbeitbarkeit sind am ungünstigsten. Hinzu kommt, daß die Carbide in einer Argonatmosphäre gesintert werden müssen, was sehr kostenintensiv ist. In einer Stickstoffatmosphäre wird z.B. das TiC schon bei 1000 °C bis 1300 °C vollständig nitriert (WANG et al., 1995). Die Boride zeigen die vergleichsweise günstigsten physikalischen Eigenschaften. An Luft (MATSUSHITA et al., 1993) oder auch neben Al₂O₃ (BELLOSI et al., 1992) neigen sie allerdings zur Bildung von Boraten, die nicht leitfähig sind. Zudem weisen die Boride aufgrund ihrer hexagonalen Struktur einen anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, der sich nachteilig auswirkt. Insgesamt betrachtet stellen die Nitride die geeignetsten Materialien dar, die untereinander sehr ähnlich sind. Aus rein wirtschaftlichen Gründen wird das Titanitrid (TiN) den übrigen vorgezogen.

Unter den Konstruktionskeramiken ragen das Siliciumnitrid (Si₃N₄) und das SiC durch ihre guten mechanischen Eigenschaften hervor. Ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen jedoch deutlich niedriger als der von TiN. Im Heizbetrieb wäre mit erheblichen mechanischen Spannungen zu rechnen, die insbesondere bei zyklischen Beanspruchungen nicht wünschenswert sind. Weitere gängige Konstruktionskeramiken sind das mit Yttrium stabilisierte kubische ZrO₂ und das Al₂O₃. Nachteilig für den Einsatz von ZrO₂ als Matrixmaterial ist die hohe Beweglichkeit des Sauerstoffs. Sie führt zu einem dazu, daß das ZrO₂ bei höheren Temperaturen selbst leitfähig wird. Ferner ist anzunehmen, daß sich die Oxidation des TiN deswegen nicht nur auf die Oberfläche beschränkt, sondern sich auf das gesamte Volumen auswirkt. Das Al₂O₃ hingegen weist neben einem passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten gute mechanische Eigenschaften auf und ist chemisch beständig. Al₂O₃ wird daher als geeignetes Matrixmaterial betrachtet, in das TiN als leitende Phase eingelagert werden soll. Auf die Stabilität von Al₂O₃ neben TiN wird im folgenden Kapitel eingegangen werden.

2.2 Die Keramik Al_2O_3 / TiN

Für den in dieser Arbeit vorgesehenen Einsatz der Al_2O_3 /TiN-Keramik zum Heizen steht die thermodynamische Stabilität des Stoffverbundes im Vordergrund. Auf die zahlreichen Untersuchungen bezüglich der Festigkeit und anderer mechanischer Eigenschaften wird hier nicht eingegangen. Zunächst wird die Lage von Al_2O_3 und TiN im quaternären System ihrer Komponenten beschrieben. Weitere Eigenschaften der Verbindungen werden im Anschluß daran vorgestellt.

2.2.1 Das quaternäre System Ti – Al – O – N

Ob die Phasen TiN und Al_2O_3 stabil nebeneinander vorliegen, ist anhand des Phasendiagramms abzulesen. Allgemein ist hierzu das quaternäre System der Einzelkomponenten Titan (Ti), Aluminium (Al), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) zu betrachten. Quaternäre Systeme werden für einen konstanten Druck und eine konstante Temperatur dargestellt. Dabei bilden die vier Komponenten (Ti – Al – O – N) die Ecken eines Tetraeders. Die sechs Kanten stellen die binären Systeme zwischen den jeweiligen Elementen dar und die vier Tetraederflächen die entsprechenden ternären Randsysteme. Quaternäre Phasen liegen im Inneren des Tetraeders. Abbildung 2-1 zeigt das quaternäre Phasendiagramm Ti – Al – O – N,

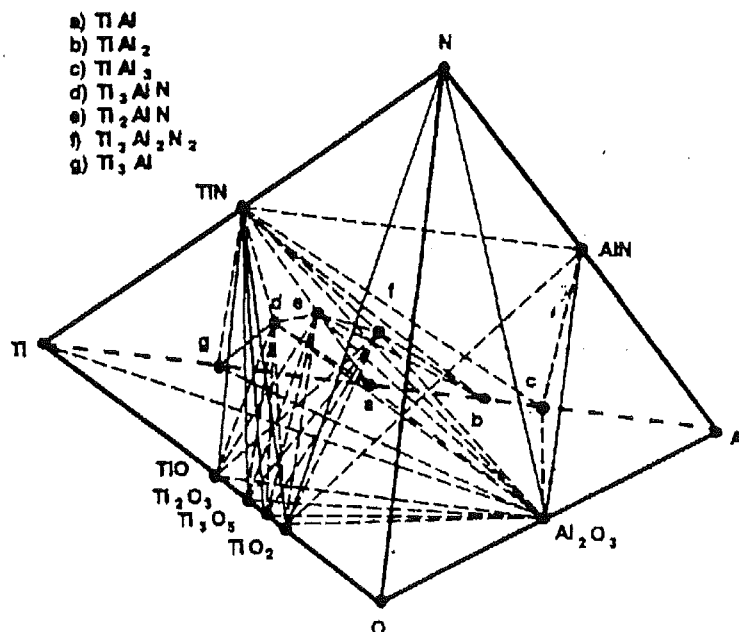


Abbildung 2-1: Phasendiagramm Ti – Al – O – N für 450 °C bis 550 °C aus CARON et al. (1996).

gültig für den Temperaturbereich von 450 °C bis 550 °C und Normaldruck, wie es von CARON et al. (1996) ermittelt wurde.

Da die Stabilität von Al_2O_3 neben TiN nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bis zu Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes interessiert, müssen die Phasendiagramme verschiedener Temperaturbereiche betrachtet werden. Eine systematische Untersuchung des quaternären Systems Ti – Al – O – N über einen weiteren Temperaturbereich ist bis heute lückenhaft. Es liegen nur Berechnungen für den Bereich von 450 °C bis 550 °C (CARON et al., 1996) und für 800 °C (SHIH et al., 1995) vor. Für höhere Temperaturen wurden keine Berechnungen durchgeführt. Experimente, eine quaternäre Phase zu synthetisieren, wurden z.B. von MOCELLIN & BAYER (1985), von PERERA (1990) und von PERERA et al. (1992) durchgeführt. Bis heute sind keine quaternären Verbindungen dieses Systems bekannt. PERERA (1990) erwähnt lediglich einen Aluminium-Oxynitrid-Spinell, der mit Titan angereichert sei. Von dem gut untersuchten System Si - Al - O - N können keine Analogien abgeleitet werden (PERERA et al., 1992), da die Bildung ähnlicher Strukturen wie die der Silikate und Alumosilikate von Titan nicht bekannt sind. Zudem ist Titan kein guter Glasbildner.

Die vier **ternären Randsysteme** sind weitaus besser bekannt. Das System **Ti - Al - O** wird schon von LANG et al. (1952) beschrieben und gilt auch heute nahezu unverändert. Die einzige ternäre Verbindung, das Al_2TiO_5 , erlangte auch technische Bedeutung aufgrund seiner guten Thermoschockbeständigkeit und seines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (BROOK, 1991). Im System **Ti - Al - N** sind drei Phasen bekannt (CARON et al., 1996). Es handelt sich hierbei um Einlagerungsverbindungen, wie sie auf metallurgischem Wege hergestellt werden können. Die Hauptphase im System **Al - O - N** ist ein Spinell mit der Zusammensetzung: $\text{Al}_{(8+x)/3}\text{O}_{4+x}\text{N}_x$, er wird erst bei hohen Temperaturen um 1800 °C gebildet (PERERA, 1990). Im verbleibenden Randsystem **Ti - O - N** tritt $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ als ternäre Phase mit einem weiten Homogenitätsbereich auf. Die reinen Endglieder gehören den binären Systemen Ti - O und Ti - N an. Für 1300 °C liegen eine Berechnung und unterstützende Experimente aus einer Arbeit von ROTHER (1994) vor.

Von den **binären Randsystemen** mit Aluminium sind zwei von besonderer Bedeutung für die Keramik: Das System **Al - O** (WRIEDT, 1985) und das System

Al - N (WRIEDT, 1986). Hier sind nur die binären Verbindungen Al_2O_3 (s. Kapitel 2.2.2) und AlN stabil. Sie gehören zu den wichtigsten technischen Keramiken. Das System **Al - Ti** enthält vier intermetallische Verbindungen, von denen das TiAl_3 für die hiesige Betrachtung am wichtigsten ist (s.u.). Einen Überblick über das System liefert KATTNER et al. (1992). Wie auch das Aluminium, bildet Titan mit Sauerstoff und Stickstoff wichtige keramische Verbindungen. Das System **Ti - O**, beschrieben von MURRAY & WRIEDT (1987), enthält die Verbindung TiO_2 und seine Suboxide: Ti_3O_5 , Ti_2O_5 , das dem TiN strukturverwandte TiO und Ti_3O_2 , das nur unterhalb von $940\text{ }^\circ\text{C}$ stabil vorliegt. Über die Herstellung und einige Eigenschaften der Suboxide berichten LYUBIMOV et al. (1987). Im System **Ti - N** treten als feste Phasen neben den Titanmodifikationen das bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ stabile Ti_2N auf und eine als δ' bezeichnete und bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ stabile Phase (WRIEDT & MURRAY, 1987). Die δ' -Phase enthält ca. 37,5 at.-% Stickstoff. Das kubische TiN existiert bei $2350\text{ }^\circ\text{C}$ bis zu einer Konzentration von nur 28 at.-% Stickstoff und schmilzt in der stöchiometrischen Zusammensetzung erst oberhalb von $2980\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 2.2.3).

Nach den Berechnungen von CARON et al. (1996) können Al_2O_3 und TiN im quaternären System **Ti - Al - O - N** durch eine Linie verbunden werden, d.h. das System Al_2O_3 - TiN ist ein binäres System. Alle Mischungen aus Al_2O_3 und TiN werden stets durch dieses System beschrieben. Erst wenn eine der metallischen oder gasförmigen Komponenten im Über- oder Unterschub vorliegen, muß die Zusammensetzung durch das quaternäre System beschrieben werden.

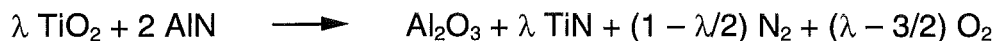
Würde man Aluminium zu einer Mischung aus Al_2O_3 und TiN hinzugeben, so würde der die Zusammensetzung repräsentierende Punkt die Gerade des binären Systems Al_2O_3 - TiN in Richtung des Aluminiums verlassen. Dieser Punkt liegt im Stabilitätsbereich der vier Phasen Al_2O_3 , TiN , AlN und TiAl_3 (s. Abbildung 2-1). Mit Aluminium würde bei Temperaturen oberhalb von $550\text{ }^\circ\text{C}$ AlN und TiAl_3 gebildet werden (BHANSALI et al., 1990). Das Al_2O_3 verhält sich hierbei inert, aber das TiN wird nach folgender Reaktion umgesetzt :



Eine Verunreinigung durch elementares Aluminium kann jedoch praktisch ausgeschlossen werden. Eine Abweichung zu höheren Stickstoffkonzentrationen ist durch die Stickstoffatmosphäre beim Sintern gegeben. Diese Zusammensetzung bewegt

sich im ternären System Al_2O_3 - TiN - N. Es ist also keine Reaktion zu erwarten. Die Bildung von AlN aus Al_2O_3 gelingt erst oberhalb von $1600\text{ }^\circ\text{C}$ und nur in Gegenwart von Kohlenstoff als Reduktionsmittel (BROOK, 1991). Ein erhöhter Stickstoffpartialdruck ist sogar vorteilhaft für TiN, weil es dem Ausgasen von Stickstoff aus der Struktur des TiN entgegenwirkt. Ein Überschuß an Titan bedingt ebenfalls keine Reaktion, da es in dem ternären System Al_2O_3 - TiN - Ti stabil neben den Ausgangskomponenten vorliegt. Unter den gegebenen Sinterbedingungen würde das Titan oberhalb von $1250\text{ }^\circ\text{C}$ allerdings zum TiN aufgestickt werden (KIEFFER & BENESOVSKY, 1963, S. 297). Von größter Bedeutung für die Praxis ist ein Überschuß an Sauerstoff, der bei höheren Temperaturen unbedingt zu vermeiden ist. Da Sauerstoff ersatzweise die Plätze des Stickstoffs in der TiN-Struktur einnehmen kann, würde sich bei geringen Konzentrationen zunächst $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ bilden. Aufgrund der höheren Affinität des Sauerstoffs zum Titan wird TiN als Pulver schon bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zum TiO_2 oxidiert (BELLOSI et al., 1990).

Die Stabilität von Al_2O_3 neben TiN bei Temperaturen oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ kann nur von bekannten Einzelreaktionen abgeleitet werden. Nach Versuchen von MOCELLIN & BAYER (1985) reagieren AlN und TiO_2 zwischen $950\text{ }^\circ\text{C}$ und $1350\text{ }^\circ\text{C}$ miteinander und bilden Al_2O_3 und TiN. Bei der Reaktion werden Stickstoff und Sauerstoff frei:



BELLOSI & BABINI (1992) stellten beim Sintern von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen bei $1800\text{ }^\circ\text{C}$ keine Reaktionen fest.

2.2.2 Eigenschaften von Aluminiumoxid

Aluminiumoxid tritt in verschiedenen Modifikationen auf, die sich mit Temperaturerhöhung irreversibel in die einzige stabile Phase, das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandeln (WEFERS & MISRA 1987). Von den Niedertemperaturmodifikationen ist lediglich das bis ca. $700\text{ }^\circ\text{C}$ stabile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von technischem Interesse. Als Konstruktionskeramik findet nur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Verwendung. Im folgenden ist mit Al_2O_3 stets $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gemeint.

In der Natur ist Aluminiumoxid selten zu finden und tritt als Korund oder noch seltener einkristallin als Saphir auf. Für technische Zwecke muß Aluminiumoxid daher erst aus Alumosilikaten gewonnen werden. Im Bayer-Verfahren werden große Mengen aus Bauxit gewonnen. Verfahrensbedingt ist das so dargestellte Al_2O_3 mit

NaO und CaO verunreinigt und findet für technische Keramiken weniger Verwendung. Al_2O_3 höherer Reinheit wird durch direkte Oxidation von Aluminium gewonnen. In geringeren Mengen erfolgt die Darstellung von hochreinem Al_2O_3 aus Salzen (SCHAUMBURG 1994), z.B. aus dem Ammonium-Aluminium-Sulfat $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Es sind mehrere Eigenschaften, die einen Einsatz von Al_2O_3 als technische Keramik interessant machen (s. Tabelle 2-2). Wegen seiner außerordentlich hohen Härte wird Al_2O_3 z.B. als Schleifmittel verwendet. Seine gute Festigkeit bis zu Temperaturen von 1000 °C und seine allgemein hohe Temperaturbeständigkeit werden z.B. genutzt, um Tiegel und Kessel auszukleiden, die in der Stahlindustrie eingesetzt werden. Gegenüber Stählen zeichnet sich Al_2O_3 zudem durch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aus und ist sogar gegenüber heißen Säuren stabil. Auch in den Bereichen Elektrik und Elektronik ist Aluminiumoxid weit verbreitet. Hier werden der hohe elektrische Isolationswiderstand und die für Keramiken vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt.

Al_2O_3 kristallisiert im trigonalen System in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Struktur wird von einer hexagonal dichtesten Packung von Sauerstoffatomen mit der Schichtabfolge ABAB... gebildet. Die Oktaederlücken sind zu zwei Dritteln mit Aluminiumatomen besetzt, die ebenfalls in Schichten (γ_i) zu einem Wabenmuster angeordnet sind (KLEBER, 1990). Die γ_1 -Schichten nehmen bezüglich der Struktur drei unterschiedliche Positionen ein, so daß die Struktur auch als eine Stapelung von $(001)_{\text{trig}}$ -Schichten mit der Abfolge $A\gamma_1B\gamma_2A\gamma_3B\gamma_1A\gamma_2B\gamma_3A...$ beschrieben werden kann.

Tabelle 2-2: Übersicht der Eigenschaften von Aluminiumoxid.

Eigenschaft		Quelle
Raumgruppe	$R\bar{3}c$	JCPDS * 42-1468
Gitterkonstante [nm]	a: 0,47588; c: 1,2992	JCPDS * 42-1468
Dichte [g/cm ³]	3,97	ALFA (1997)
Schmelzpunkt [°C]	2045	HOLLEMAN et al. (1985)
thermische Leitfähigkeit [W/mK]	27	TOULOUKIAN (1970)
thermische Ausdehnung [$10^{-6}/\text{K}$]	8 (bei 400 °C)	TOULOUKIAN (1977)
spez. el. Widerstand [Ωcm]	10^{12}	LIDE (1992-1993)
Vickershärte [GPa]	15	SCHNEIDER (1991)
E-Modul [GPa]	393	CAHN et al. (1994)

2.2.3 Eigenschaften von Titanitrid

Titan ist in der Erdkruste das zehnt häufigste Element. Da es keine ausgeprägten Lagerstätten bildet, ist seine Anreicherung schwierig und teuer. Als Titanitrid ist es in der Natur gar nicht zu finden. Es tritt oxidisch gebunden auf im TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit), im FeTiO_3 (Ilmenit), im CaTiO_3 (Perowskit) oder im $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ (Titanit).

Zur Darstellung von Titanitrid bieten sich mehrere Möglichkeiten. Titanitrid kann z.B. durch direkte Reduktion von TiO_2 mit Kohlenstoff in einer reinen Stickstoffatmosphäre bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden. Die Umsetzung geschieht nach folgender Hauptreaktion (KIEFFER & BENESOVSKY, 1963):



Das so erhaltene Titanitrid ist nicht sehr rein, da Kohlenstoff in die Struktur eingebaut wird und zur Bildung roter $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ Mischkristalle führt. Bekannt ist auch die Umsetzung von Titanhydrid in einer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen über $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Reines Titanitrid wird heute durch direktes Nitrieren von reinem Titan bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen (KIEFFER & BENESOVSKY, 1963).

Titan kristallisiert bei Raumtemperatur in der Struktur einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Das Atomradienverhältnis $r_{\text{X}} / r_{\text{Titan}}$ beträgt 0,504, wonach Stickstoff in den Oktaederlücken der Titanstruktur platznehmen könnte. Mit der Ausnahme des Cobalts nehmen aber alle Übergangsmetalle bei der Bildung ihrer Nitride oder Carbide eine andere Struktur ein (TOTH, 1971, S. 34). Im Titanitrid belegen die Titanatome die Plätze eines kubisch flächenzentrierten Gitters, es ändert sich also nur die Stapelfolge der dichtest gepackten Ebenen. In der entstandenen kubischen Struktur wird Stickstoff in statistischer Verteilung in die Oktaederlücken eingelagert. Man nennt diese Verbindungen auch Einlagerungsverbindungen. Bei strenger Stöchiometrie entspricht diese Struktur der von NaCl (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$, Strukturtyp: B1). Die Struktur des Titanitrids ist auch bei starken Abweichungen von der Stöchiometrie stabil. Der Existenzbereich liegt bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen $\text{TiN}_{0,6}$ und TiN_1 . Bei Raumtemperatur kann Titanitrid auch überstöchiometrisch als $\text{TiN}_{1,16}$ vorliegen. Selbst in der stöchiometrischen Zusammensetzung sind nicht alle Oktaederlücken besetzt. Sowohl in der Unterstruktur des Titans als auch in der des Stickstoffs gibt es Fehlstellen. Wegen der ähnlichen Atomradien kann neben Stickstoff auch Kohlenstoff oder Sauerstoff in das Titangitter eingelagert werden. Die

Mischbarkeit ist lückenlos in allen Verhältnissen möglich. Abhängig von der Anzahl der besetzten Oktaederplätze und der Atomart verändert sich auch die Gitterkonstante. Maximal ist die Gitterkonstante für die stöchiometrische Zusammensetzung und fällt in Richtung höherer Stickstoffgehalte steil ab. Weniger stark ist die Änderung mit abnehmendem Stickstoffgehalt. Aufgrund der Schwierigkeiten, ein stöchiometrisches und reines (insbesondere nicht kohlenstoff- und sauerstoffhaltiges) Titanitrid zu erhalten, ergibt sich in der Literatur eine starke Streuung der Meßwerte für zahlreiche Eigenschaften. Einige Daten sind in Tabelle 2-3 zusammengestellt. Die entsprechenden Eigenschaften von Titan sind ebenfalls angegeben, um die z.T. drastischen Veränderungen durch die Einlagerung von Stickstoff aufzuzeigen. Auffällig sind der sehr viel höhere Schmelzpunkt und der höhere E-Modul. Zu beachten ist auch die gegenüber dem Titan sogar bessere Leitfähigkeit des Titanitrids.

Tabelle 2-3: Vergleichende Übersicht der Eigenschaften von Titanitrid und Titan.

Eigenschaft	Wert für TiN	Quelle	Wert für Ti	Quelle
Raumgruppe	F m3m	1	P 6 ₃ /mmc	4
Gitterkonstante [nm]	a: 0,424	1	a: 0,295, c: 0,469	5
Dichte [g/cm ³]	5,24 – 5,43	2, 7	4,506	4
Schmelzpunkt [°C]	2980	1	1670	2
thermische Leitfähigkeit [W/mK]	10 – 26	1	22,4	2
thermische Ausdehnung [10 ⁻⁶ /K]	8,9 (bei 20°C)	3	8,6	6
spez. el. Widerstand [μΩcm]	20 ± 10	1	39	2
Vickershärte [GPa]	18 – 21	1	–	–
E-Modul [GPa]	251	1	105	6

Die Quellenangaben beziehen sich auf 1) PIERSON (1996), 2) LIDE (1992-1993), 3) TOULOUKIAN (1977), 4) HOLLEMAN et al.(1985), 5) JCPDS * 5-0682, 6) BEITZ & KÜTTNER (1981) und 7) ALFA (1997).

Die chemische Beständigkeit von Titanitrid gegenüber oxidierenden Medien ist wie bei allen Nitriden, Carbiden und Boriden der Übergangsmetalle gering. Die Oxidation von Titanitridpulver setzt in Luft schon bei einer Temperatur von 500 °C ein (BELLOSI et al., 1990). Ebenfalls unbeständig ist auch gesintertes Titanitrid gegenüber oxidischen Schlacken. Kein Angriff erfolgt dagegen durch Kupfer-, Aluminium- oder Eisenschmelzen. Auch gegen Chloridschmelzen bei der Schmelzflußelektrolyse ist es beständig. Gegenüber Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist Titanitrid stabil, in Königswasser ist es jedoch löslich. Ferner ist Titanitrid beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre nicht beständig.

2.3 Die Leitfähigkeit von Zweiphasengemischen

Der spezifische elektrische Widerstand ist eine Materialkonstante für ein homogenes Material. Bei Zweiphasengemischen liegt er zwischen denen der Einzelkomponenten. Im Falle des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ ändert er sich um 17 Größenordnungen. Er nimmt mit Vergrößerung des Volumenanteils an leitender Phase (hier TiN) stetig ab. Eine genauere Aussage über den Verlauf des spez. el. Widerstandes als Funktion der Phasenkonzentration ist nur bei Kenntnis des Gefüges des Zweiphasenwerkstoffes möglich. ONDRACEK (1982) und SCHULZ (1974) entwickelten ein Modell, das die mathematische Beschreibung des Gefügestandes mit einer Feldeigenschaft (hier dem spez. el. Widerstand) verknüpft. Die Autoren führen fünf Gefügeparameter ein. Als implizite Gefügeparameter werden definiert

- die Anzahl der Phasen und
- der Gefügetyp (Einlagerungsgefüge – Durchdringungsgefüge).

Explizite Gefügeparameter sind

- die Phasenkonzentration,
- die Form der Teilchen und
- die Orientierung der Teilchen.

Unabhängig ist der spezifische Widerstand dagegen von einem Skalierungsfaktor, der als Maßstabsbalken eines Gefügebildes verstanden werden kann. Ist außer der Anzahl der Phasen keiner der genannten Parameter bekannt, läßt sich der Bereich, innerhalb dessen sich der Widerstand eines mehrphasigen Gemisches ändern kann, durch Grenzwertkurven abstecken. Der minimale (maximale) Wert des spezifischen Widerstandes einer beliebigen Mischung läßt sich leicht berechnen, indem man die Komponenten bezüglich des Stromflusses als parallel (in Reihe) geschaltet annimmt. Die so erhaltenen Kurven stellen Grenzwertkurven erster Ordnung dar. Die Kenntnis zusätzlicher Gefügeparameter erlaubt die Aufstellung von Grenzwertkurven höherer Ordnung, die einen engeren Bereich umschließen. Erst unter Berücksichtigung aller Parameter läßt sich eine singuläre Kurve für den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmen. Abbildung 2-2 zeigt den Bereich (abgegrenzt durch Kurven erster Ordnung), in dem die spezifischen Widerstände einer Mischung aus Al_2O_3 und TiN bei Raumtemperatur

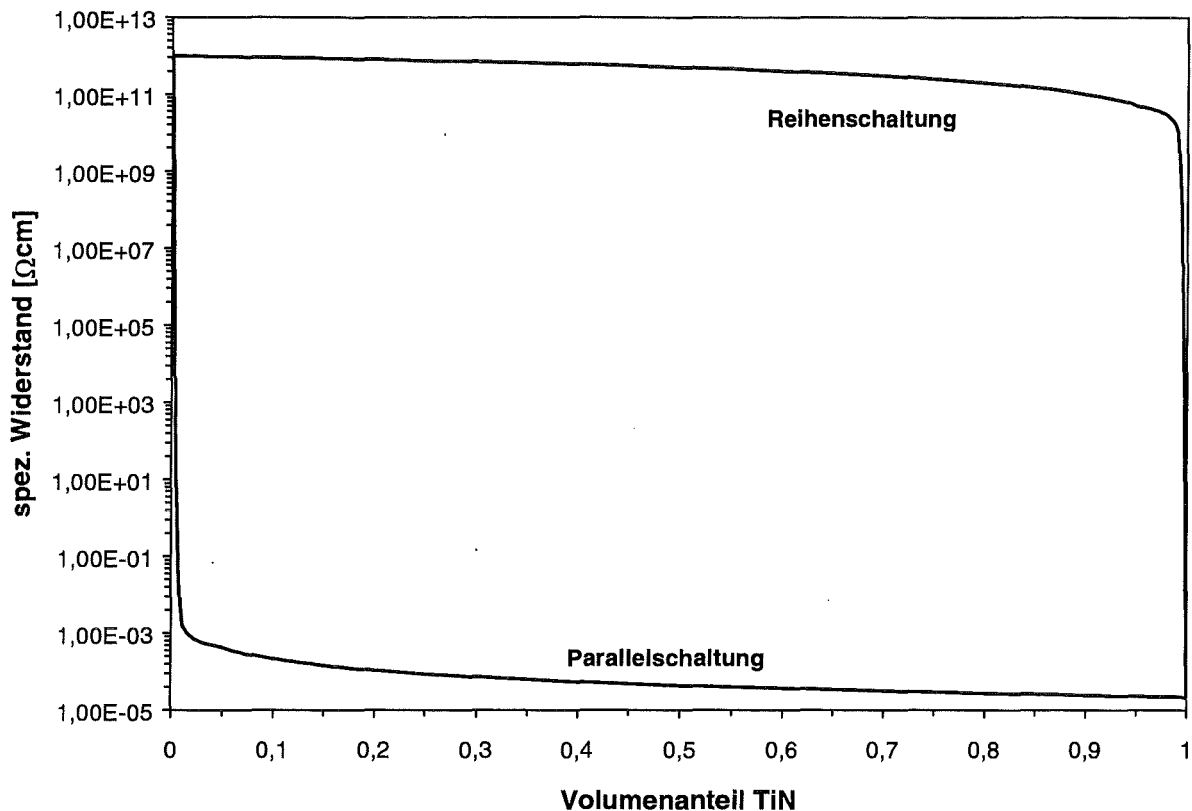


Abbildung 2-2: Der spez. el. Widerstand des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ liegt innerhalb der dargestellten Grenzwertkurven erster Ordnung. Der spez. el. Widerstand einer beliebigen Mischung ist gefügeabhängig und innerhalb dieser Grenzen variiert.

liegen können. Die mathematische Beschreibung der Gefügeverhältnisse geschieht durch die Definition eines Rotationsellipsoids, das die im Mittel gefundenen Eigenschaften aller Teilchen repräsentiert und in eine homogene Matrix eingebettet ist. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die spezifischen Widerstände für Phasengemische mit sehr kleinen oder großen Konzentrationen an leitender Phase vorhersagen. Aber gerade im technisch interessanten Übergangsbereich, der durch die allmähliche Änderung des Gefügetyps vom Einlagerungs- zum Durchdringungsgefüge charakterisiert ist, ist das Modell nicht anwendbar, da es die Gefügeart als impliziten Parameter benutzt. Beschrieben wird das Phänomen der Änderung von einem Einlagerungsgefüge zu einem Durchdringungsgefüge durch die Perkolationstheorie (ZALLEN, 1983; STAUFFER & AHARONY, 1995).

Perkolation oder Durchdringung liegt für eine Phase vor, wenn in einem mehrphasigen, durch zwei Grenzflächen begrenzten Volumen ein Pfad für diese Phase gefunden werden kann, der beide Grenzflächen verbindet. Geht man von einer

statistischen Verteilung der Phasen aus, dann gibt es eine kleinste Konzentration, für die Perkolation auftreten kann. Dieser Wert wird als sog. Perkolationsschwelle bezeichnet; er ist gleichzeitig die Mindestkonzentration für TiN, ab der im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ eine elektrische Leitfähigkeit auftreten kann, wenn Al_2O_3 als Isolator betrachtet wird. Die Angabe eines exakten Konzentrationswertes für die Perkolationsschwelle ist nur selten möglich, da dieser Wert gefügeabhängig ist und daher die Kenntnis des Gefüges einschließlich seiner mathematischen Beschreibung voraussetzt. Eine Angabe ist aber z.B. für alle beliebigen Kugelpackungen möglich, die aus Kugeln gleicher Größe bestehen und für die die Verteilung der Kugeln unterschiedlicher Art (leitfähig und nichtleitfähig) statistisch ist. Die Perkolationsschwelle in Kugelpackungen ist erreicht, wenn ca. 16 Vol.-% des Gesamtvolumens aus leitfähigen Kugeln besteht (ZALLEN, 1983). Von ZALLEN wird eine empirisch ermittelte Funktion angegeben, die den spezifischen elektrischen Widerstand ρ derartiger Kugelpackungen beschreibt. Sie lautet:

$$\rho = f \cdot (p - p_c)^{-1,65}. \quad (3)$$

Hierin ist p die Konzentration der leitfähigen Kugeln, p_c ist die Perkolationsschwelle (0,16 für Kugelpackungen) und f ist ein Vorfaktor, der dem spez. el. Widerstand der reinen Phase ($p=1$) angepaßt werden muß. Die Änderung des spez. el. Widerstandes ist in der unmittelbaren Nähe der Perkolationsschwelle p_c maximal.

Zum näheren Verständnis von Perkolation und Perkolationsschwelle werden nachfolgend Gefüge von zweidimensional angeordneten schwarzen, leitenden und weißen, nichtleitenden Kreisscheiben betrachtet¹. Dabei interessiert hier nur die Perkolationsschwelle für die schwarzen Teilchen. Abbildung 2-3a zeigt eine statistische Verteilung solcher Teilchen, wobei die Konzentration der schwarzen Teilchen 35 % beträgt. Diese Konzentration liegt unterhalb der Perkolationsschwelle von 50 % für Kreisscheiben in zwei Dimensionen. Daher kann kein Pfad von aneinandergereihten schwarzen Scheiben gefunden werden. Bei einer Konzentration von z.B. 75 % (s. Abbildung 2-3b) ist die Perkolationsschwelle überschritten und es gibt einen in allen Richtungen unendlich ausgedehnten Cluster

¹ Diese Betrachtung gilt auch für einlagige Schichten aus schwarzen und weißen Kugeln.

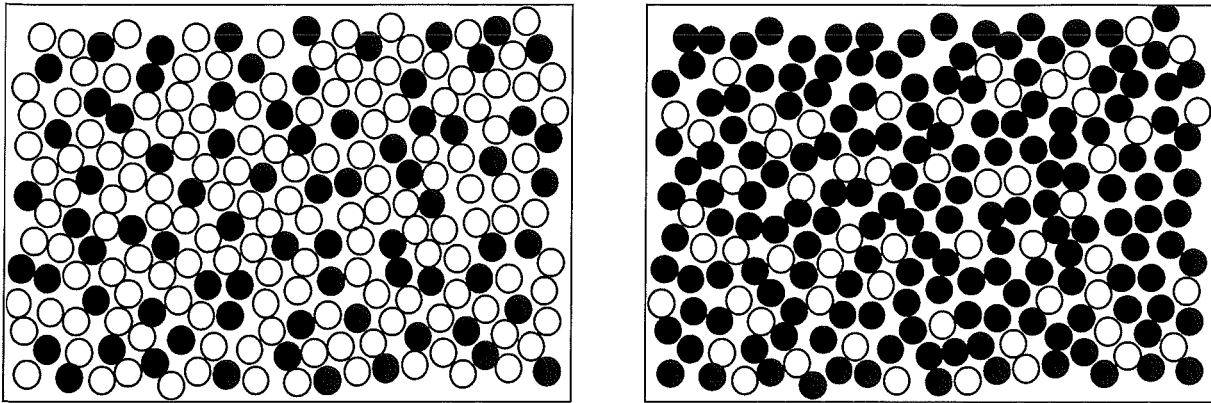


Abbildung 2-3: a) Bei einer Phasenkonzentration von 35 % liegt keine Perkolation für die schwarzen Teilchen vor. b) Bei einer Phasenkonzentration von z.B. 75 % ist die Perkolationsschwelle überschritten und es gibt einen die gesamte Fläche überspannenden Cluster aus schwarzen Teilchen.

schwarzer Scheiben. Dies schließt nicht aus, daß es auch schwarze Scheiben gibt, die nicht zu diesem Cluster gehören. Die Perkolationsschwelle für drei Dimensionen ist niedriger, da die Koordinationszahl der Teilchen größer ist. Würde man drei Lagen der in Abbildung 2-3a dargestellten Scheiben übereinander legen, so würden ausreichend viele der in zwei Dimensionen vereinzelt vorliegenden Scheiben über die dritte Dimension verknüpft werden und somit eine Perkolation über das Volumen entstehen. Dies bedeutet auch, daß an einem zweidimensionalen Schnitt (z.B. einer Gefügeaufnahme einer Probe) mit einem Anteil an schwarzen Kugeln zwischen 16 % und 50 % keine Perkolation erkannt werden kann.

Die Perkolationsschwelle ist zu höheren und tieferen Werten verschiebbar, wenn bestimmte Gefügeparameter verändert werden. Nimmt man an, daß die Phasenverteilung nicht auf kleinstem Raum homogen ist, sondern z.B. Agglomerate auftreten, können mehrere Fälle unterschieden werden. Ist die Agglomeratbildung ungerichtet und für beide Phasen gleichartig, so lassen sich die Agglomerate durch einzelne, größere Teilchen ersetzen. Außer dem Teilchendurchmesser (Skalierungsfaktor) ist am Gefüge nichts verändert worden und auch die Perkolationsschwelle bleibt unverändert. Der Skalierungsfaktor hat keinen Einfluß auf die Perkolationsschwelle. Treten nur die weißen Teilchen agglomeriert auf, wird eine Verschiebung der Perkolationsschwelle zu niedrigeren Phasenkonzentrationswerten erreicht. Das von den größeren Agglomeraten eingenommene Volumen ist für die kleineren Teilchen nicht mehr verfügbar. Diese müssen das verbleibende Volumen zwischen den Agglomeraten auffüllen, wo sie dadurch dichter gepackt sind (s. Abbildung 2-4a). Im dargestellten Fall tritt für die schwarzen Teilchen schon bei einer Phasen-

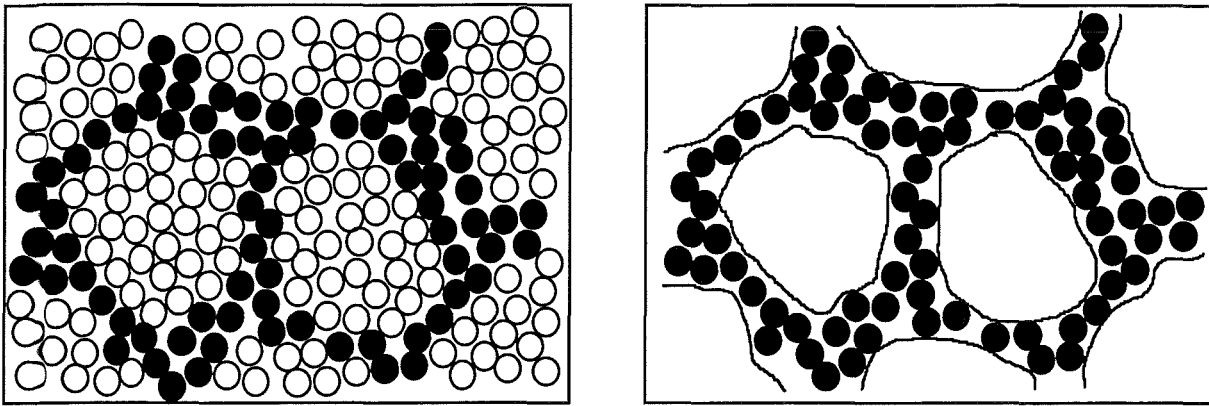


Abbildung 2-4: a) Treten die weißen Teilchen agglomeriert auf, wird für die schwarzen Teilchen in diesem Beispiel schon bei einer Konzentration von 35 % Perkolation beobachtet. b) Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn die Teilchen unterschiedliche Korngrößen haben. Je kleiner die schwarzen Teilchen im Vergleich zu den weißen Teilchen sind, desto geringer ist ihre Perkolationsschwelle.

konzentration von 35 % Perkolation auf. Ersetzt man die Agglomerate durch größere einzelne Teilchen, ändern sich die maßgeblichen Gefügeparameter wiederum nicht (s. Abbildung 2-4b). Das bietet die Möglichkeit, die Perkolationsschwelle durch Variation der Korngröße zu beeinflussen.

Auch Form und Orientierung der Teilchen haben einen Einfluß auf die Perkolationsschwelle. Die skelettartige Struktur der schwarzen Phase in Abbildung 2-4b könnte man sich auch aus langen Ketten zusammengesetzt denken. Für dieses Gefüge wurde eine niedrige Perkolationsschwelle gefunden. In der Tat wird die Perkolationsschwelle durch eine Einlagerung faserförmiger Teilchen herabgesenkt (DE BONDT et al., 1992; LEE & KIM, 1995). Eine Orientierung nichtsphärischer Teilchen führt zu richtungsabhängigen Perkolationsschwellen für ein Gefüge. Diese Einflüsse werden hier nicht betrachtet (siehe hierzu ONDRACEK, 1982; SCHULZ, 1974; DE BONDT et al., 1992 und LEE & KIM, 1995).

Bei der Betrachtung von Perkulationsphänomenen wurde bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß das Verhältnis von betrachtetem Volumen zu dem eines Teilchens sehr viel größer ist als 1. Diese Annahme kann als erfüllt gelten, wenn die elektrische Leitfähigkeit eines makroskopisch homogenen Körpers mit einer mikroskopischen Phasenverteilung betrachtet wird. Auf mikrostrukturierte Werkstoffe, deren Strukturabmessungen nicht wesentlich größer sind als die ihrer konstituierenden Teilchen, kann das Perkulationsmodell nicht ohne weiteres angewandt werden. Dies liegt daran, daß die verringerte Teilchenanzahl in dem betrachteten Volumen keine statistische Aussage mehr zuläßt und der Anteil der

Randteilchen unverhältnismäßig hoch ansteigt. Auch aus technischen Gründen läßt sich keine homogene Durchmischung der Phasen in einem beliebig kleinen Volumen erreichen. Aus theoretischen und praktischen Überlegungen folgt somit, daß nicht nur die Vorhersage für die Leitfähigkeit eines beliebig kleinen Volumens unmöglich ist, sondern auch die tatsächlich vorhandenen Leitfähigkeiten maximalen Schwankungen unterliegen. Ist ein Volumen so klein gewählt, daß es nur ein einziges Teilchen enthält, wird die Eigenschaft des Volumens auch nur durch diese eine Phase bestimmt. Dies führt zu Meßwerten, die noch außerhalb der Grenzwertkurven erster Ordnung liegen können (vgl. Abbildung 2-2). Um die Funktionalität des Werkstoffs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ zu erhalten, muß die Phasenkonzentration noch innerhalb einer Mikrostruktur definiert sein und es muß Perkolation für die leitende Phase vorliegen. Die Anzahl der Teilchen im Querschnitt senkrecht zur Perkulations- bzw. Stromrichtung muß dafür möglichst groß sein. Dies läßt sich erreichen, indem der Skalierungsfaktor des Gefüges möglichst klein gemacht wird, d.h. die Korngrößen der eingesetzten Pulver müssen möglichst klein sein.

Aufgrund der geringen Sinterfähigkeit, der geringen Oxidationsbeständigkeit und des hohen Preises von TiN wird angestrebt, seinen Gehalt weitgehend zu minimieren. In Anlehnung an das Gefüge in Abbildung 2-4b ist eine Mischung von Al_2O_3 - und TiN-Pulvern einzustellen, die Al_2O_3 mit möglichst kleinen Korngrößen enthält und TiN mit einer Korngröße, die mindestens eine Größenordnung unterhalb der von Al_2O_3 liegt. Um die Verteilung der Phasen zu garantieren, könnte eine Beschichtung der Al_2O_3 -Partikel mit TiN durchgeführt werden. Eine Packung TiN-beschichteter Al_2O_3 -Teilchen zeigt theoretisch bis zu beliebig kleinen TiN-Konzentrationen noch eine Perkolation. Eine Möglichkeit der Beschichtung wird in Kapitel 2.5 vorgestellt.

2.4 Verfahren zur Mikrostrukturierung

Der in der Einführung vorgestellte Mikrostrukturwärmetauscher oder Mikrostrukturreaktor stellt eine effiziente Mikrokomponente dar, die sich zugleich durch einen recht einfachen Aufbau auszeichnet. Sieht man von den Medienanschlüssen ab, besteht ein solcher Wärmetauscher lediglich aus gestapelten Platten, die mit einer Vielzahl paralleler Gräben durchzogen sind. Ziel der Mikrostrukturierung ist hierbei, ein möglichst großes Verhältnis von innerer Oberfläche zum Volumen zu schaffen.

Das bedeutet, die einzelnen Platten sollen möglichst dünn sein und die darauf strukturierten Gräben möglichst tief. Aus metallischen Materialien lassen sich heute Mikrostrukturwärmetauscher mit den äußeren Abmaßen von ca. 1 cm x 1 cm x 1 cm herstellen. Sie sind von 8000 Kanälen durchzogen, die durch 75 µm tiefe und 90 µm breite Gräben in ca. 100 µm dicken Platten gebildet werden (BIER et al., 1993).

Aufgrund der Sprödigkeit und der zumeist hohen Härte ist eine mechanische Formgebung keramischer Werkstoffe im gesinterten Zustand sehr kostenintensiv und im Falle einer Mikrostrukturierung vielfach sogar unmöglich. Daher wird nach Verfahren gesucht, die eine Strukturierung von Keramiken im Grünzustand (unge-sinterten Zustand) ermöglichen. Zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen sind verschiedene Verfahren, wie z.B. das Schlickergießen (NÖKER & BEYER, 1992), das Foliengießen & Prägen (KNITTER et al., 1994), das Schlickerpressen (RITZHAUPT-KLEISSL et al., 1996) und das Zentrifugalgießen (BAUER et al., 1997) entwickelt worden. Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Strukturierung durch Abformung einer Negativform erreicht wird. Im anschließenden Sinterprozeß schwindet das abgeformte Teil um bis zu 20 % in jeder Raumrichtung. Diese Schwindung muß vor der Herstellung der Negativform bekannt sein und berücksichtigt werden.

Eine alternative Methode der Formgebung und Mikrostrukturierung ist die Bearbeitung durch Funkenerosion, einem von LAZARENKO & LAZARENKO (1947) entwickelten Verfahren. Es setzt einen spez. el. Widerstand des zu bearbeitenden Werkstoffs von höchstens 300 Ωcm voraus (FAULK, 1991) und wird daher fast ausschließlich zur Bearbeitung von Metallen eingesetzt. Für die Bearbeitung von Keramiken bietet es insbesondere zwei Vorteile. Zum einen ist das Verfahren unabhängig von der Härte des zu bearbeitenden Materials, und zum anderen kann eine Bearbeitung im gesinterten Zustand erfolgen, womit die Maßhaltigkeit der erzeugten Struktur gewährleistet wird.

Bei der Erosion fungiert das Werkstück als eine Elektrode, die durch ein flüssiges Dielektrikum (z.B. Wasser) von der Strukturierungselektrode getrennt ist. Durch Anlegen einer ausreichend großen Spannung wird ein Durchschlag erzeugt, der das Werkstück lokal aufschmelzt oder zu Abplatzungen führt. Das abgetragene Material wird über das flüssige Dielektrikum weggespült. Es werden zwei Erosionsverfahren unterschieden: Die Senkerosion und die Drahterosion.

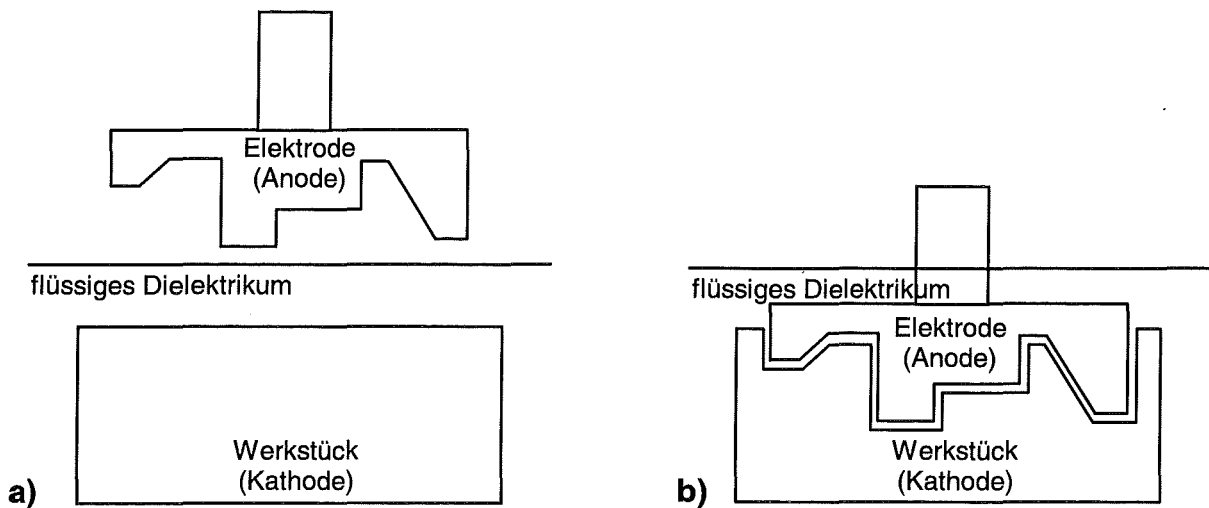


Abbildung 2-5: Bei der Senkerosion sind das Werkstück und die strukturierte Elektrode während des gesamten Bearbeitungsprozesses durch ein flüssiges Dielektrikum (z.B. Wasser) voneinander getrennt. Dabei sinkt die Elektrode berührungslos in das Werkstück ein. Dargestellt ist der Aufbau kurz vor Beginn (a) und am Ende (b) des Prozesses.

Bei der *Senkerosion* wird die Strukturierungselektrode als Negativform der gewünschten Struktur ausgebildet und berührungslos auf das Werkstück abgesenkt (s. Abbildung 2-5). Als Stempelmaterialien eignen sich Wolfram, Messing, Stähle, verschiedene Legierungen und auch Graphit. Mit Senkerosion können insbesondere komplizierte Strukturierungen zum Teil auch mit Hinterschnitt verwirklicht werden.

Bei der *Drahterosion* ist die Gegenelektrode als Draht ausgeführt. Wie bei einer mechanischen Drahtsäge wird der Draht auf- und abgespult und dringt in das Werkstück ein, allerdings ohne in mechanischem Kontakt damit zu stehen (s. Abbildung 2-6). Die Schnittbreite wird im wesentlichen durch die Drahtdicke bestimmt. Diese Variante eignet sich zur Erzeugung aller Strukturen, die auch mit mechanischen Drahtsägen hergestellt werden können.

Der Erodierprozeß wird nun am Beispiel der Senkerosion genauer beschrieben. Durch Anlegen einer Spannung von ca. 200 V zwischen dem Werkstück (Kathode) und der strukturierten Elektrode (Anode) bildet sich ein elektrisches Feld aus. Bevorzugt an Unebenheiten auf den Oberflächen sind die Feldlinien stärker konzentriert. Im Erodierspalt ordnen sich kleine Partikel, die sich im Dielektrikum befinden entlang der Feldlinien zu einer Brücke an (Abbildung 2-7a). Dadurch wird der Überschlag ausgelöst, der punktuell mit der Aussendung von Elektronen an der Kathode beginnt (Abbildung 2-7b). Dabei fällt die angelegte Spannung ab und der Impulsstrom steigt an. Es werden Temperaturen von bis zu 40000 K erreicht. Es

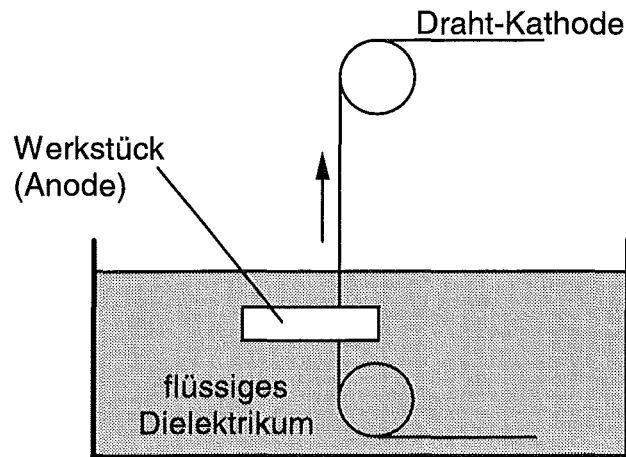


Abbildung 2-6: Bei der Drahterosion ist der Draht die Kathode, das Werkstück die Anode. Während des Erodierprozesses wird berührungslos ein Schnitt im Werkstück erzeugt. Durch das Aufspulen des Drahtes wird die Kathode am Werkstück ständig erneuert.

bildet sich ein Plasmakanal, der das Dielektrikum verdrängt (Abbildung 2-7c). Die leichten Elektronen werden schneller beschleunigt als die positiven Ionen, die sich in Richtung Kathode bewegen. Nach ca. 10 ns bis maximal 2 μ s schmilzt die Anode aufgrund der hohen Stromdichte zuerst auf. Nach 2 μ s bis 100 μ s hat sich der stromdurchflossene Querschnitt der Anode so weit ausgedehnt, daß die Oberfläche der Anode wieder erstarrt (DIBITONTO et al. 1989). Inzwischen erreichen die positiven Ionen die Kathode, die durch das Bombardement der schweren Teilchen aufschmilzt (Abbildung 2-7d). Mit dem Abschalten der Spannung implodiert der Plasmakanal durch den Außendruck des Dielektrikums (Abbildung 2-7e). Dabei werden von der Kathode verdampftes und aufgeschmolzenes Material vom Dielektrikum abgekühlt und weggespült (Abbildung 2-7f). Nach einer Auszeit beginnt der Zyklus von vorne.

Es ist zu beachten, daß der eigentliche Materialabtrag nicht durch das Aufschmelzen erfolgt, sondern durch die Implosion des Plasmakanals, bei der geschmolzenes Material von der Oberfläche gerissen wird. Die eingebrachte elektrische Energie ist zwar proportional zum erschmolzenen Volumen, allerdings werden nur zwischen 10 % und 60 % davon wirklich abgetragen, der größere Teil erstarrt wieder auf der Oberfläche.

Bei der Drahterosion werden für feinste Schnitte Wolframdrähte mit 30 μ m im Durchmesser eingesetzt. Ein lokales Aufschmelzen würde zum sofortigen Drahtbruch führen, dem häufigsten Problem der Drahterosion. Im Gegensatz zur Senkerosion wird das Werkstück daher als Anode gepolt und die Pulsdauer auf maximal 2 μ s

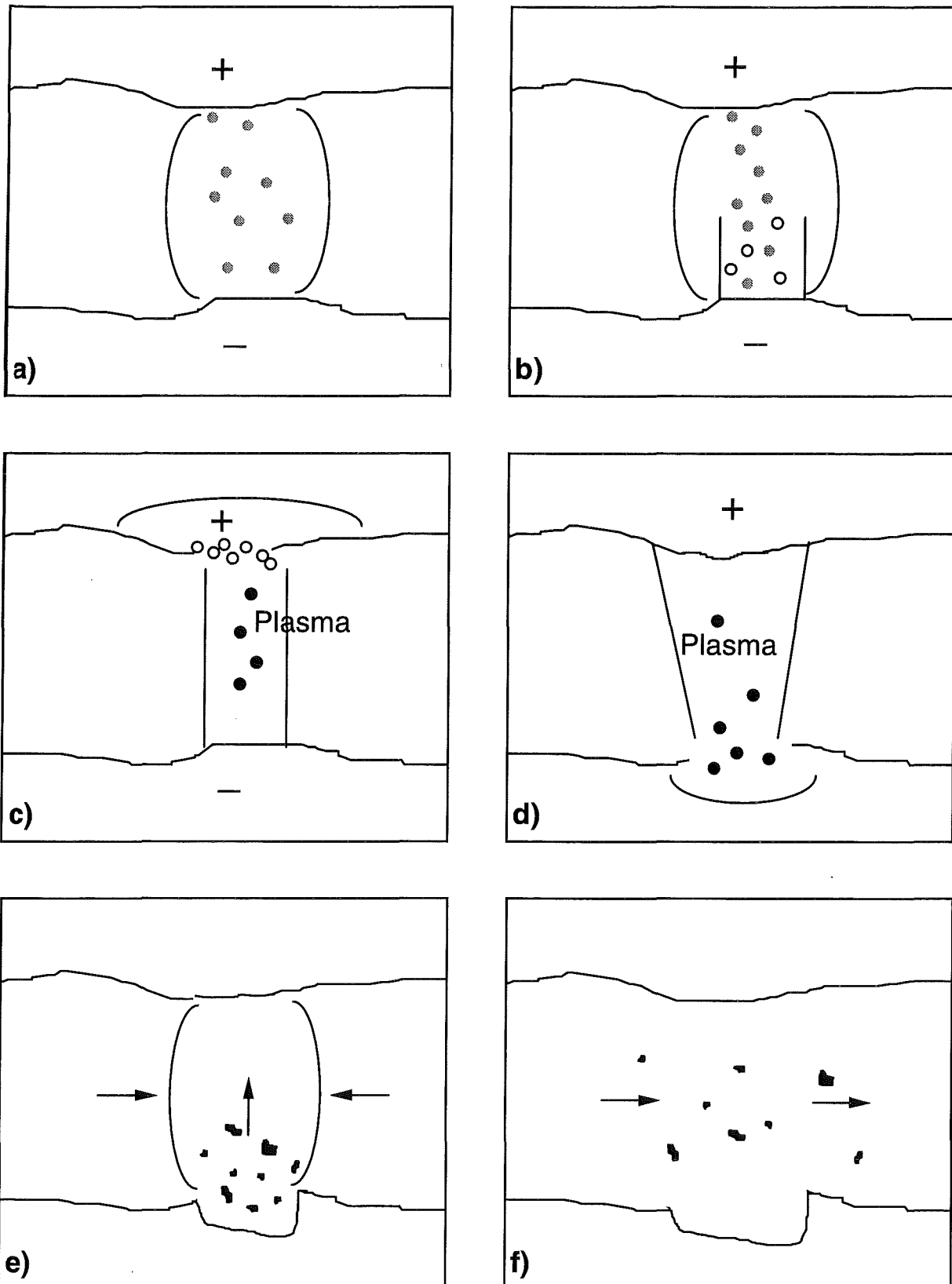


Abbildung 2-7: Der Erodierprozeß bei der Senkerosion: **a)** Aufbau eines E-Feldes. **b)** Beginn der Entladung. Aussendung von Elektronen an der Kathode. **c)** Entstehung eines Plasmakanals und Aufschmelzen der Anode nach ca. $1 \mu\text{s}$. **d)** Erstarren der Anode und Aufschmelzen der Kathode durch Beschuß mit positiv geladenen Partikeln. **e)** Abschalten der Spannung, Zusammenbruch des Plasmas, Implosion von Schmelzpartikeln in den Erodierspalt. **f)** Wegspülen des abgetragenen Materials durch das flüssige Dielektrikum.

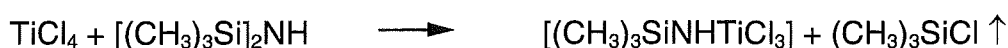
festgelegt. Beschrieben mit Abbildung 2-7 würde der Zyklus schon mit einem Spülvorgang nach Schritt (c) enden, dem Aufschmelzen der Anode. Die Kathode (Draht) wird minimal belastet und schmilzt nicht auf.

Die Senkerosion ist das schnellere der beiden Verfahren, mit dem auch größere Volumina abgetragen werden können. Mittels Drahterosion lassen sich nur Schnitte ausführen, die Strukturen sind jedoch feiner. Dies liegt auch daran, daß der Draht ständig erneuert wird, wohingegen bei der Senkerosion ein allmählicher Verschleiß der Elektrode beobachtet wird.

2.5 Synthese von TiN aus organischen Vorstufen

Für die Synthese von submikrometerskaligem TiN und die Beschichtung von Al_2O_3 mit TiN gibt es zwei Argumente. Zum einen sind zur Mikrostrukturierung feinskalige Gefüge erforderlich, damit die Abbildungstreue von einigen $10\ \mu\text{m}$ gewährleistet werden kann. Zum anderen wurde aus der Perkolationsstheorie abgeleitet, daß der Anteil an TiN in einer Al_2O_3 -Matrix, der nötig ist, um eine leitfähige Mischung zu erhalten, umso geringer ist, je kleiner die Korngröße des TiN im Vergleich zum Al_2O_3 ist. Als erfolgversprechender Weg bietet sich die Herstellung einer organischen TiN-Vorläufersubstanz an, die pyrolytisch in nanoskaliges TiN zersetzt werden kann. Dieses Verfahren wird von NARULA (1992) und NARULA et al. (1995 a und 1995 b) beschrieben und soll hier zur Beschichtung von Al_2O_3 Pulvern adaptiert werden. Während der eigenen Arbeiten mittels dieser Syntheseroute wurden Ergebnisse von BETTENHAUSEN et al. (1997) veröffentlicht, die die gleiche Synthese betreffen. Die Autoren finden allerdings andere Endprodukte als von NARULA (1992) und NARULA et al. (1995 a und 1995 b) vorgeschlagen wurden. Zunächst wird die Syntheseroute nach NARULA vorgestellt.

Ausgangsverbindungen sind Titan(IV)-chlorid (TiCl_4) [1] und Hexamethyldisilazan ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$) [2], die zu Trimethylsilylamino-titantrichlorid mit der chemischen Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$ [3] nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt werden:



Der gesamte Prozeß ist in einer wasser- und sauerstofffreien Atmosphäre durchzuführen. Zunächst wird [1] in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst. Zu dieser Lösung wird [2] bei $-78\ ^\circ\text{C}$ zugetropft. Bei langsamer Erwärmung fallen bei $20\ ^\circ\text{C}$ gelb-orange

Kristalle nicht reproduzierbarer Zusammensetzung aus. Sie werden abfiltriert, das Filtrat eingengt und erneut auf ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Mit einer Ausbeute von ca. 58 % wird [3] in Form orange-roter Kristalle erhalten. Für diesen TiN-Vorläufer [3] wird eine Zersetzung in drei Schritten bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ postuliert (Abbildung 2-8). Als Atmosphäre wurden Stickstoff oder ein Stickstoff-Ammoniakgemisch eingesetzt. Auf diese Weise entsteht TiN mit Korngrößen von 30 nm bis 200 nm.

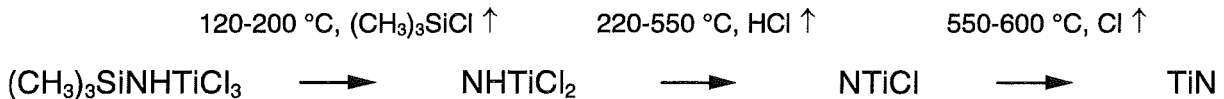


Abbildung 2-8: Schematischer Verlauf der Zersetzung von Trimethylsilylaminotitantrichlorid [3] bei der Pyrolyse nach NARULA et al. (1995 a).

BETTENHAUSEN et al. (1997) verfolgen die gleiche Route, beschreiben aber als Endprodukt die Verbindung $((\text{CH}_3)_3\text{SiNTiCl}_2)_8$ [4], die in roten Kristallen vorliegt. Durch zeitabhängige NMR-Spektroskopie konnte ein Zwischenprodukt mit der Formel $(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NTiCl}_3$ [5] nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden zwei Nebenprodukte gefunden: $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ [6] und eine salzartige Verbindung mit der Formel $[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ [7], die gelbe Kristalle bildet. Von den Verbindungen [4] und [7] sind röntgenographisch auch die Kristallstrukturdaten ermittelt worden. Eine weiterführende thermische Behandlung wurde von BETTENHAUSEN et al. (1997) jedoch nicht durchgeführt.

3 Experimentalteil

Die experimentellen Arbeiten lassen sich thematisch in vier Gebiete gliedern. Am Anfang steht die Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik. Abschnitt zwei stellt die Charakterisierungsmethoden vor. Sie umfassen die Dichtebestimmung, die Dilatometrie, die Thermoanalyse, die IR-Spektroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie und die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Im dritten Abschnitt wird die Herstellung und der Betrieb von Heizelementen behandelt. Abschließend werden im vierten Abschnitt verschiedene Methoden zur Mikrostrukturierung betrachtet.

3.1 Herstellung von Al_2O_3 / TiN-Keramiken

Zur Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Massen wurden zwei Wege verfolgt. Im ersten Weg wurden kommerzielle Pulver eingesetzt. Als zweiter Herstellungsweg wurde eine Syntheseroute für submikrometerskaliges TiN verfolgt und dieses Verfahren zur Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen modifiziert. Die Formgebung und das Sintern war für Körper der beiden Herstellungswege identisch.

3.1.1 Masseherstellung aus kommerziellen Pulvern

Als Ausgangsmaterial diente Al_2O_3 mit 99,99 % Reinheit der Firma *Alcoa*. Die Korngröße lag bei 0,3 μm bis 0,5 μm , die Dichte bei 3,97 g/cm^3 . Diesem Pulver wurde TiN der Firma *Johnson Matthey* mit einer Reinheit von > 99 % und einer Korngröße von < 4,4 μm in verschiedenen Gehalten beigemischt. Pro Ansatz wurden bis zu 60 g Pulver eingesetzt, wobei Ethanol als Dispersionsmedium diente. Das Pulver-Ethanol-Gemisch wurde in einer Planetenmühle 24 h bei 160 U/min mischgemahlen. Tiegel und Mahlkugeln bestanden aus ZrO_2 . Anschließend wurde das Ethanol in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Die erhaltenen Pulvermischungen wurden für einige Stunden bei 100 °C in Luft getrocknet und anschließend durch ein Sieb mit 90 μm Maschenweite gesiebt. Zur Berechnung der Mischungsverhältnisse und der theoretischen Dichte der Mischungen wurden für Al_2O_3 eine Dichte von 3,97 g/cm^3 angenommen und für TiN eine Dichte von 5,43 g/cm^3 . Da die Eigenschaft der Leitfähigkeit eine volumenabhängige Größe ist, wurde in der vorliegenden Arbeit der Anteil von Titanitrid in den Mischungen stets

in Volumen-% angegeben und nicht, wie in der Keramik üblich, in Masse-%. Dieser Anteil wird in die Probenkennung der Mischungen aufgenommen. So bezeichnet z.B. ATN 20 eine Pulvermischung aus Al_2O_3 und TiN, wobei TiN einen Volumenanteil von 20 % einnimmt. Tabelle 3-1 faßt die Daten der erstellten Pulvermischungen zusammen. Zusätzlich zu den reinen Mischungen der Pulver wurden auch binderhaltige Mischungen hergestellt. Anstelle des reinen Ethanol wurde eine ethanolische Lösung von Polyvinylbutyral (PVB) eingesetzt und darin die Pulver mischgemahlen. Der Gehalt wurde auf 3 Vol.-% der Pulvermischung eingestellt. Binderhaltige Mischungen erhalten die Ergänzung B3 zur Probenkennung (also z.B. ATN 20 B3).

Tabelle 3-1: Probenkennzeichnung und Mischungsverhältnisse der eingesetzten Massen.

Probe	Volumenanteil TiN [%]	Masseanteil TiN [%]	theor. Dichte [g/cm^3]
ATN 8	8	10,6	4,09
ATN 10	10	13,2	4,12
ATN 12	12	15,7	4,15
ATN 15	15	19,5	4,19
ATN 18	18	23,1	4,23
ATN 20	20	25,5	4,26
ATN 22	22	27,8	4,29
ATN 25	25	31,3	4,34
ATN 30	30	37,0	4,41
ATN 35	35	42,4	4,48
ATN 40	40	47,7	4,55
ATN 50	50	57,8	4,70

3.1.2 Synthese von TiN und Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen

Das in Kapitel 2.5 beschriebene Verfahren zur Herstellung eines TiN-Vorläufers nach NARULA et al. (1995a und b) wurde nachvollzogen und zur Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen modifiziert.

Da von den Edukten das Hexamethyldisilazan ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$) und das TiCl_4 , aber auch das Produkt hydrolyseempfindlich sind, wurde ein Teil der Arbeiten in einer Handschuhbox durchgeführt, die mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Das Lösemittel CH_2Cl_2 wurde über P_2O_5 getrocknet.

Die Synthese wurde in einem 250 ml Schutzgaskolben durchgeführt, der in der Box mit 100 ml CH_2Cl_2 und mit 6,9 g TiCl_4 beladen wurde (s. Abbildung 3-1). Darauf aufgesetzt wurde ein Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr, der 5,87 g Hexamethyl-

disilazan enthält. Diese geschlossene Glasapparatur wurde ausgeschleust und der Kolben in ein Acetonbad gestellt, das mit flüssigem Stickstoff bis auf ca. -78 °C gekühlt wurde. Anschließend wurde Hexamethyldisilazan unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Dabei bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Der Tropftrichter wurde im Stickstoffgegenstrom gegen eine Schutzgasfritte mit Schutzgaskolben ausgetauscht und die Lösung langsam erwärmt. Der bei 20 °C entstehende gelb-orangefarbene Niederschlag (*R1*) wurde mit der Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde durch leichtes Erwärmen in einem Wasserbad und Anlegen eines Unterdrucks über die Stockapparatur ungefähr auf die Hälfte eingengt. Die Lösung wurde anschließend für einige Tage bei -20 °C gelagert und die entstehenden roten Kristalle (*R2*) in der Kälte abfiltriert.

Zur Beschichtung wurde Al_2O_3 direkt neben CH_2Cl_2 und TiCl_4 vorgelegt und Hexamethyldisilazan wie oben beschrieben zugegeben. Nach dem Ausfallen des ersten Niederschlages (*R1*) wurde auf ca. 50 % eingengt und erneut auf -20 °C gekühlt. Unter heftigem Rühren wurde das Lösemittel schließlich vollständig abdestilliert und ein Rückstand, bestehend aus *R1*, *R2* und Al_2O_3 , erhalten.

Zur Pyrolyse wurde das TiN-Vorläuferpulver oder die entsprechende Mischung mit Aluminiumoxid in Aluminiumoxidschiffchen gegeben und in ein Kieselglasrohr überführt. Das Rohr wurde während der Pyrolyse im Rohrofen mit Argon durchströmt. Die bei der Pyrolyse entstehenden Zersetzungsprodukte wurden durch eine Waschflasche mit NaOH geleitet. Der Ofen wurde mit 5 K/min auf 800 °C , 900 °C oder 1000 °C erhitzt und ca. 30 min gehalten. Nach dem Abkühlen konnte das Pulver an Luft entnommen werden. Analog zu den Pulvermischungen aus kommerziellem TiN und Al_2O_3 wurden Preßkörper hergestellt, gesintert und charakterisiert.

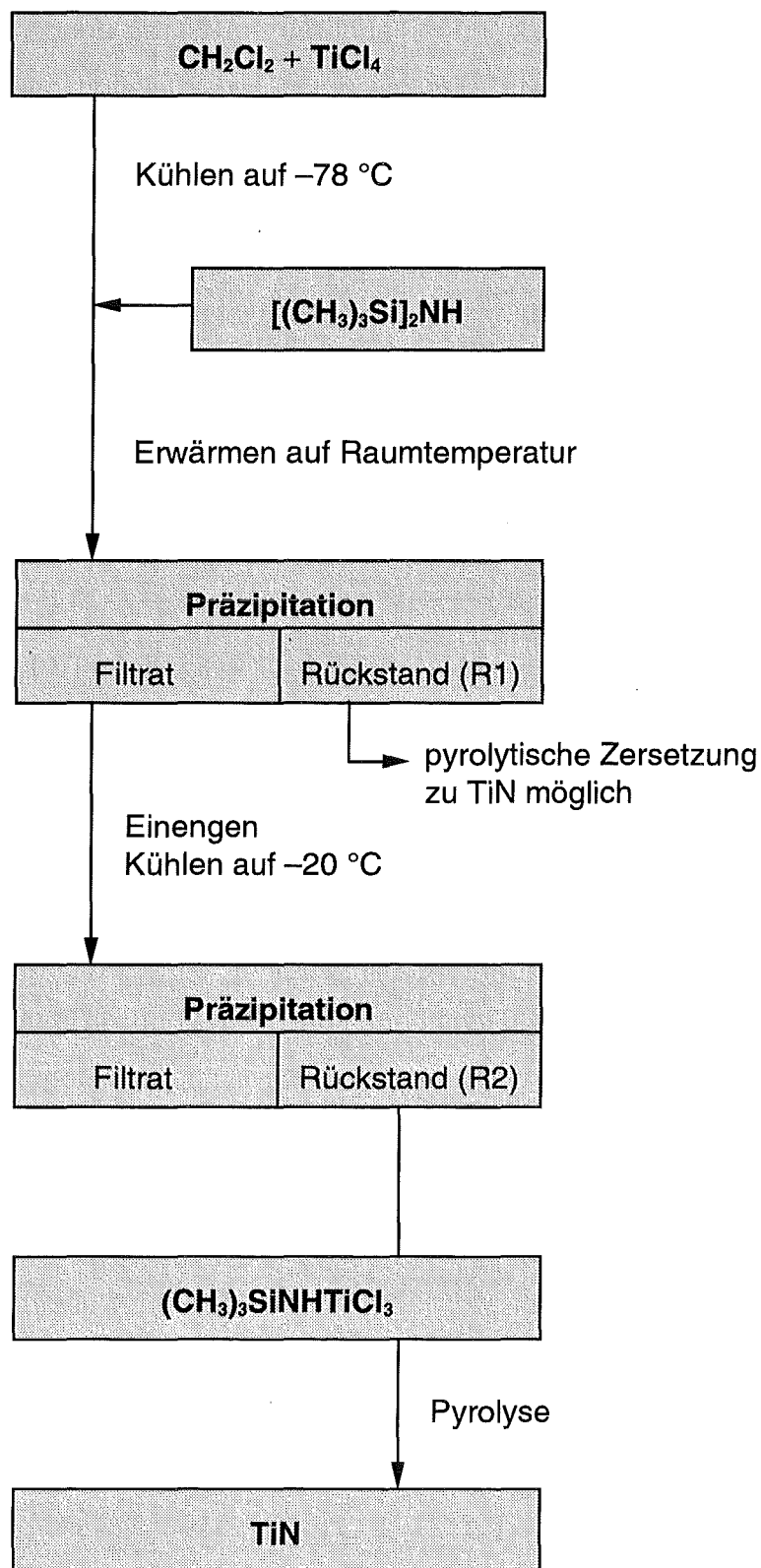


Abbildung 3-1: Flußdiagramm der Synthese des TiN-Vorläufers Trimethylsilylamino-titantrichlorid aus Titan(IV)-chlorid und Hexamethyldisilazan und seine Pyrolyse zu TiN nach NARULA et al. (1995 a).

3.1.3 Formgebung und Sintern

Die Formgebung der Pulver erfolgte durch Trockenpressen. Bevorzugt wurden Preßmatrizen mit zylindrischer Geometrie eingesetzt und damit tablettenförmige Körper mit einem Durchmesser von 0,5 cm bis 2,1 cm hergestellt. Der optimale Preßdruck wurde durch Aufnehmen einer Preßdruckkurve bestimmt. Wenn nicht anderweitig vermerkt, wurden alle Körper mit ca. 80 MPa verpreßt. Neben zylindrischen Proben wurden auch rechteckige Platten mit den maximalen Abmessungen von 6,5 cm x 4,5 cm x 0,5 cm hergestellt.

Abschließend wurden die Grünkörper in einem Inertgassinterofen dichtgesintert. Als Atmosphäre diente reiner Stickstoff. Der eingesetzte Ofen der Firma *Thermal Technology* war mit einem Graphitheizer ausgestattet, der den zylindrischen Probenraum mit 10 cm Durchmesser und ca. 16 cm Höhe umgibt. Die Temperaturmessung und Steuerung erfolgte über ein W/Re 5 - W/Re 26 - Thermoelement (KÖRTVÉLYESSY, 1987) in einem Molybdänschutzrohr, das nahe an die Probe herangeführt werden konnte. Zusätzlich ließ sich die Temperatur durch ein externes Pyrometer kontrollieren. Die verwendeten Tiegel bestanden aus hexagonalem Bornitrid. Graphittiegel eigneten sich nicht, da sie zur oberflächlichen Reduktion des Al_2O_3 oder zur Einlagerung von Kohlenstoff in TiN führten. Von den Sinterparametern wurde die Sintertemperatur und die Haltezeit variiert. Sie werden in die Probenkennung aufgenommen. So bezeichnet ATN 40 S1750/120 eine Probe, die Al_2O_3 mit 40 Vol.-% TiN enthält und bei 1750 °C für 120 min gesintert wurde.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Die einzelnen Verfahrensschritte von der Herstellung bis zum Betrieb eines Heizelementes wurden durch geeignete Charakterisierungsverfahren begleitet. In Tabelle 3-2 sind die Methoden und die dafür verwendeten Geräte aufgelistet. Im folgenden werden die Methoden kurz skizziert und auf die Versuchsparameter eingegangen.

Tabelle 3-2: Übersicht der eingesetzten Analyseverfahren und der verwendeten Geräte.

Analysemethode	Gerät
Dilatometrie	Linseis L75
Thermoanalyse	Netzsch STA 409
FTIR-Spektroskopie	Bruker IFS 28
Röntgenpulverdiffraktometrie	Siemens D 5005
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	JEOL JSM 6400

Dichtebestimmung

Die Dichte ist eine wichtige Größe im keramischen Herstellungsprozeß. Für die meisten Anwendungen wird angestrebt, den aus Pulvern hergestellten Formkörper durch Sintern vollständig zu verdichten. Maximal kann ein Körper die Dichte eines idealen Einkristalls dieses Materials erreichen. Die zumeist röntgenographisch ermittelte Dichte eines Einkristalls wird als theoretische Dichte (th.D.) bezeichnet, auf die sich die Gründichte oder die Sinterdichte beziehen. Unter der Gründichte wird die Dichte des Grünlings, also des ungesinterten Körpers verstanden, wie er beispielsweise nach dem Trockenpressen vorliegt. Unter der Sinterdichte wird die Dichte nach dem Sintern verstanden, die im praktischen Falle stets etwas geringer ist als die theoretische Dichte. Gründichte und Sinterdichte werden immer in Prozent der theoretischen Dichte angegeben. Die Differenz des Dichtewertes zur theoretischen Dichte ist dann als Porosität zu interpretieren, wenn kein Bindemittel oder andere organische Zuschlagsstoffe in der Probe enthalten sind.

Die Gründichten der trockenengepreßten Proben wurden aufgrund ihrer einfachen Geometrie direkt aus ihrer Masse und ihrem Volumen bestimmt. Die geometrische Bestimmung der Sinterdichte gelang nur an Körpern, die sich beim Sintern nicht verformt hatten und nicht mikrostrukturiert waren. Alle gesinterten Proben wurden daher mit der Auftriebsmethode in Wasser nach Archimedes vermessen. Mit dieser Methode konnten wiederum trockenengepreßte Grünkörper und strukturierte Grünfolien nicht zerstörungsfrei vermessen werden.

Dilatometrie

Der Verdichtungsprozeß vom Grünling zum Sinterkörper erfolgt durch eine thermische Behandlung bei hohen Temperaturen – dem Sintern. Da die Verdichtung mit einer Volumenschwindung einhergeht, läßt sich dieser Vorgang beobachten, indem die Längenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur (und/oder der Zeit) in einem Dilatometer gemessen wird. Hierzu wurden zylindrische Grünkörper mit ca. 1 cm bis 1,5 cm Länge und 5 mm bis 6 mm Durchmesser gepreßt. Die Proben wurden in einer Argonatmosphäre mit 5 K/min wahlweise auf 1650 °C oder 1750 °C erhitzt und 1 h gehalten. Die Probentemperatur wurde mit einem PtRh30 - PtRh6 Thermoelement (Typ B) gemessen. Der Meßaufnehmer zur Bestimmung der

Längenänderung bestand aus Al_2O_3 für Messungen bis 1650 °C oder aus Graphit für Messungen bis 1750 °C.

Die thermische Ausdehnung wurde wie die Sinterschwindung mit einem Dilatometer bestimmt. Allerdings wurden bereits im Inertgassinterofen verdichtete Proben eingesetzt und ein empfindlicherer Meßbereich zur Aufnahme der Längenänderung gewählt. Als Aufheizrate wurde 5 K/min beibehalten und die Probenausdehnung zwischen Raumtemperatur und 1200 °C gemessen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Gefügeanalyse im REM wurden die gesinterten Proben angeschliffen und poliert. Obwohl die Proben elektrisch leitfähig waren, wurden sie mit Gold besputtert, um lokalen Aufladungen über dem nichtleitenden Aluminiumoxid vorzubeugen. Mikrostrukturierte Proben, bei denen die Topographie im Vordergrund stand, wurden nicht präpariert und stets mit Sekundärelektronen abgebildet. Die Gefügeabbildungen hingegen wurden bevorzugt mit Rückstreuielektronen gemacht. Eine Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie geben z. B. REIMER & PFEFFERKORN (1973) und SCHMIDT (1994).

Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Phasenbestimmung wurde die Röntgenbeugung eingesetzt. Sowohl die Ausgangspulver, die Pulvermischungen und die gesinterten Proben wurden analysiert. Alle Aufnahmen wurden in einem Diffraktometer mit Ni-gelilterter CuK_α -Strahlung ($\lambda=0,1541$ nm) durchgeführt. Die Röntgenröhre wurde mit einer Anodenspannung von 40 kV und einem Kathodenstrom von 40 mA betrieben. Die Intensitäten der gebeugten Strahlen wurden im 2θ -Winkelbereich zwischen 20° und 80° aufgenommen. Grundlagen zur Röntgenfeinstrukturanalyse vermittelt z. B. KRISCHNER (1990).

Thermoanalyse

Die Thermoanalyse wurde zur Charakterisierung der Syntheseprodukte R1 und R2 eingesetzt. In einen Aluminiumoxidtiegel wurden ca. 40 mg der zu untersuchenden Substanz eingewogen. Die Probe wurde in einer Argonatmosphäre mit einer

konstanten Aufheizrate von 5 K/min auf 700 °C erhitzt. Währenddessen wurde die Masseänderung (TG) gemessen. Die Wärmetönung der Zersetzungen oder Reaktionen wurde durch Differenzmessung zu einer Kaolinreferenzprobe (DSC) ermittelt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden über eine beheizte Transferleitung zum FTIR-Spektrometer geleitet. Einen Überblick über den praktischen Einsatz der Thermoanalyse gibt z. B. SMYKATZ-KLOSS (1974).

IR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Edukte, Produkte und der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei der Synthese und Pyrolyse des TiN-Vorläufers wurde die IR-Spektroskopie eingesetzt. Jeweils ein Tropfen der flüssigen Edukte wurde zwischen zwei NaCl-Fenstern als dünner Film aufgebracht. Von den Produkten R1 und R2 wurden KBr-Preßlinge hergestellt. Deren Transmissionsspektren wurden zwischen 4000 cm⁻¹ und 400 cm⁻¹ erfaßt. Von den bei der Thermoanalyse entstehenden Zersetzungsprodukten wurde alle 30 s ein Absorptionsspektrum für den Wellenzahlenbereich von 4000 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹ aufgenommen.

Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes

Der spezifische elektrische Widerstand eines homogenen Materials läßt sich an Probekörpern mit bekanntem, konstantem Querschnitt (A) und bekannter Längenausdehnung (l) in Stromrichtung bestimmen. Gemessen wird der durch einen Prüfstrom ($I_{Prüf}$) verursachte Spannungsabfall (U_{Mess}) über der Probe. Es ergibt sich der spez. Widerstand (ρ):

$$\rho = \frac{U_{Mess}}{I_{Prüf}} \cdot \frac{A}{l} \quad (4)$$

Die Herstellung quaderförmiger Probekörper ist jedoch mit der Schwierigkeit verbunden, daß an Ecken und Kanten herstellungsbedingt Ausbrüche auftreten können oder andere Unregelmäßigkeiten (z.B. eine Verformung beim Sintern), die eine exakte Messung der Probenlänge (l) und des Querschnitts (A) erschweren. Daher wurde das von VAN DER PAUW (1958) entwickelte Meßverfahren angewandt, das die Bestimmung des spez. el. Widerstandes homogener, lochfreier Proben von konstanter Dicke und ansonsten willkürlicher Form gestattet. Das Prinzip beruht auf

einer Vierleitermeßmethode, d.h. Meßleitungen und Stromleitungen verlaufen getrennt. Eine plane Probe ist auf ihrem Umfang mit vier Kontakten A, B, C und D zu versehen (s. Abbildung 3-2). Durch zwei benachbarte Kontakte fließt ein Prüfstrom ($I_{Prüf}$), an den gegenüberliegenden Kontakten wird der Spannungsabfall (U_{Mess}) gemessen. Aus zwei gemessenen Widerstandswerten R_1 und R_2 und der Probendicke d läßt sich der spez. Widerstand errechnen :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot f \left(R_1 / R_2 \right). \quad (5)$$

Dabei ist $f(R_1/R_2)$ eine Korrekturfunktion, die für $R_1=R_2$ den Wert 1 annimmt. R_1 und R_2 sind die gemessenen Widerstände

$$R_1 = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad ; \quad R_2 = \frac{U_{DA}}{I_{BC}}. \quad (6a; 6b)$$

Da der spezifische elektrische Widerstand von Titannitrid mit $21 \mu\Omega\text{cm}$ sehr klein ist, wurden für die Messung insbesondere titannitridreicher Proben aber auch für die Messung der Widerstandsänderung mit der Temperatur sehr kleine Meßwerte

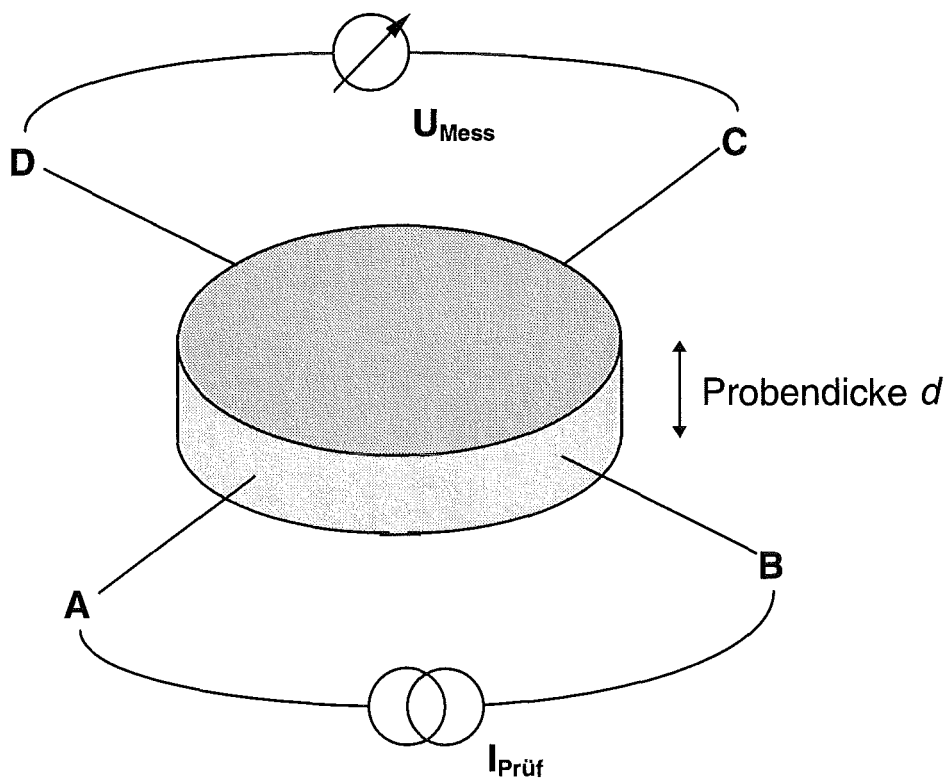


Abbildung 3-2: Kontaktierung einer planen Probe konstanter Dicke zur Messung des spez. el. Widerstandes mit einer Vierleitermethode nach VAN DER PAUW (1958).

erwartet. Es wurde abgeschätzt, daß eine Widerstandsmessung auf mindestens $10 \mu\Omega$ signifikant sein muß. Dies bedeutet, daß der zu messende Spannungsabfall U_{mess} im Vergleich zum Prüfstrom $I_{prüf}$ sehr klein ist. Ein hoher Prüfstrom würde einerseits die Spannungsmessung begünstigen, andererseits aber zu einer Proben-erhitzung und damit zu einer Änderung des spez. el. Widerstandes führen. Zudem können Temperaturunterschiede im Meßaufbau zu Thermospannungen zwischen Probe und Meßleitungen führen, die in der Größenordnung des zu messenden Spannungsabfalls liegen. Für diese Aufgabe wurde ein Meßgerät entwickelt¹, das die Simultanmessung der Widerstände R_1 und R_2 mit einer Genauigkeit von $1 \mu\Omega$ ($\pm 1 \%$ elektronisch) leistet. Bei der Messung fließt ein Prüfstrom von 100 mA, wobei die abfallende Spannung in einem Verstärker um den Faktor 1000 verstärkt wird, um dann gemessen werden zu können. Das Gerät deckt den Meßbereich von $1 \mu\Omega$ bis 20Ω ab. Die Messung der Widerstände R_1 und R_2 erfolgt seriell in vier Schritten pro Meßzyklus (s. Abbildung 3-3). Im ersten Schritt wird R_1 bestimmt, indem der Prüfstrom I_{AB} fließt und währenddessen U_{CD} gemessen wird. Um An- und

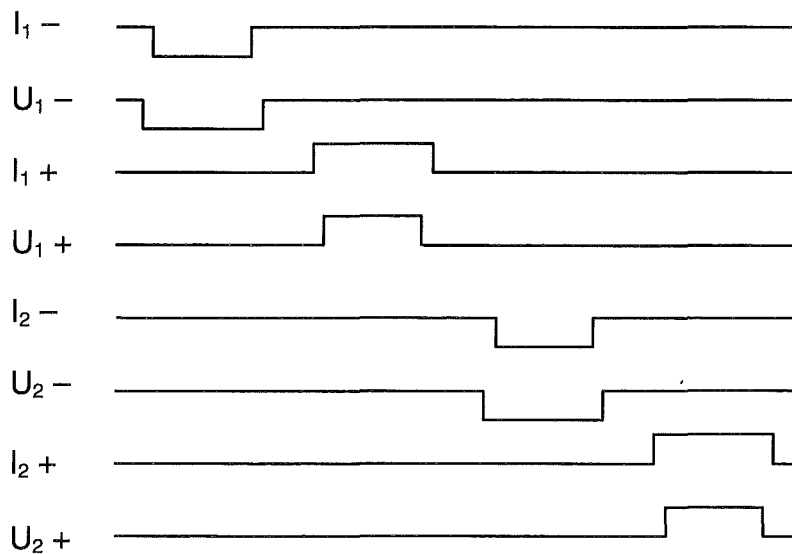


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der vier Spannungsmessungen für einen Meßzyklus.

¹ Das Mikroohmmeter wurde von Herrn B. Deimling und Herrn S. Albanidis (Hauptabteilung Prozeßdatenverarbeitung und Elektronik, HPE, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) entwickelt.

Abschalteeffekte auszuschließen, beginnt die Spannungsmessung zeitlich verzögert und endet vor dem Abschalten des Prüfstromes. Im zweiten Schritt wird nur die Polung vertauscht und R_1 erneut gemessen. Durch Mittelung der beiden Spannungswerte werden eventuell auftretende Thermospannungen eliminiert. Analog dazu wird R_2 im dritten und vierten Schritt gemessen. Zwischen den einzelnen Messungen gibt es eine Auszeit, weshalb die thermische Belastung sogar nur der eines konstanten Stromes von 70 mA entspricht. Die Meßzyklen sind mit 100 Hz getaktet, so daß die Messung und Darstellung der Meßwerte pseudo-gleichzeitig erfolgt.

Zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Raumtemperatur wurden in einem elektrisch isolierenden Teflonring vier Goldfederstifte rechtwinklig angebracht und mit dem Meßgerät über abgeschirmte Meßleitungen verbunden. Es wurden tablettenförmige Proben mit planparallel geschliffenen Flächen bekannter Dicke zwischen die Goldfederstifte eingesetzt.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes mußte an der aufwendigen Vierleitermethode festgehalten werden. Da Titannitrid nicht oxidationsbeständig ist, mußte ferner ein temperaturbeständiger Meßaufbau verwirklicht werden, der unter Inertbedingungen zu betreiben war. Die zu messenden Proben wurden hierzu mit Kupfer- oder NiCr-Drähten kontaktiert, die in Al_2O_3 -Kapillaren geführt wurden. Jeweils zwei der vier Leitungen waren coaxial auf den Innenseiten von zwei Rohrhälften aus Al_2O_3 fixiert. Die Probe ließ sich zwischen den Rohrhälften mit einer Rohrschelle einklemmen, so daß ein Kontakt zu allen vier am Ende freiliegenden Meßleitungen entstand. Zur Temperaturmessung wurde ein NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K) nahe an die Probe herangeführt. Dieser Meßaufbau wurde in einem Kieselglasrohr mit 4 cm Innendurchmesser untergebracht und die Meß- und Thermoelementleitungen gasdicht durch einen Teflondeckel nach außen geführt. Das Kieselglasrohr wurde mit Argon gespült und war in einem waagrecht angeordneten Rohröfen untergebracht, um die Probe extern, also nicht durch Stromfluß, beheizen zu können. Argon wurde gegenüber Stickstoff als Inertgas bevorzugt, weil eine Versprödung der Meßleitungen durch Aufsticken zu erwarten war. Die Proben wurden in Stufen zu 100 °C von Raumtemperatur bis zu maximal 900 °C erhitzt, wobei pro Stufe eine Haltezeit von 30 min benötigt wurde, um einen

konstanten Temperaturwert einzustellen. Während der Widerstandsmessung wurde der Ofen ausgeschaltet, da das von der Heizwicklung erzeugte Magnetfeld die Messung empfindlich störte.

3.3 Heizelemente

Bevor die Erhitzung einer Keramik und die damit einhergehenden chemischen und strukturellen Veränderungen untersucht werden können, ist der Anschluß an einen elektrischen Stromkreis zu realisieren. Da das Heizelement gegebenenfalls sehr hohe Temperaturen erreichen soll, ist eine unmittelbare Kontaktierung eines Kupferkabels durch ein Lot nicht möglich,

da die Schmelzpunkte von Kupfer (1083 °C) oder von Hartloten (max. 1000 °C) überschritten werden. Das keramische Heizelement – im einfachsten Falle ein Stäbchen, vergleichbar einem Draht – muß so dimensioniert werden, daß die Enden vergleichsweise kalt bleiben. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten an (s. Abbildung 3-4). Durch Vergrößerung

des Leitungsquerschnitts an den Kontaktenden (s. Abbildung 3-4a) kann die Leistungsdichte und damit die Temperatur lokal verringert werden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, an den

Kontaktenden eines Elementes einen geringeren spezifischen Widerstand einzustellen als in seinem eigentlichen Heizbereich (s. Abbildung 3-4b). Erstere Lösung ist technisch leicht zu verwirklichen. Die gewünschten Geometrien lassen sich z.B. durch Stanzen aus Grünfolien geeigneter Zusammensetzung herstellen oder durch Trockenpressen von Pulvern in entsprechend geformten Matrizen. Auch Nachbearbeitungsschritte sind denkbar. Dagegen mußten für die Herstellung von Heizelementen mit einem inhärenten Materialgradienten die eingesetzten Formgebungsverfahren (Trockenpressen und Foliengießen) modifiziert werden.

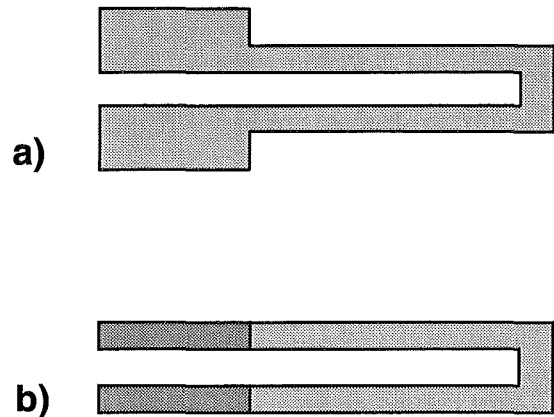


Abbildung 3-4: Heizelemente mit unterschiedlich ausgebildeten Kontaktenden: **a)** Verbreiterung des Leitungsquerschnitts, **b)** lokale Erhöhung der Leitfähigkeit durch höheren Titanitridgehalt (40 Vol.-% im Kontaktbereich, 20 Vol.-% im Heizbereich).

Beim Trockenpressen müssen verschiedene Pulvermischungen gleichzeitig zu einem Körper verpreßt werden. Hierzu wurde eine 6,5 cm x 4,5 cm große Preßmatrize durch dünne Trennwände in drei Kammern unterteilt (s. Abbildung 3-5). Die äußeren Kammern (A) wurden mit ATN 40 B3 befüllt und die innere Kammer (B) mit ATN 20 B3. Anschließend wurden die Trennwände entfernt und das Pulver zu einem einzigen Körper verpreßt (WINTER & KNITTER, 1997a, b). Nach dem Sintern wurden aus diesen Platten über 30 Heizelemente hergestellt, indem sie mit einer Diamantdrahtsäge in ca. 1-2 mm dünne Stäbchen zergesägt wurden. Anstelle der Pulvermischung ATN 20 B3 für den Heizbereich wurden auch ATN 18 B3 und ATN 25 B3 eingesetzt. Haarnadelförmige Heizelemente (s. Abbildung 3-4b) wurden hergestellt, indem Platten mit nur zwei Bereichen der entsprechenden Pulvermischungen für den Heiz- und den Kontaktierungsbereich hergestellt wurden. Die von dieser Platte abgesägten Stäbchen wurden dann längs eingesägt.

Auf analoge Weise zum Trockenpressen konnte auch das Foliengießen (s. Kapitel 3.4) den Erfordernissen angepaßt werden. So konnten verschiedene Gießmassen mit ATN 20 und ATN 40 gleichzeitig zu einer Folie gegossen werden, indem der Gießschuh in zwei Kammern unterteilt wurde, die die Massen aufnahmen. Beim Gießen liefen die Massen an ihrer Grenze ineinander, so daß nach dem Trocknen eine zusammenhängende Folie mit Materialgradient entstand. Hieraus konnten Heizelemente verschiedener Geometrien geschnitten werden, die anschließend gesintert wurden.

Da die Oxidationsneigung des Titanitrids die Standzeiten für Heizelemente an Luft empfindlich einschränkt, wurde nach geeigneten Möglichkeiten gesucht, die Heiz

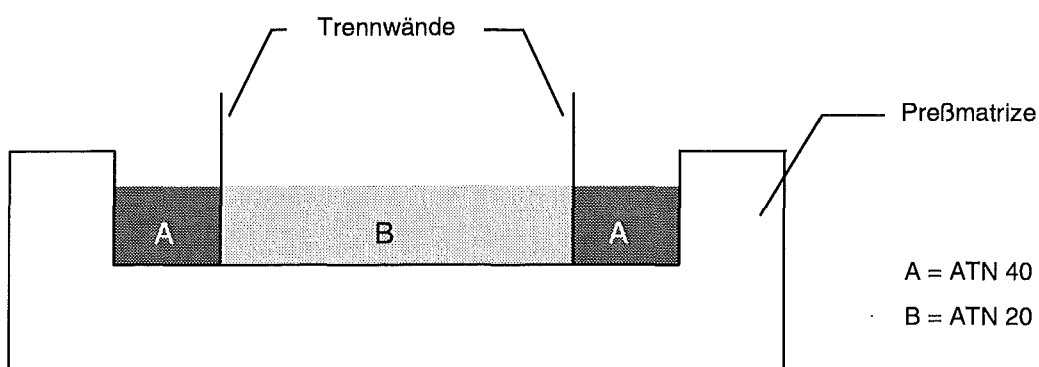


Abbildung 3-5: Unterteilung einer Preßmatrize in drei Kammern zur Herstellung zweiseitig kontaktierbarer Heizelemente.

elemente durch eine Schutzschicht zu passivieren. Wieder unter der Maßgabe, ein Material mit angepaßtem thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu finden, erschien die Verwendung von Aluminiumoxid am geeignetsten. Da Al_2O_3 bereits Hauptbestandteil aller Mischungen war, mußten zudem keine erneuten Betrachtungen zur thermodynamischen Stabilität gemacht werden. Auch die Sinterbedingungen blieben davon unberührt.

Zum Trockenpressen eines mit Al_2O_3 vollständig ummantelten Hezelementes mußte die Preßmatrize schichtweise befüllt werden. Zunächst wurde der Unterstempel gleichmäßig mit ATN 0 B3 bedeckt. Als Zwischenschicht wurde – unterteilt in Kammern – ATN 20 B3 für die Heizzone, ATN 40 B3 für die Anschlüsse und ATN 0 B3 für die Seiten des Schutzmantels darübergfüllt. Mit der dritten Lage aus ATN 0 B3 wurde die Zwischenschicht abgedeckt. Daraus wurde ein Grünling mit den Abmaßen 6,5 cm x 1,5 cm x 0,5 cm gepreßt und gesintert.

Für komplizierte Geometrien ist das Trockenpreßverfahren jedoch ungeeignet. Dagegen lassen sich die verschiedensten Formteile durch Tauchen auf sehr einfache Weise beschichten. Niedrigviskose Gießmassen aus Keramikpulvern auf wäßriger oder organischer Basis sind z.B. die Schlicker. Ein optimierter Schlicker enthält zwischen 50 % und 60 % Feststoff, in Ausnahmefällen sogar 80 %. Der Rest ist ein Dispersionsmittel, das mit verschiedenen Zuschlagsstoffen (Entschäumern, Stabilisatoren, Bindern, etc.) versetzt ist. Wird ein wäßriger Schlicker in eine Hohlform aus Gips gegossen, so wird das Wasser vom Gips aufgenommen und der Schlicker erstarrt zu einem ausreichend stabilen Grünkörper, der von der Form getrennt und dann gesintert wird.

Da für die vorliegende Anwendung zum Beschichten nur geringe Dicken angestrebt wurden, war eine Trocknung durch Verdunstung ausreichend. Es wurde ein wäßriger Schlicker hergestellt, indem 100 g Al_2O_3 in kleinen Portionen langsam in 32 ml Wasser eingerührt wurde. Zusätzlich enthielt der Schlicker – bezogen auf Al_2O_3 – 4 Vol.-% PVA (Polyvinylalkohol) als Binder und war mit HCl auf pH 4 angesäuert. Für Beschichtungsversuche wurden dicht gesinterte und bei 1200 °C angesinterte haarnadelförmige Hezelemente verwendet.

In Heizversuchen wurde die Oxidationsbeständigkeit verschiedener Hezelemente untersucht. Dauerversuche wurden sowohl unter konstanten Strombedingungen als

auch unter konstanten Spannungsbedingungen durchgeführt. Unter Inertbedingungen in der Handschuhbox wurde ferner untersucht, welche Leistungsdichten zum Erreichen einer bestimmten Oberflächentemperatur benötigt wurden. Besonderes Augenmerk mußte hier auf die Temperaturmessung gerichtet werden. Hohe Temperaturen oberhalb von ca. 800 °C konnten pyrometrisch gemessen werden. Die Messung mit Thermoelementen erwies sich als zu ungenau, da für eine Wärmeleitung kein hinreichend guter Kontakt zwischen Heizelement und Thermoelement erzielt werden konnte. Die Messung des unteren Temperaturbereiches wurde daher anhand der Schmelzpunkte einiger Metalle durchgeführt (s. Tabelle 3-3). Ein kleines Stück des Metalls von der Größe eines Stecknadelkopfes wurde auf dem Heizelement aufgeschmolzen. Die sich durch die Oberflächenspannung bildende Schmelzperle wurde flachgedrückt und das Heizelement abgeschaltet. Somit erstarrte das Metall mit einer planen Kontaktfläche zum Heizelement. Durch langsames Steigern der Leistung von Raumtemperatur an und durch Drücken auf das Metall wurde der Erweichungspunkt festgestellt und die Leistungswerte aufgenommen.

Tabelle 3-3: Liste der zur Temperaturbestimmung verwendeten Metalle und ihrer Schmelzpunkte (LIDE, 1992-1993).

Metall	Schmelzpunkt [°C]
Indium, In	156,6
Zinn, Sn	231,9
Bismuth, Bi	271,4
Zink, Zn	419,6
Aluminium, Al	660,3
Silber, Ag	961,8
Nickel, Ni	1455,0

3.4 Mikrostrukturierung

Um die Mikrostrukturierbarkeit einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik zu zeigen, wurde die Realisierung einer Wärmetauscherstruktur angestrebt, wie sie z.B. für metallische Materialien beherrscht wird. Es wurden vier Methoden eingesetzt: Das Foliengießen und Prägen, das Feinsägen, die Drahterosion und die Senkerosion.

Für das *Foliengießen* mußten spezielle Gießmassen entwickelt werden, die bezüglich ihres Trocknungsverhaltens, des Prägeverhaltens und der Sinterfähigkeit optimiert wurden. Die für das Trockenpressen hergestellten Pulvermischungen wurden mit Binder, Plastifizierer und Verflüssiger versetzt. Somit wurden gießfähige Massen erhalten. Über die eingesetzten Komponenten informiert Tabelle 3-4. Ungefähr 20 g dieser Massen wurden pro Ansatz zu Folienstücken von ca. 8 cm

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der Folienansätze

Pulver	ATN-Mischung	18 g
Dispersionsmedium	Ethanol	8 g
Binder	PVB (Polyvinylbutyral)	1 g
Plastifizierer	DBP (Dibutylphthalat)	1,6 g
Verflüssiger	KV 9021 der Fa. <i>Zschimmer & Schwarz</i>	0,8 g

Breite und bis zu 25 cm Länge verarbeitet. Bei Vorschubgeschwindigkeiten des Gießschuhs von ca. 1 cm/s wurden Dicken von ca. 1 mm eingestellt.

Zum *Feinsägen* wurde eine Diamantdrahtsäge der Firma *Well* (Modell: 4240) eingesetzt. Die verwendeten Drahtdicken waren 100 µm, 130 µm, 170 µm und 300 µm. Von gesinterten Proben mit 1 cm Durchmesser wurden ca. 300 µm bis 500 µm dicke Plättchen abgesägt. Anschließend wurde versucht, in diese Plättchen möglichst dicht beieinanderliegende, parallele Einschnitte einzusägen. Mehrere dieser Plättchen wurden gestapelt und in einer Heißpresse zu einem Teil gefügt.

Die *Drahterosion* wurde mit einem 50 µm Wolframdraht und mit einem 200 µm Messingdraht an einer Anlage von *Mitsubishi* (Modell: DWC 90 SZ) durchgeführt. Die generelle Erodierbarkeit wurde mit einem 50 µm Wolframdraht an Proben verschiedener Zusammensetzung untersucht. Es wurden jeweils zwei parallele Einschnitte auf den Proben erzeugt. Daran konnte die Schnittbreite und die Dicke der oberflächlich veränderten Schicht ermittelt werden. Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit und der Phasenanalyse wurde mit einem 200 µm Messingdraht eine Fläche von ca. 5,5 mm x 5 mm aberodiert.

Zur Strukturierung durch *Senkerosion* mußte zunächst eine Elektrode mit der Negativform der gewünschten Struktur hergestellt werden. In Quadern aus Kupfer oder Wolfram wurden 400 µm tiefe und 100 µm breite Schnitte gesägt, so daß ca. 200 µm breite Stege entstanden. Die zu strukturierenden ATN 40 Plättchen hatten 1 cm Durchmesser und waren auf eine Dicke von 180 µm geläppt worden. Die strukturierte Elektrode wurde 90 µm tief in die Plättchen eingesenkt, die durch eine Vakuumanaugvorrichtung fixiert waren. Das Fügen der einzelnen Plättchen wurde wie bei den feingesägten Plättchen in einer Heißpresse durchgeführt.

4 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse beginnt mit der Charakterisierung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramiken, die aus kommerziellen Pulvern hergestellt wurden. Die Mikrostrukturierbarkeit und die Heizbarkeit dieser Keramiken werden in den darauffolgenden Abschnitten abgehandelt. Anschließend wird auf die Synthese von Titanitrid eingegangen, auf die Mischungen dieses Titanitrids mit Aluminiumoxid und auf einige Eigenschaften der daraus hergestellten Keramiken.

4.1 Charakterisierung

Die Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramiken hängen maßgeblich vom Herstellungsweg und den dabei verwendeten Parametern ab, weshalb zunächst auf das Trockenpressen und Sintern eingegangen wird. Die beim Trockenpressen variierbaren Bedingungen sind neben der Zusammensetzung der Pulvermischungen der Preßdruck und die Form der Preßmatrize. Aus reinem TiN lassen sich keine Preßkörper herstellen, wohingegen sich Al_2O_3 gut verpressen läßt. Entsprechend verhalten sich die Mischungen. Mit steigendem TiN-Gehalt treten verstärkt Preßfehler auf, und die Preßlinge werden mechanisch unstabiler. Stabilität und Gründichte sind um so höher, je größer der Preßdruck ist. Bereits ein Druck von ca. 30 MPa genügt zum Herstellen eines Preßlings, die Gründichte liegt dann allerdings bei nur ca. 40 % th.D.. Die Gründichte kann bei einem Druck von 80 MPa auf über 54 % th.D. gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung des Preßdrucks führt zu keiner signifikanten Zunahme der Gründichte mehr. Oberhalb von 130 MPa werden zunehmend Preßfehler erzeugt und die Grünkörper schiefern in Schichten senkrecht zur Preßrichtung ab. Der optimale Preßdruck hinsichtlich erzielbarer Gründichte und Formstabilität ist 80 MPa. Insbesondere bei größeren Matrizen, wie sie zur Herstellung von Platten eingesetzt wurden, besteht das Problem, eine gleichmäßige Befüllung mit dem Pulver zu erreichen. Größere Grünkörper zeigen an Ecken und Kanten Ausbrüche. Um die Stabilität dieser Teile zu erhöhen, wurden binderhaltige Pulvermischungen eingesetzt. Damit lassen sich Ausbrüche gänzlich vermeiden. Thermogravimetrisch wurde ermittelt, daß PVB bis 600 °C pyrolytisch zersetzt und freigesetzt wird. Das Sinterverhalten wird dadurch nicht beeinflusst.

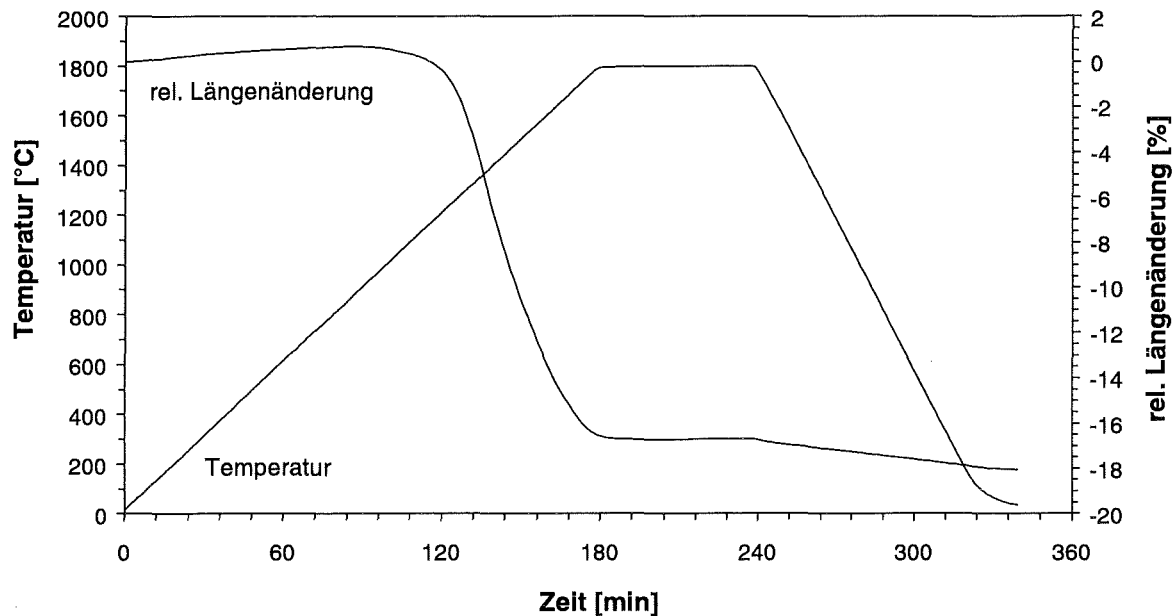


Abbildung 4-1: Darstellung der Sinterschwindung am Beispiel der Probe ATN 30 S1600/60.

Die Grünkörper werden unter Inertbedingungen gesintert. Bis zu Temperaturen von etwa 1000 °C dehnt sich der Grünkörper aus, darüber setzt die Sinterschwindung ein. Der Sinterbeginn ist unabhängig vom TiN-Gehalt für alle Mischungen gleich. Abbildung 4-1 zeigt exemplarisch den Schwindungsverlauf der Probe ATN 30, die 1 h bei 1600 °C gesintert wurde. Die Proben schwinden um so stärker, je geringer ihre Gründichte ist und je höher die Temperatur oder die Haltezeit gewählt wird. Ziel des Sinterns ist die vollständige Verdichtung der Körper. Nach 1 h Sinterzeit bei 1450 °C erreicht ATN 15 eine relative Sinterdichte von ca. 80 %, ATN 50 hingegen nur 70 %. Bei 1650 °C können alle untersuchten Mischungen sogar unabhängig von der Gründichte auf über 95 % th.D. verdichtet werden. Abbildung 4-2 stellt die Sinterdichten für verschiedene Mischungen und Sinterbedingungen dar.

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bereits gesinteter Proben konnten zwischen reinem Aluminiumoxid (ATN 0) und ATN 40 im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede festgestellt werden. Für alle Mischungen wurde ein durchschnittlicher Wert für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für den Temperaturbereich zwischen 100 °C und 1000 °C ermittelt.

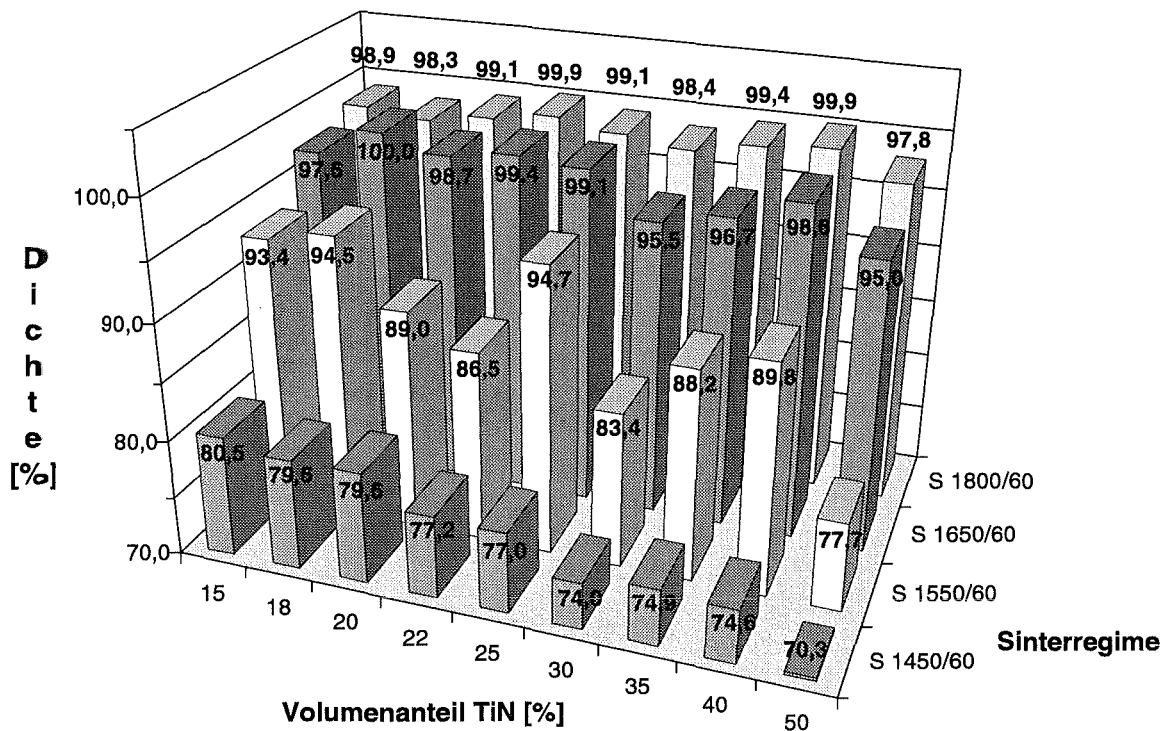


Abbildung 4-2: Darstellung der relativen Sinterdichten für verschiedene TiN-Gehalte und Sinter-temperaturen.

Nach dem Sintern zeigen die Proben oberflächlich farbliche Veränderungen. Beim Sintern in einer Stickstoffatmosphäre wird die Oberfläche goldfarben, wenn die Proben sich dabei in einem BN_{hex} -Tiegel befinden. Frei im Ofenraum oder in einem Graphittiegel gelagerte Proben verfärben sich dunkelgrau, gelegentlich auch kupferfarben bis rötlich. Röntgenographisch können neben Al_2O_3 und TiN keine weiteren Phasen identifiziert werden (s. Abbildung 4-3). Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich oberflächlich $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ bildet. Die Schichtdicke variiert mit der Sinter-temperatur und liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. Es wird beobachtet, daß Proben, die beim Sintern auf einer BN-Platte liegen, sich auf ihrer Oberseite dunkel färben und auf der Unterseite Goldfarbe annehmen. Die dunkle Seite schwindet stets weniger stark, weshalb sich flache Proben in der Mitte nach oben wölben. Bei über 1 mm dicken Teilen werden keine Verformungen beobachtet. Sieht man von den oberflächlichen Erscheinungen ab, so entspricht der Phasenbestand und die Zusammensetzung der gesinterten Teile den angesetzten Pulvermischungen. Vereinzelt wurden ZrO_2 -Körner gefunden, die als Abrieb aus dem Mischmahlprozeß eingetragen werden.

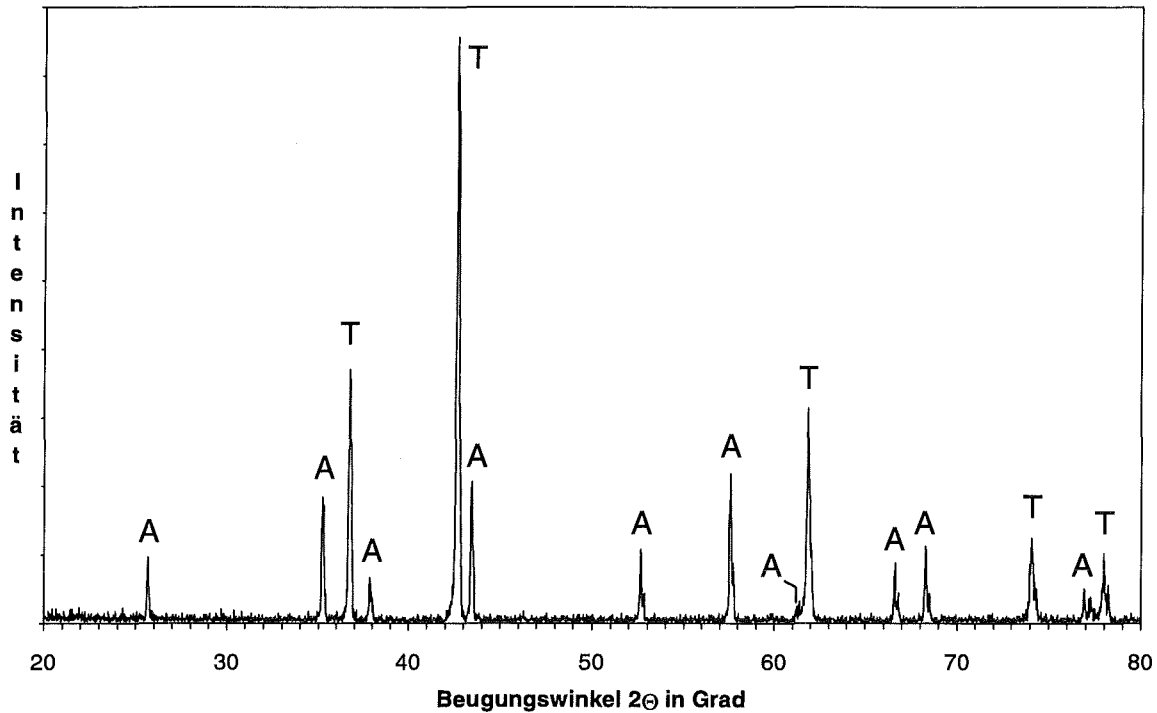


Abbildung 4-3: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der gesinterten Probe ATN 40 S1750/120. Die Reflexe lassen sich den Phasen Al_2O_3 (A) der JCPDS-Karte * 42-1468 und TiN (T) der JCPDS-Karte * 38-1420 zuordnen.

Die Gefügeaufnahmen der angeschliffenen Sinterkörper lassen die Al_2O_3 -Körner (dunkel) und die TiN-Körner (hell) deutlich erkennen. Vereinzelt auftretendes ZrO_2 erscheint noch heller als TiN. Bei den zu beobachtenden Löchern handelt es sich um Poren und um Ausbrüche einzelner Körner bei der Probenpräparation. Zur Veranschaulichung der Gefügeentwicklung beim Sintern sind zwei Anschliffe der Zusammensetzung ATN 20 für zwei Temperaturen herausgegriffen (s. Abbildung 4-4). Bei 1550 °C sind die einzelnen Al_2O_3 -Körner in der porösen Matrix nur schwer zu erkennen. Die hellen TiN-Körner sind scharfkantig und treten in gleichmäßiger Verteilung auf. Die größten Körner erreichen Durchmesser von ca. 6 μm . Mit zunehmender Temperatur nehmen die Körner globulare Gestalt an und es ist ein Kornwachstum beobachtbar (s. Abbildung 4-5). Mittels AES wurde versucht, die Phasenreinheit der einzelnen TiN- und Al_2O_3 -Körner einer bei 1800 °C gesinterten Probe zu analysieren. Eine quantitative Analyse konnte nicht durchgeführt werden, qualitativ ist jedoch die Aussage möglich, daß Titan in Al_2O_3 bis in eine Tiefe von weniger als 1 μm eindiffundiert. Andererseits wird in TiN kein Aluminium und kein Sauerstoff gefunden.

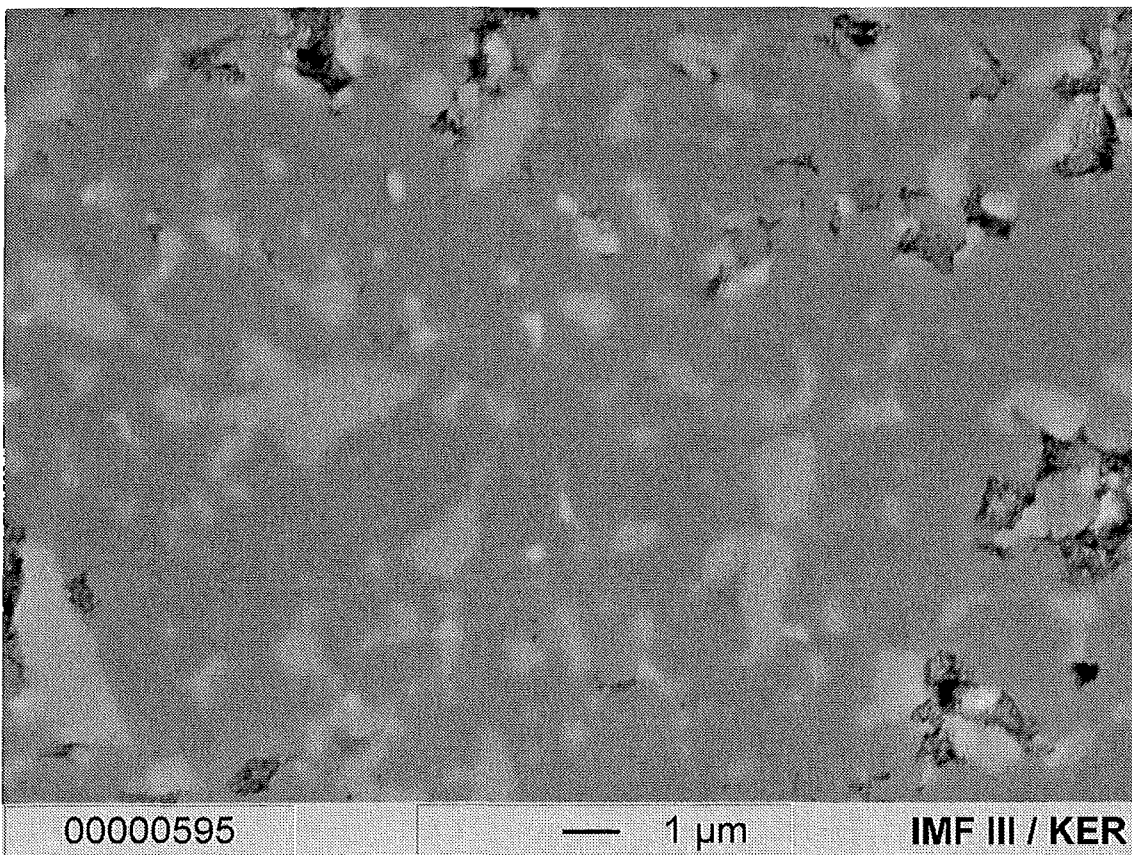
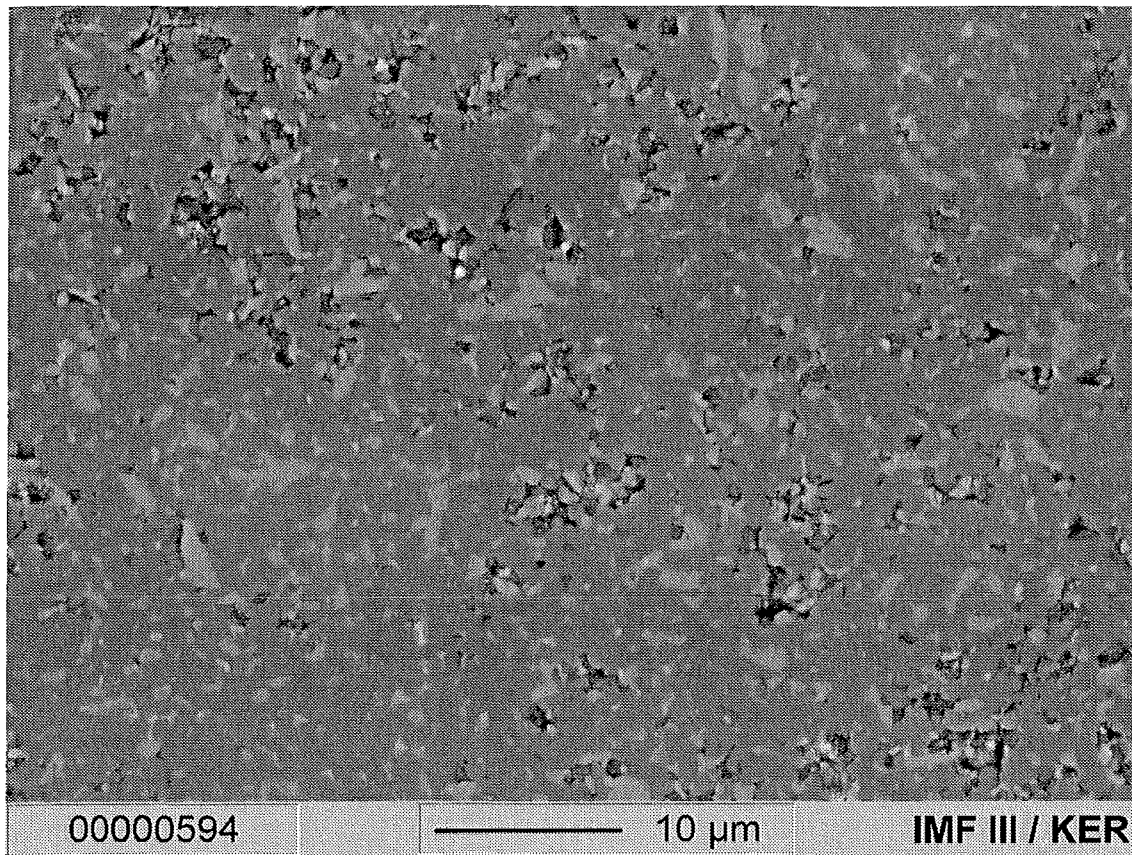


Abbildung 4-4: Gefügaufnahmen der Probe ATN 20 S1550/60 in verschiedenen Vergrößerungen.

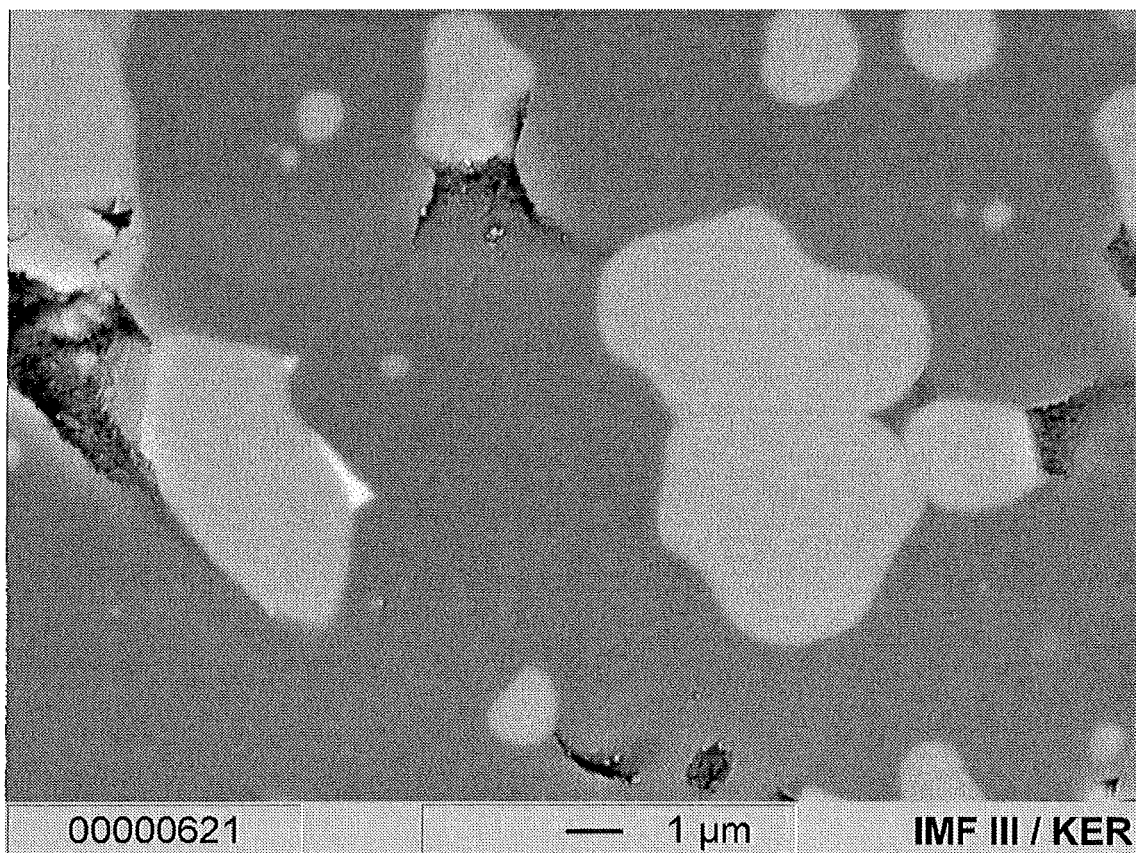
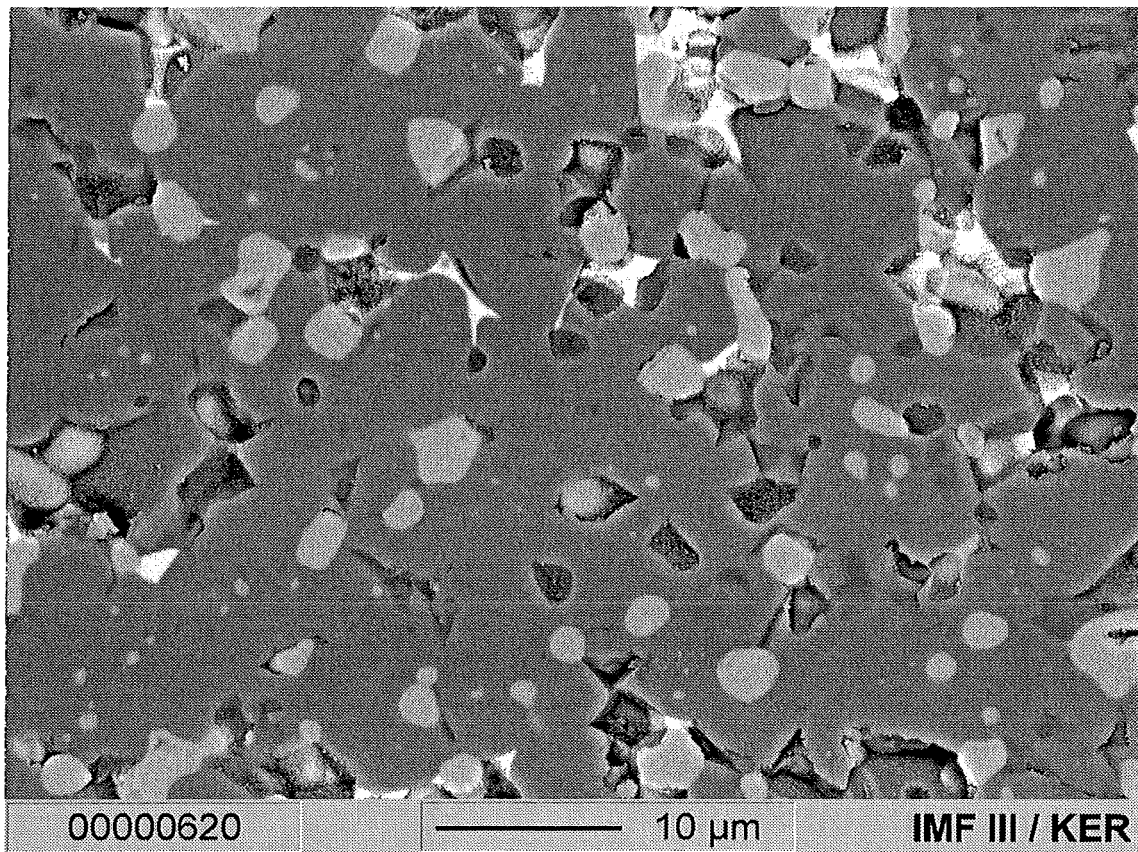


Abbildung 4-5: Gefügebildungen der Probe ATN 20 S1850/60 in verschiedenen Vergrößerungen.

Der spezifische elektrische Widerstand ist die wichtigste Materialkonstante im hier betrachteten System, da er über die Funktion als Heizelement entscheidet. Gegenüber reinen Stoffen variiert der spezifische Widerstand mit der Zusammensetzung in einem weiten Bereich. Abbildung 4-6 stellt den Verlauf des spezifischen Widerstandes als Funktion der Zusammensetzung dar. Erwartungsgemäß liegen alle gemessenen spez. el. Widerstände innerhalb der Grenzwertkurven erster Ordnung (vgl. Kapitel 2.3). Proben mit weniger als 18 % TiN sind nicht leitfähig. Der spez. el. Widerstand fällt dann mit steigendem TiN-Gehalt zuerst sehr steil ab und nähert sich asymptotisch dem Minimum für reines TiN. Praktisch lassen sich nur Widerstände zwischen ca. $50 \mu\Omega\text{cm}$ und einigen $100 \text{m}\Omega\text{cm}$ einstellen. Aus dem Verlauf ist ersichtlich, daß bei niedrigen TiN-Gehalten bereits kleine Schwankungen in der Zusammensetzung zu großen Änderungen im spezifischen Widerstand führen. Die Meßfehler für ATN 18 können mehr als eine Größenordnung betragen. Dagegen liegt der Fehler für ATN 40 im Bereich weniger Prozent. Fehlerquellen sind der tatsächlich eingestellte Volumenanteil an TiN, die Messung der Probendicke d (vgl. Gl. 5, Kapitel 3.2) und der Widerstände R_1 und R_2 . Ferner spielt die Größe der Meßkontakte eine Rolle. Gerade bei geringen TiN-Gehalten hängt der ermittelte Widerstand davon ab, ob der Perkolationscluster bei einer Messung von den

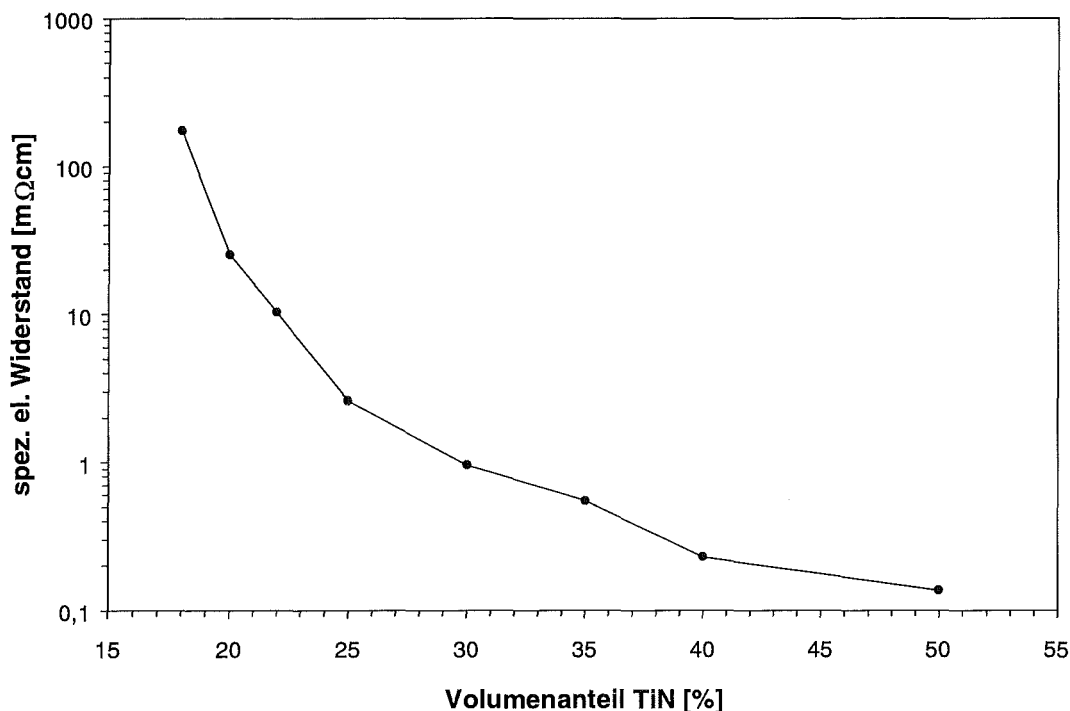


Abbildung 4-6: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes vom TiN-Gehalt für dichtgesinterte Proben.

Meßspitzen getroffen wird.

Einen großen Einfluß auf den spez. el. Widerstand hat die Sintertemperatur, weil von ihr die Dichte der Keramik abhängt. Bei 1450 °C gesinterte Proben beispielsweise sind erst ab der nominalen Zusammensetzung ATN 25 leitfähig. Bei dieser Temperatur wurde nur eine Sinterdichte von ca. 77 % th. D. erreicht (vgl. Abbildung 4-2). Da die Poren nicht zur Leitfähigkeit beitragen, muß der tatsächliche Volumenanteil ($V_{TiN, real}$) von TiN in der Keramik bestimmt werden. Er berechnet sich aus dem nominalen Volumenanteil von TiN ($V_{TiN, nominal}$) und der relativen Sinterdichte (D_{Sinter}) nach folgender Gleichung:

$$V_{TiN, real} = V_{TiN, nominal} \cdot D_{Sinter} \quad (7)$$

Für das angeführte Beispiel ergibt sich ein realer TiN-Gehalt von ca. 19 Vol.-%, im Gegensatz zu 25 Vol.-% nominal. In Abbildung 4-7 sind die Widerstandskurven für verschiedene Sintertemperaturen einmal als Funktion der nominalen Zusammensetzung dargestellt (a) und einmal als Funktion der realen Zusammensetzung (b). Nach der Dichtekorrektur rücken die Kurven näher zusammen, kommen aber nicht zur Deckung.

Die Meßwerte zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung zu der von ZALLEN (1983) vorgeschlagenen Funktion für den spez. el. Widerstand von Kugelpackungen (vgl. Gl. 3, Kapitel 2.3). Um eine Funktion zu erhalten, die die gegebenen Verhältnisse am besten beschreibt, wurde Gl. 3 zugrundegelegt und die von ZALLEN (1983) gefundenen Werte für die Perkolationschwelle (p_c), den Exponenten und den Vorfaktor f durch frei wählbare Variablen x_i ersetzt. Es ergibt sich folgende Funktion

$$\rho = x_1 \cdot (p - x_2)^{x_3}, \quad (8)$$

die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den gemessenen Werten angepaßt wurde. Als Startwerte wurden die von ZALLEN (1983) vorgeschlagenen Werte verwendet (vgl. Gl. 3, Kapitel 2.3). Die Funktion lautet nach der Optimierung:

$$\rho = 0,0150 \cdot (p - 0,1656)^{-2,2067} \quad (9)$$

Abbildung 4-8 zeigt die Meßwerte im Vergleich zur ursprünglichen Funktion für Kugelpackungen (Gl. 3) und zur optimierten Funktion (Gl. 9).

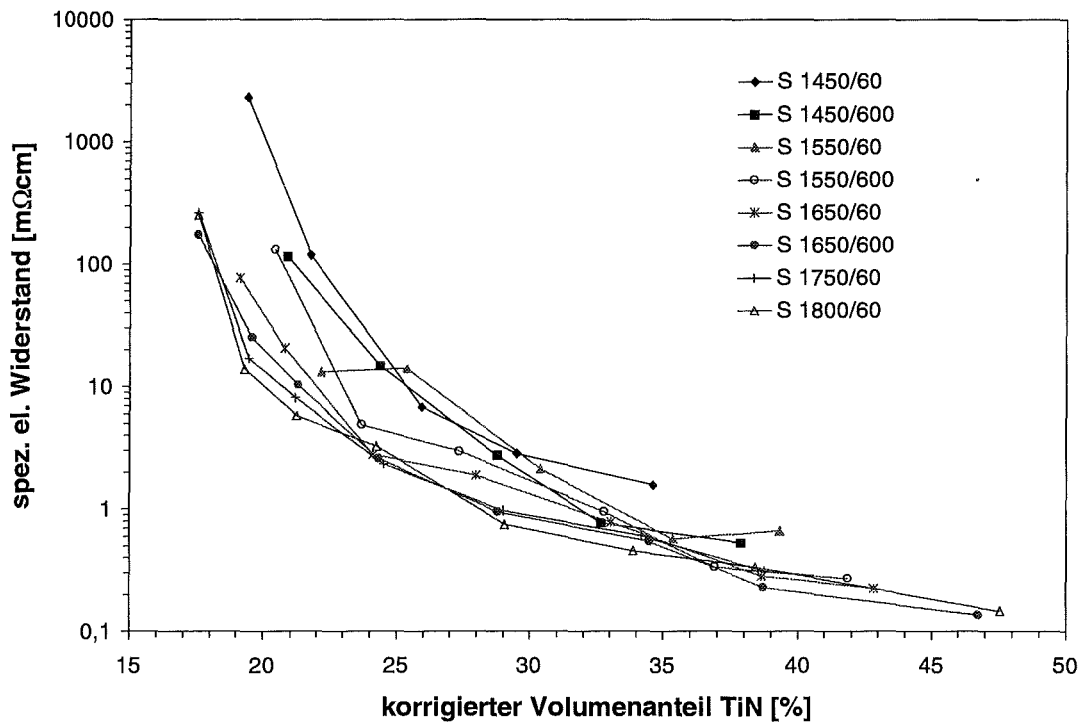
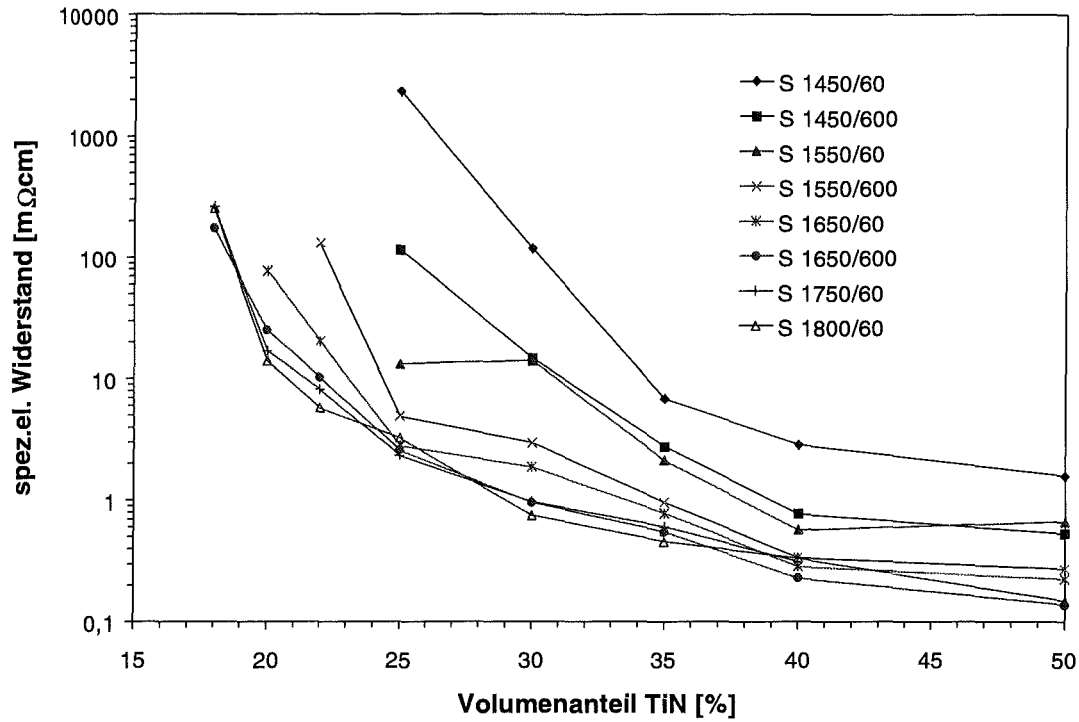


Abbildung 4-7: Für verschiedene Sintertemperaturen wurde die Abhängigkeit des Widerstandes von der Zusammensetzung erneut ermittelt. **a)** Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, ihre Lagen sind aber mit abnehmender Sintertemperatur nach rechts verschoben. **b)** Nach der Volumenkorrektur, die die Porosität berücksichtigt, liegen die Kurven dichter beieinander.

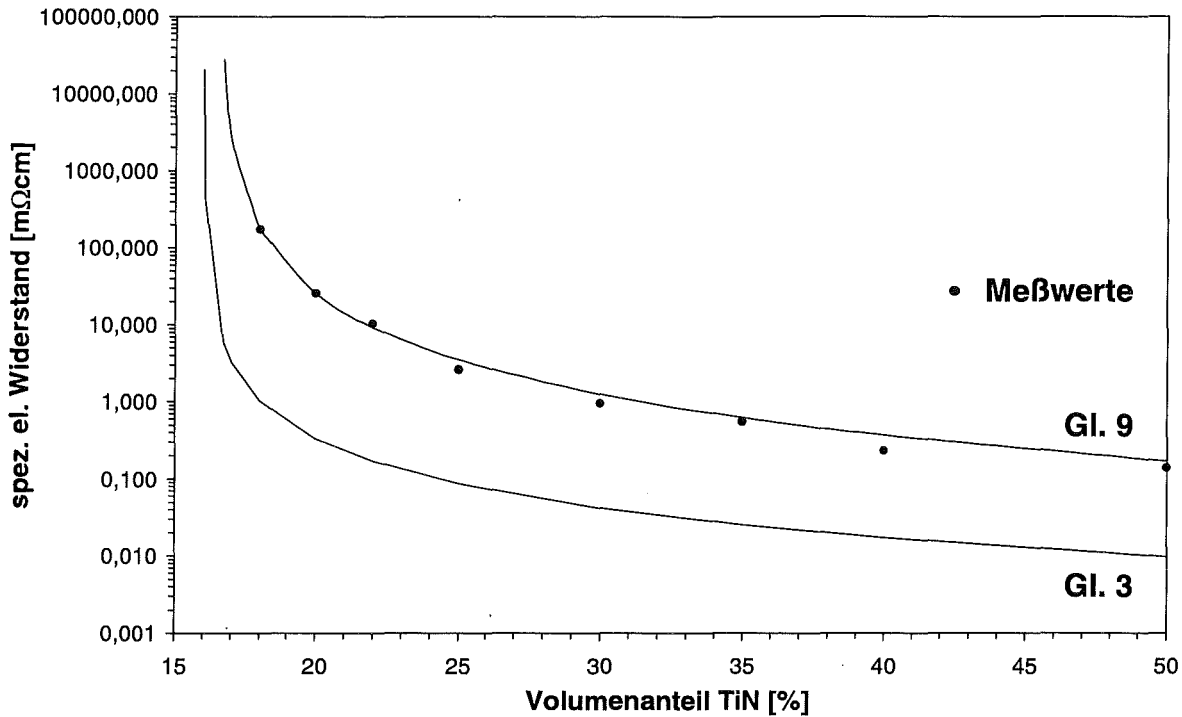


Abbildung 4-8: Vergleich zwischen den gemessenen spez. el. Widerständen und den Vorhersagen durch die optimierte Funktion (Gl. 9) und die Perkolationstheorie für Kugelpackungen (Gl. 3).

Von großem technischen Interesse ist auch die Änderung des spezifischen Widerstandes ρ mit der Temperatur T . In Abbildung 4-9 ist der Verlauf der spezifischen Widerstände als Funktion der Temperatur von zwei verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt. Die Kurven zeigen einen streng linearen Verlauf. Hieraus lassen sich leicht die Steigungen φ für die verschiedenen Zusammensetzungen entnehmen. Sie betragen $1,8 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ für ATN 30 und $0,43 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ für ATN 40. Mittels der gemessenen Steigungen φ an verschiedenen Proben kann auf α_{RT} von TiN rückgeschlossen werden. Mit Gleichung 2 (s. Kapitel 2.1) errechnet sich der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes α_{RT} . Er beträgt ca. $0,002/\text{K}$.

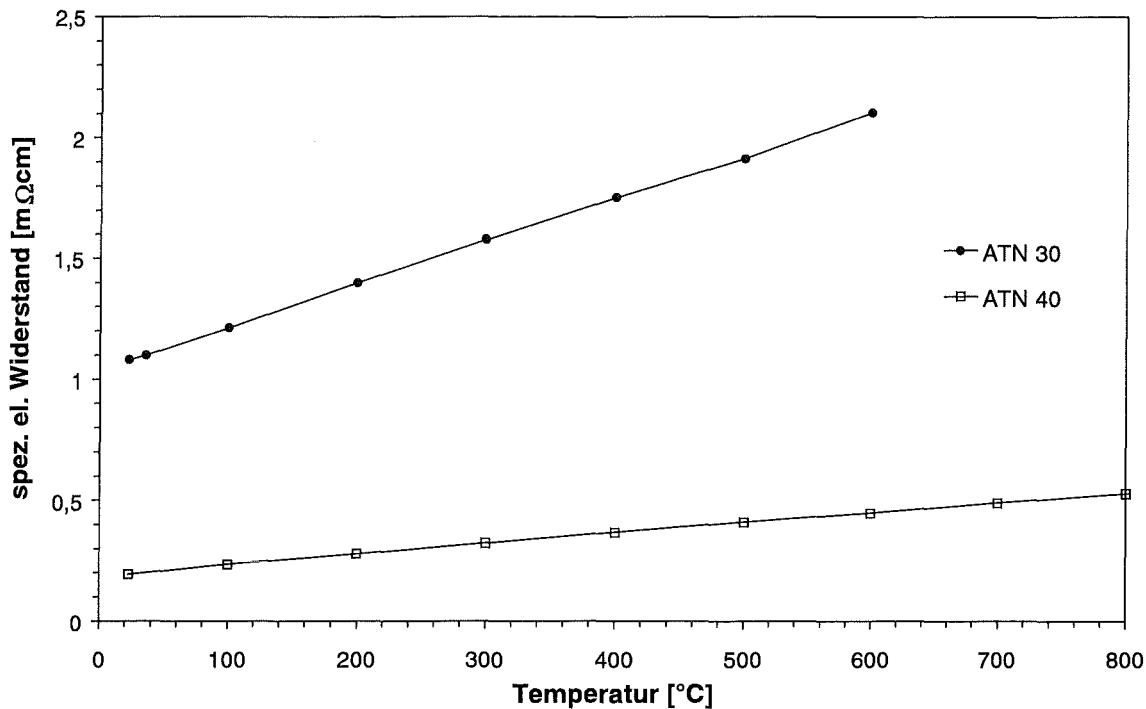


Abbildung 4-9: Der spez. el. Widerstand von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramiken steigt mit der Temperatur linear an. Es ergibt sich eine Steigung φ von $1,8 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ für ATN 30 und $0,43 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ für ATN 40.

4.2 Kontaktierung und Betrieb von Heizelementen

Als Heizelemente werden hier alle Teile betrachtet, die sich durch Stromfluß erhitzen lassen und die an ihren Kontaktenden vergleichsweise kalt bleiben. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurden zur Einstellung des Temperaturgradienten zwei Wege verfolgt: Zum einen durch die Variation des Leitungsquerschnittes und zum anderen durch die Anpassung des spez. el. Widerstandes. Bereits in Vorversuchen stellte sich jedoch heraus, daß das geometrische Konzept, wie es bei metallischen Heizern verwirklicht ist, nicht erfolgreich einsetzbar ist. Am Beispiel eines Glühstiftes soll die Problematik dargestellt werden. Die typischen Daten eines Glühstiftes mit einem Wolframheizdraht sind ein Widerstand von ca. 2Ω . Die beheizte Länge beträgt dabei nur ca. 2 cm. Der Widerstand wird eingestellt, indem Wolfram mit einem vergleichsweise geringen spez. el. Widerstand von $5,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ (LIDE, 1992-1993) als dünner Draht ausgeführt wird, der eine effektive Länge von über 100 cm besitzt. Durch die Wendelung wird die Länge auf lediglich 2 cm reduziert. Da eine Wendelstruktur in den geforderten Dimensionen keramisch nicht herstellbar ist, entspricht die effektive Länge eines keramischen Heizers im ungünstigsten Falle genau der beheizten Länge. Auch der Leitungsquerschnitt kann nicht verwirklicht werden.

Daher muß der spezifische Widerstand als verbleibende Größe entsprechend hoch gewählt werden. Leitungsquerschnitte von beispielsweise 1,5 mm x 1,5 mm können als selbsttragende Bauteile realisiert werden. Mit diesem Leitungsquerschnitt, dem Sollwiderstand von ca. 2Ω und der zur Verfügung stehenden effektiven Länge von ca. 2 cm kann nach Gl. 4 und Gl. 6 (s. Kapitel 3.2) der spezifische Widerstand berechnet werden, der erforderlich ist, um die Anschlußdaten des Glühstiftes zu realisieren. Er beträgt für dieses Beispiel ca. $23 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Dazu wäre eine Zusammensetzung von ATN 20 zu verwenden. Der Heizbereich geht in den Kontaktbereich über, der aus dem gleichen Material besteht und einen höheren Leitungsquerschnitt besitzen muß. Es wird später darauf eingegangen werden, welcher Querschnitt erforderlich ist. Die Versuche ein so gestaltetes Heizelement zu erhitzen schlugen jedoch fehl, weil kein ausreichender Kontakt zwischen Metallkontakten und Keramik geschaffen werden konnte. Mit Anlegen einer Spannung treten an den punktuellen Kontakten so hohe Stromdichten auf, daß die Metallkontakte verzundern oder die Keramik oxidiert wird. In beiden Fällen bricht der Stromfluß sofort zusammen. Das Aufbringen eines Lots scheiterte an der mangelnden Benetzbarkeit der Keramik.

Im Gegensatz dazu ist das alternative Konzept, den Temperaturgradienten durch einen Materialgradienten zu erzeugen, erfolgreich durchführbar. Für den Heizbereich gelten die gleichen Überlegungen wie bei der oben beschriebenen Variante. Der Kontaktbereich wurde jedoch unter Beibehaltung des quadratischen Querschnitts von ca. 1,5 mm x 1,5 mm aus ATN 40 ausgeführt. Die Kontaktierung der an den Enden gut leitenden Keramik z.B. mit Krokodilklemmen stellte sich als problemlos heraus. Alle weiteren Untersuchungen wurden daher an Heizelementen mit einem Materialgradienten durchgeführt. Abbildung 4-10 zeigt ein haarnadel-förmiges Heizelement aus ATN 40/20, das bei ca. $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft betrieben wurde.

Die erzielbare Heiztemperatur wird durch mehrere Faktoren limitiert. Bei schnellem Aufheizen ist der Schmelzpunkt von Al_2O_3 mit $2045 \text{ }^\circ\text{C}$ die begrenzende Größe. Im Dauerbetrieb liegt die Einsatztemperatur merklich niedriger und wird durch die mit steigender Temperatur abnehmende Kriechbeständigkeit limitiert. Bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ genügte bereits die mechanische Spannung der zwei Krokodilklemmen aus, um den darin eingespannten Heizer zu deformieren. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist die

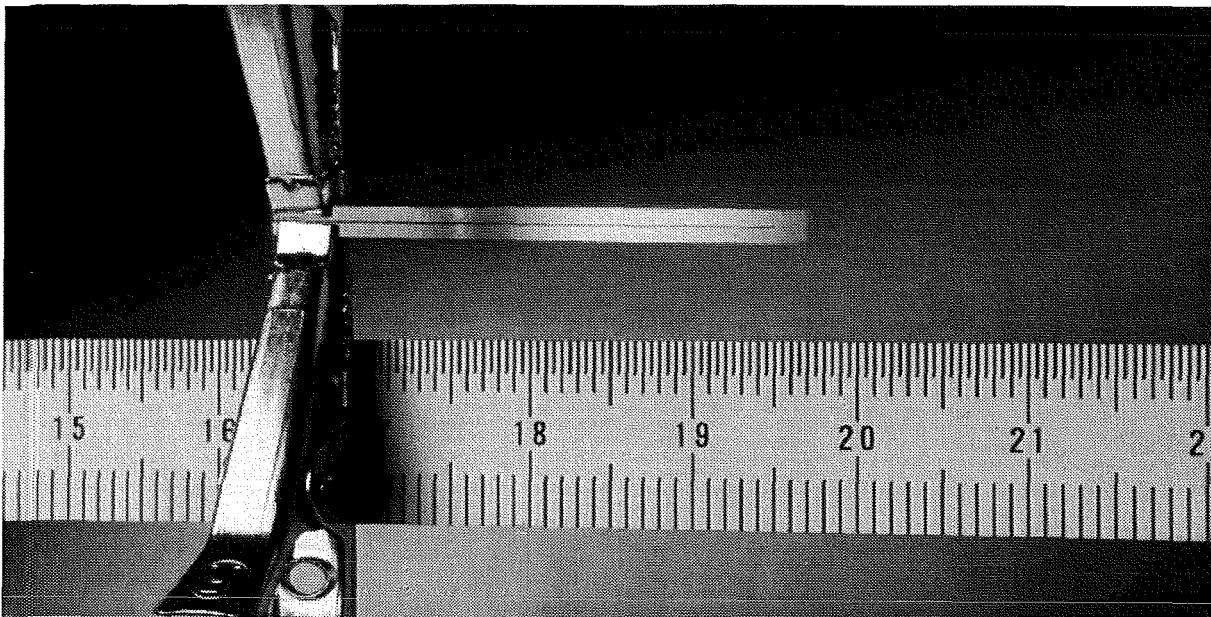


Abbildung 4-10: Haarnadelförmiges Heizelement im Betrieb an Luft bei einer Temperatur von ca. 1400 °C. Die höherohmige Heizzone besteht aus ATN 20, für den Kontaktierungsbereich wurde ATN 40 verwendet.

Oxidationsneigung des Titanitrids der maßgebliche begrenzende Faktor für den Dauerbetrieb. An gesinterten Heizelementen greift Sauerstoff oberflächlich an und bildet eine Schicht aus TiO_2 (Rutil). Diese Schicht wirkt nicht passivierend. Dennoch ist die Oxidationsbeständigkeit gesinterner Teile erheblich größer als die des reinen Pulvers. Abbildung 4-11 zeigt den angeschliffenen Querschnitt eines Heizelementes, das ca. 400 h an Luft betrieben wurde. Der Kern des Heizers zeigt das unveränderte Gefüge der ATN-Keramik. Nach außen schließen sich zwei Zonen an, die eine erhöhte Porosität aufweisen und TiO_2 enthalten. Die äußerste Schicht besteht ausschließlich aus TiO_2 -Körnern mit bis zu 50 μm Durchmesser. Da TiO_2 nicht elektrisch leitend ist, wurde in Dauerversuchen an Luft mit fortschreitender Oxidation eine Zunahme des Widerstandes beobachtet (s. Abbildung 4-12). Damit verlaufen die Dauerversuche nicht isotherm. Bei der Vorgabe eines konstanten Stromes steigt die Oberflächentemperatur stetig an, wohingegen sie sinkt, wenn eine konstante Spannung vorgegeben wird.

Aufgrund der Oxidationsneigung des Titanitrids oberhalb von 500 °C ist es erforderlich, den Heizbereich und den Kontaktbereich gegenüber Luftsauerstoff zu schützen, sofern dort diese Temperatur überschritten wird. Die Herstellung vollgeschützter Heizelemente über das Trockenpressen ist möglich und damit

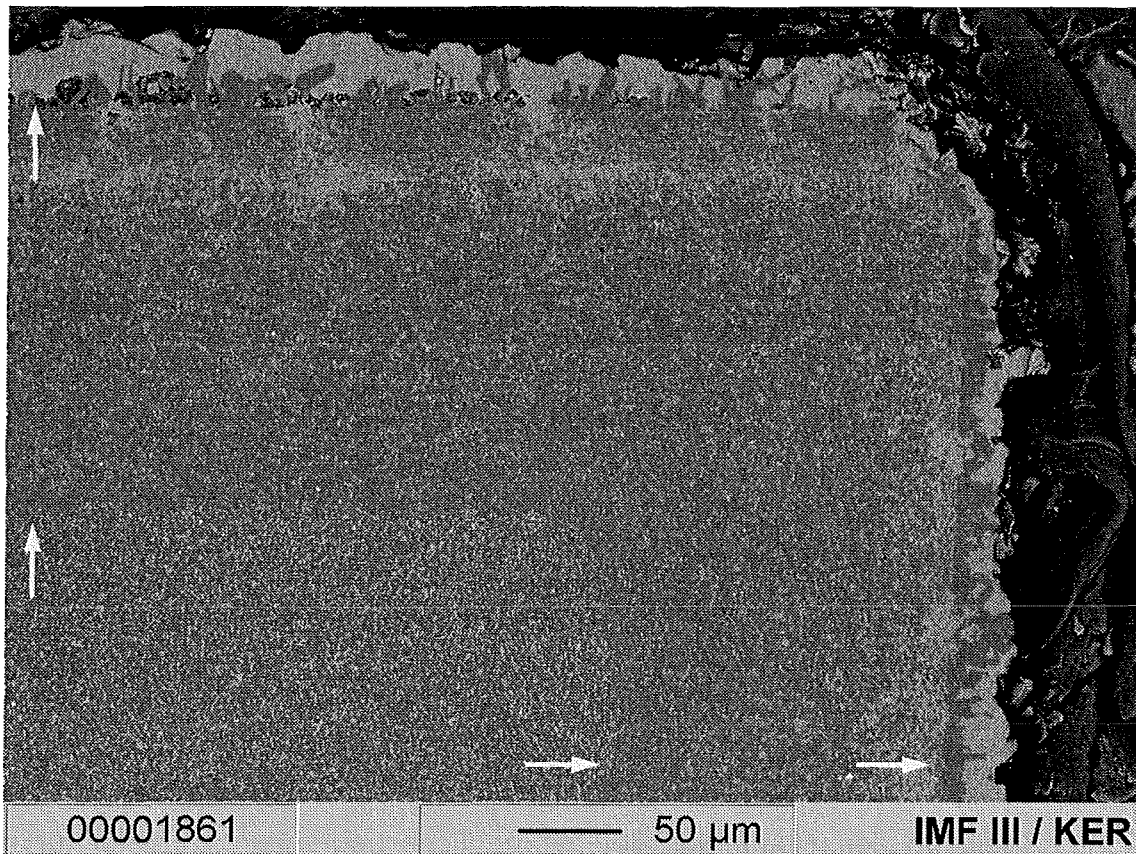


Abbildung 4-11: Dargestellt im Materialkontrast ist der angeschliffene Querschnitt eines Heizelementes nach einem Betrieb von über 400 h an Luft. Die Pfeilspitzen markieren die Grenzen zwischen den Schichten. Die äußerste Schicht besteht aus reinem TiO_2 , darunter befindet sich eine poröse Schicht aus Al_2O_3 und TiO_2 . Der Kern zeigt das unveränderte Gefüge aus Al_2O_3 und TiN .

hergestellte Heizer wurden betrieben. Jedoch lassen sich keine definierten Leitungsquerschnitte einstellen. Strukturen unterhalb von 1 mm lassen sich nicht erzeugen. Heizelemente konnten auch durch eine Tauchbeschichtung mit einem Al_2O_3 -Schlicker geschützt werden. Für einen guten Wärmeübergang und eine rasche Ansprechzeit ist eine möglichst dünne Schicht wünschenswert, die gut auf dem Heizer haftet. Wegen der schlechten Benetzbarkeit der Keramik konnten bereits dicht gesinterte Teile nicht beschichtet werden. Die Sinterschwindung führte außerdem zu Rissen und Abplatzungen. Dieses Problem läßt sich durch die Verwendung bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ angesinterteter Teile umgehen. Durch die Porosität wird eine gute Haftung des Schlickers erreicht und Spannungen durch das ähnliche Schwindungsverhalten von Heizelement und Schicht vermieden. Nachteilig ist jedoch, daß das in den Poren enthaltene Gasvolumen verdrängt werden muß und sich im Schlicker daher zahlreiche Blasen bilden, die in der gesinterten Schicht als Löcher oder Lunker zurückbleiben. Die Anzahl der Blasen läßt sich deutlich

verringern, indem das angesinterte Teil zuvor in Wasser getaucht wird, um den offenen Porenraum mit Wasser zu füllen und im Anschluß die Tauchbeschichtung durchzuführen.

Abbildung 4-13 zeigt den angeschliffenen Querschnitt eines beschichteten und gesinterten haarnadelförmigen Hezelementes nach einem Betrieb von 1 h in Luft. Es ist zu erkennen, daß der Heizer rundum von einer bis zu 50 µm dicken Schicht umgeben ist. An Ecken und Kanten ist die Schicht nicht überall deckend. Dort und an anderen Defekten in der Schicht kann Sauerstoff an den Heizer herantreten und damit zum Versagen der Funktionalität führen. An der linken oberen Ecke (s. Abbildung 4-13 unten) hat sich nach bereits 1 h bei 1000 °C ein Teil des TiN in TiO₂ umgewandelt, wie an dem veränderten Kontrast zu erkennen ist. Dickere Schichten, die durch mehrmaliges Tauchen oder mit höherviskosen Schlickern hergestellt werden, führen keine Verbesserung herbei. Im Heizbetrieb bildeten sich insbesondere bei dicken Schichten Risse, die bevorzugt von Oberflächendefekten ausgehen und in der Nähe des größten Temperaturgradienten liegen.

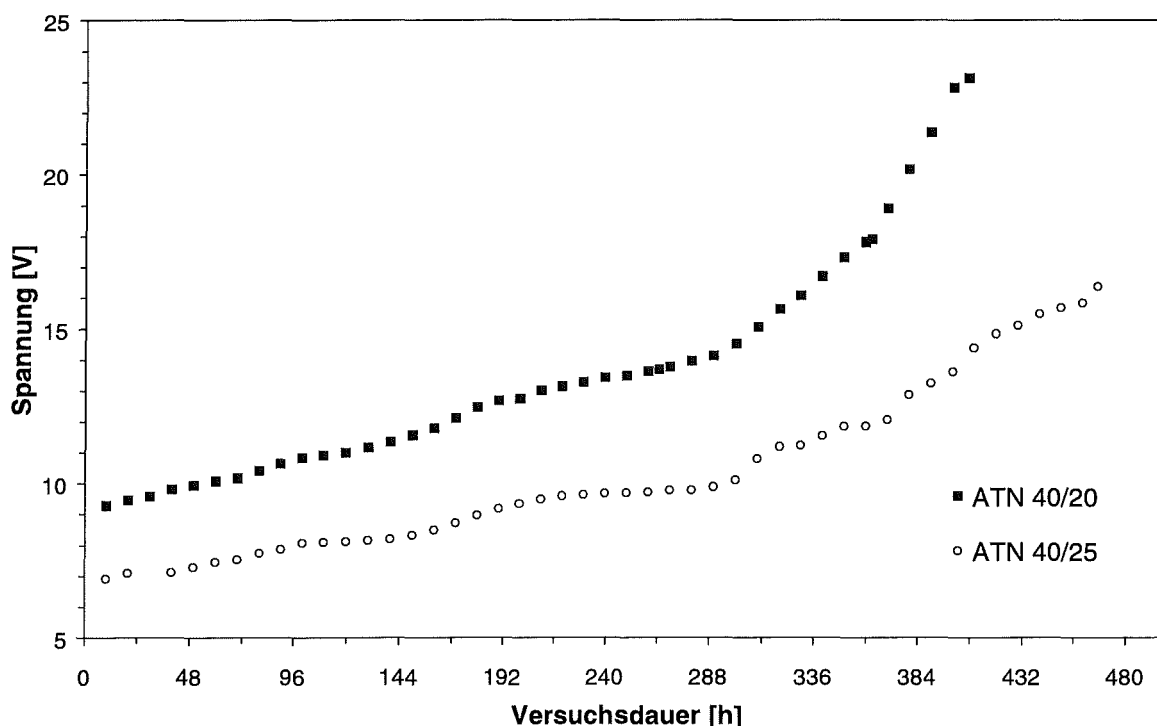


Abbildung 4-12: Bei unbeschichteten Hezelementen, die an Luft bei einem konstanten Strom von 1 A und zu Anfang ca. 600 °C betrieben wurden, konnte eine Zunahme des Spannungsabfalls beobachtet werden. Damit verbunden war eine Erhöhung der Oberflächentemperatur, die bei Versuchsende 1200 °C überstiegen hatte.

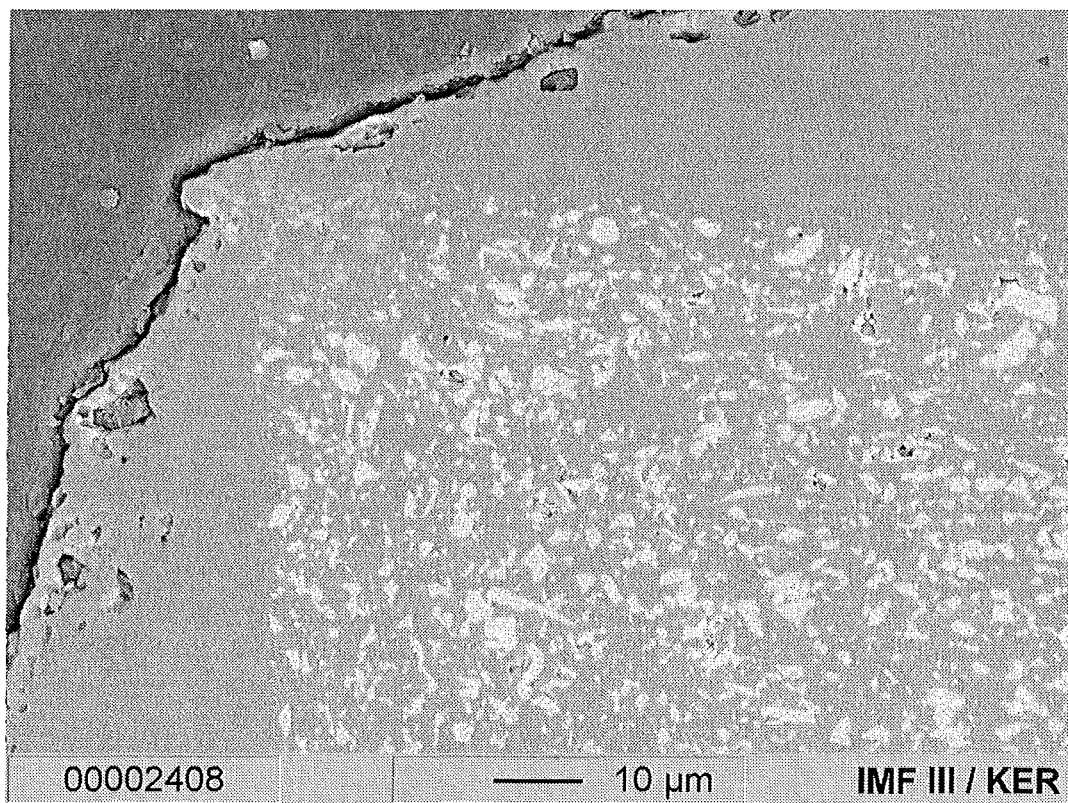
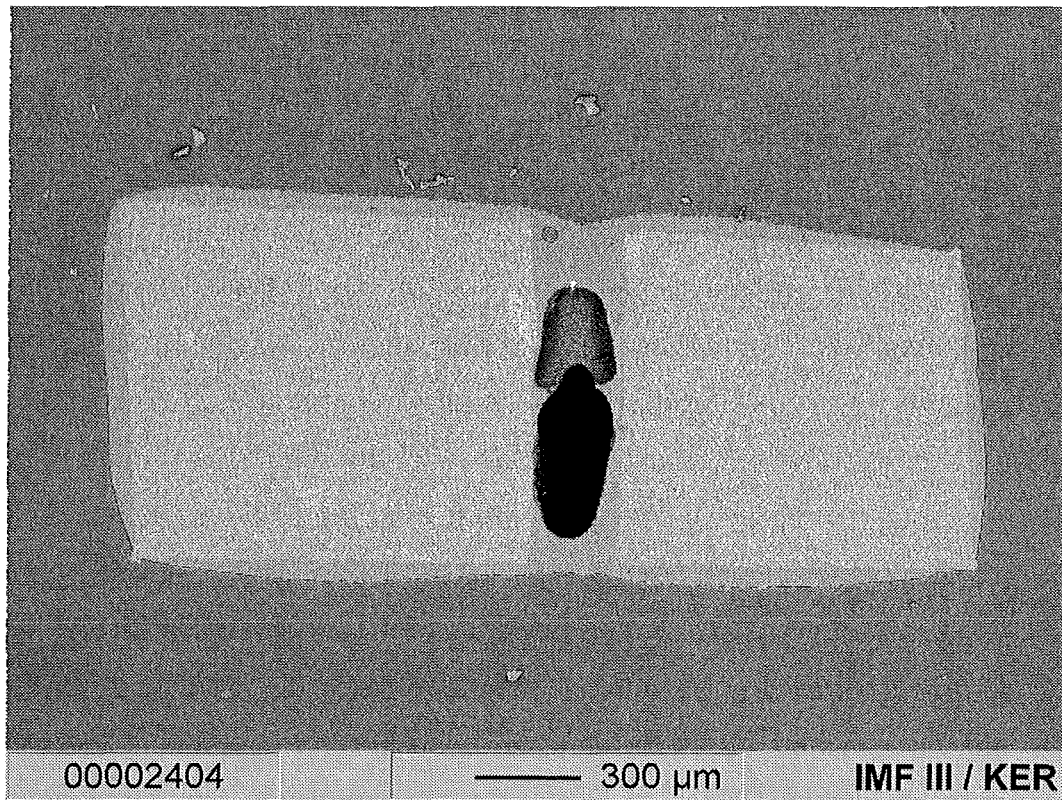


Abbildung 4-13: oben: Angeschliffener Querschnitt beider Schenkel eines beschichteten Heizelementes. Das Heizelement ist vom Einbettmittel (dunkelgrau) umgeben. Zwischen den Schenkeln ist ein vom Schlicker nicht ausgefüllter Hohlraum zurückgeblieben.

unten: Die Vergrößerung der linken oberen Ecke läßt das Gefüge des Heizers aus TiN (hellgrau) und Al_2O_3 (mittelgrau) erkennen. Die Al_2O_3 -Schicht war an der Ecke zu dünn, so daß nach einstündigem Betrieb eine Gefügeveränderung bis in ca. 15 μm Tiefe beobachtet werden kann.

Für die Auslegung von Heizelementen ist es wichtig zu wissen, welche Leistungsdichten zu welchen Temperaturen führen. Für Heizer bekannter Geometrie und für unterschiedliche Zusammensetzungen wurde die Oberflächentemperatur als Funktion der eingebrachten elektrischen Leistung gemessen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit unterscheiden sich die verschiedenen Zusammensetzungen nicht, d.h. es werden bei gleichen Leistungsdichten die gleichen Oberflächentemperaturen erreicht. Daher sind in Abbildung 4-14 die Leistungsdichten für verschiedene Zusammensetzungen nur durch eine Kurve repräsentiert. Die für jede Temperatur benötigte Leistungsdichte hängt sehr stark von der Geometrie des Heizers ab und von den Umgebungsbedingungen¹. Die angegebenen Werte gelten daher nur für die untersuchte Geometrie in einer ruhenden Atmosphäre. Die Verhältnisse von Temperatur zu Leistungsdichte können dennoch herangezogen werden, um das Temperaturprofil eines Heizelementes abschätzen zu können.

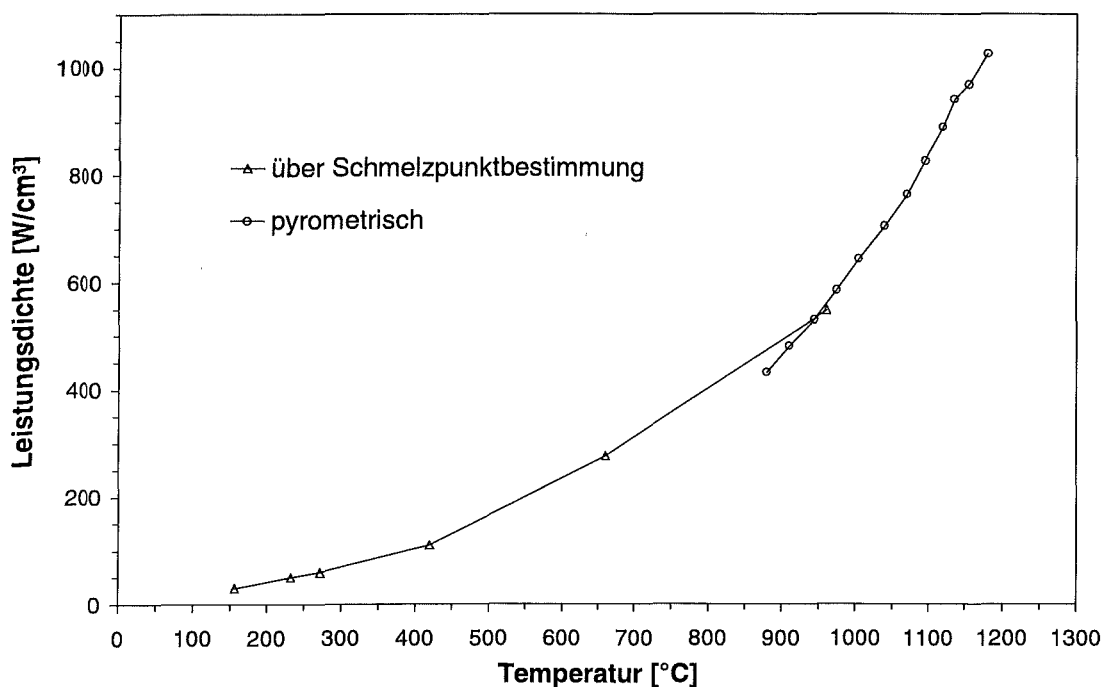


Abbildung 4-14: Pyrometrisch und über die Schmelzpunktbestimmung von Metallen wurde ermittelt, welche Leistungsdichten zu welchen Oberflächentemperaturen führen. Die Angaben gelten für eine ruhende Atmosphäre und Heizelemente mit einem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von ca. 32 cm^{-1} .

¹ Es wurden z.B. 100 ml Wasser mit einem Heizer, der ca. 100 W lieferte, in einigen Minuten auf über 90 °C erwärmt. Beim Herausnehmen jedoch glühte der Heizer in Luft in wenigen Sekunden auf ca. 1600 °C auf.

Bei der geometrischen Auslegung des Heizers muß auch berücksichtigt werden, daß die gut leitenden Kontaktenden den Heizbereich kühlen und sich dabei selbst stark erhitzen können. An den Materialgrenzen stellt sich ein Temperaturgradient ein, der um so stärker ist, je größer die Unterschiede in den spezifischen Widerständen der angrenzenden Bereiche ist. An einem der oben beschriebenen Heizelemente aus ATN 40/20 wurde bei einer Einsatztemperatur von ca. 1500 °C der Temperaturgradient auf maximal 300 °C/mm abgeschätzt.

4.3 Mikrostrukturierung

Unabhängig von der Zusammensetzung konnten alle Proben durch Feinsägen bearbeitet werden. Unterschiede ergaben sich bei den verschiedenen Drahtdicken. Keine Bearbeitung gelang mit einem 80 µm Draht, da es bereits nach kurzer Zeit zum Drahtbruch kam. Dagegen konnten mit den 130 µm bis 300 µm dicken Drähten Strukturierungen durchgeführt werden. Die erzielten Schnittbreiten waren ca. 10 µm breiter als die entsprechenden Drahtdurchmesser. Für dickere Drähte konnte eine höhere Vorspannung des Drahtes und ein höherer Druck auf die Probe ausgeübt werden, wodurch sich die Bearbeitungsgeschwindigkeit geringfügig steigern ließ. Gleichzeitig nahm damit das Risiko zu, die fragilen 300 µm dicken Plättchen zu zerstören. Verfahrensbedingt konnten keine Schnitte gemacht werden, die auf der gesamten Schnittlänge die gleiche Tiefe aufwiesen. Daher war es nicht möglich, die Schnitttiefe zu kontrollieren. Auch das Positionieren paralleler Schnitte war nur auf einige 10 µm genau. Die erzielbaren Stegbreiten zwischen zwei benachbarten Einschnitten betragen mindestens 70 µm. Schmalere Stege wurden durch die mechanische Belastung beim Sägen zerstört. Es konnte gezeigt werden, daß sich mehrere mit Gräben strukturierte Plättchen in einer Heißpresse zerstörungsfrei zu einem Teil fügen ließen. Als geeignet erwies sich ein Druck von ca. 10 MPa, der für 20 min bei ca. 1500 °C gehalten wurde. Abbildung 4-15 zeigt den angeschliffenen Querschnitt der Struktur. Die Kanäle blieben auf der gesamten Länge durchgängig.

Bei der Mikrostrukturierung keramischer Grünfolien durch Prägen wurden regelmäßige Grabenstrukturen erhalten. Die hohe Flexibilität der Folien führte dazu, daß die ca. 120 µm breiten Stege bei der Weiterbehandlung verformt wurden. Insbesondere beim Sintern verwölbten sich die Folienstücke stark. Die Verformung

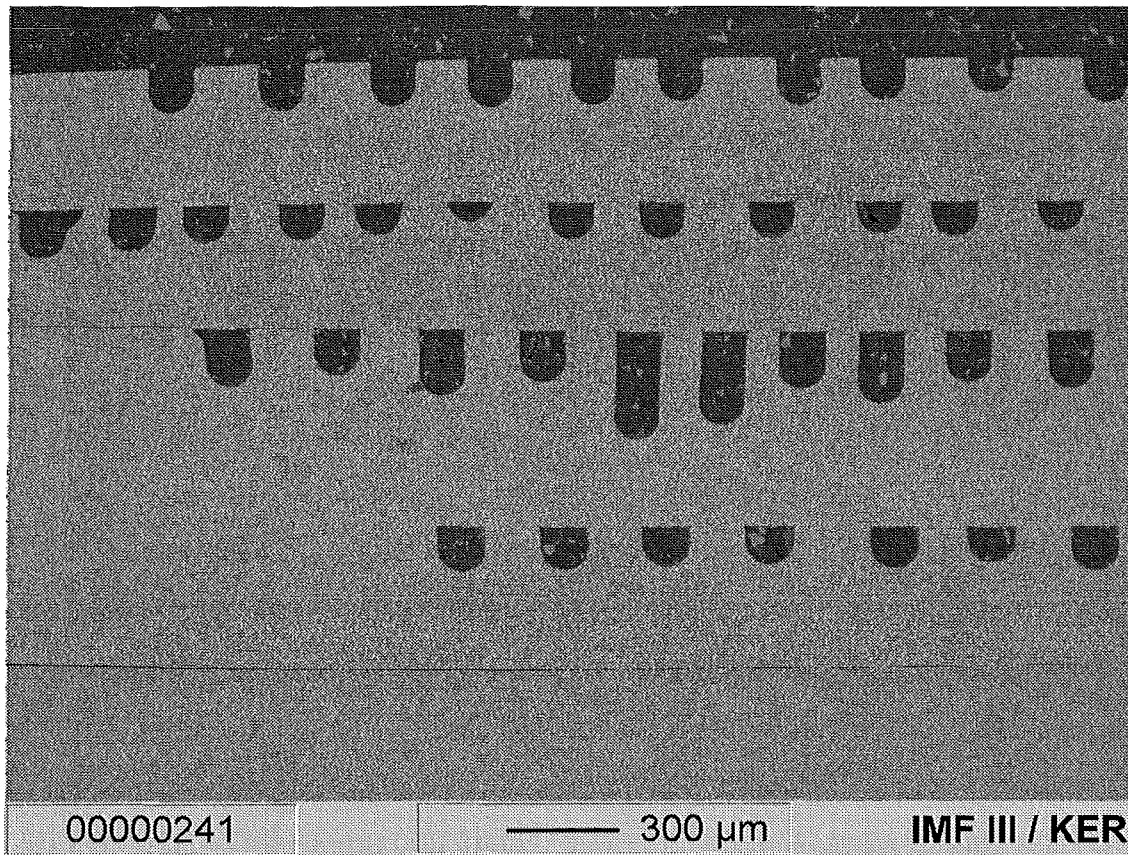


Abbildung 4-15: Angeschliffener Querschnitt eines in der Heißpresse gefügten Plättchenstapels. Die Strukturierung wurde durch Feinsägen mit einem 130 μm Diamantdraht realisiert.

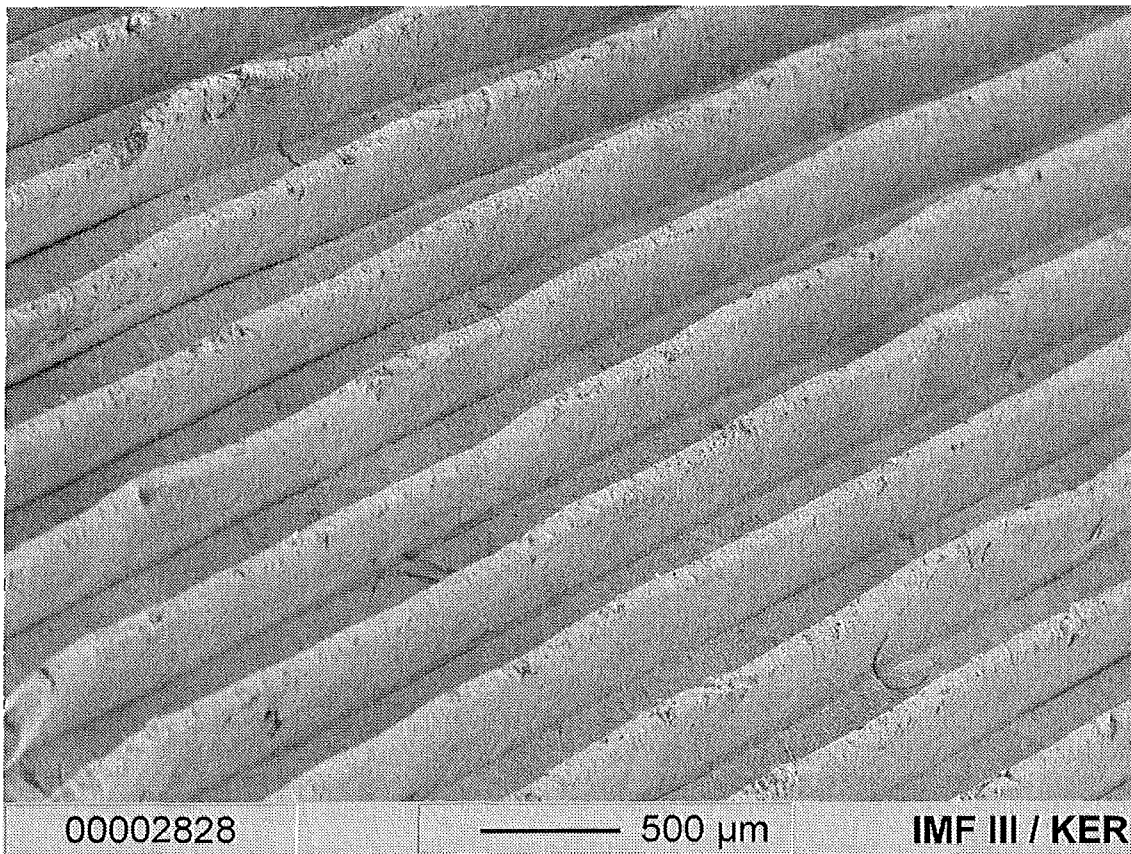


Abbildung 4-16: Übersichtsaufnahme einer Grabenstruktur, hergestellt durch Prägen und Sintern einer keramischen Folie aus ATN 20.

ließ sich durch Beschweren mit einer BN_{hex} -Platte während des Sintervorganges unterbinden. Jedoch traten dann verstärkt Risse auf. Das Sintern mehrerer übereinander geschichteter mikrostrukturierter Folienstücke erwies sich mit den verwendeten Massen als nicht realisierbar. Diese Route der Mikrostrukturierung wurde daher nicht weiter verfolgt. In Abbildung 4-16 ist eine einzelne mikrostrukturierte und gesinterte Folie in einer Aufsicht auf die Grabenstruktur dargestellt.

Bei der Mikrostrukturierung durch Drahterosion ließen sich Unterschiede in der Bearbeitbarkeit erkennen, die durch die Probenbeschaffenheit oder die Maschinenparameter bedingt waren. Die Variation der Maschinenparameter, die an den Proben mit einem $50\ \mu\text{m}$ -Draht durchgeführt wurden, führten zu keinen signifikanten Unterschieden bei den Schnitten. Unterschiede ergaben sich jedoch für die Bearbeitung mit verschiedenen Drahtdicken. Mit einem $50\ \mu\text{m}$ Wolframdraht ließen sich nur die Proben ATN 35 und ATN 40 problemlos bearbeiten, wohingegen es bei den Proben ATN 20 und ATN 25 entweder häufig zum Drahtbruch kam oder überhaupt kein Überschlag erzeugt werden konnte. Mit einem $200\ \mu\text{m}$ Draht, mit dem größere Impulsströme realisiert werden konnten, ließen sich auch die Proben ATN 25 gut bearbeiten. Mit Variation des Titanitridgehalts wurde ein Einfluß auf die Schnittbreite und auf die Schichtdicke festgestellt. Bei der Bearbeitung mit einem $50\ \mu\text{m}$ -Draht wurde mit Zunahme des Titanitridgehalts auch eine Zunahme der Schnittbreiten von $55\ \mu\text{m}$ auf $70\ \mu\text{m}$ beobachtet (s. Abbildungen 4-17 und 4-18). Es wurden auch Schwankungen der Breite innerhalb eines Schnittes beobachtet. Besonders deutlich sind diese Erscheinungen an der Probe ATN 40 S 1750/600 ausgebildet (s. Abbildung 4-18). Die Schnittbreite der mit dem $200\ \mu\text{m}$ -Draht bearbeiteten Proben nimmt ebenfalls mit dem Titanitridgehalt zu und lag zwischen $210\ \mu\text{m}$ und $290\ \mu\text{m}$ (s. Abbildungen 4-19 und 4-20).

Auch die Dicke der Schmelzschicht hängt vom Titanitridgehalt der Proben ab. Sie unterliegt starken lokalen Schwankungen und erreicht bei den mit dem $50\ \mu\text{m}$ -Draht bearbeiteten Proben Dicken von $50\ \mu\text{m}$ (s. Abbildung 4-21). Für die Proben ATN 40 lag sie im Bereich der Korngröße und war stets geringer als $10\ \mu\text{m}$ (s. Abbildung 4-22). Die Bearbeitung mit dem $200\ \mu\text{m}$ -Draht führte zu Schichtdicken von $26\ \mu\text{m}$ bis $32\ \mu\text{m}$ bei ATN 25 und zu $10\ \mu\text{m}$ bis $16\ \mu\text{m}$ dicken Schichten bei ATN 40, lokal wurden hier auch Dicken bis zu $30\ \mu\text{m}$ erreicht (s. Abbildungen 4-19 und 4-20).

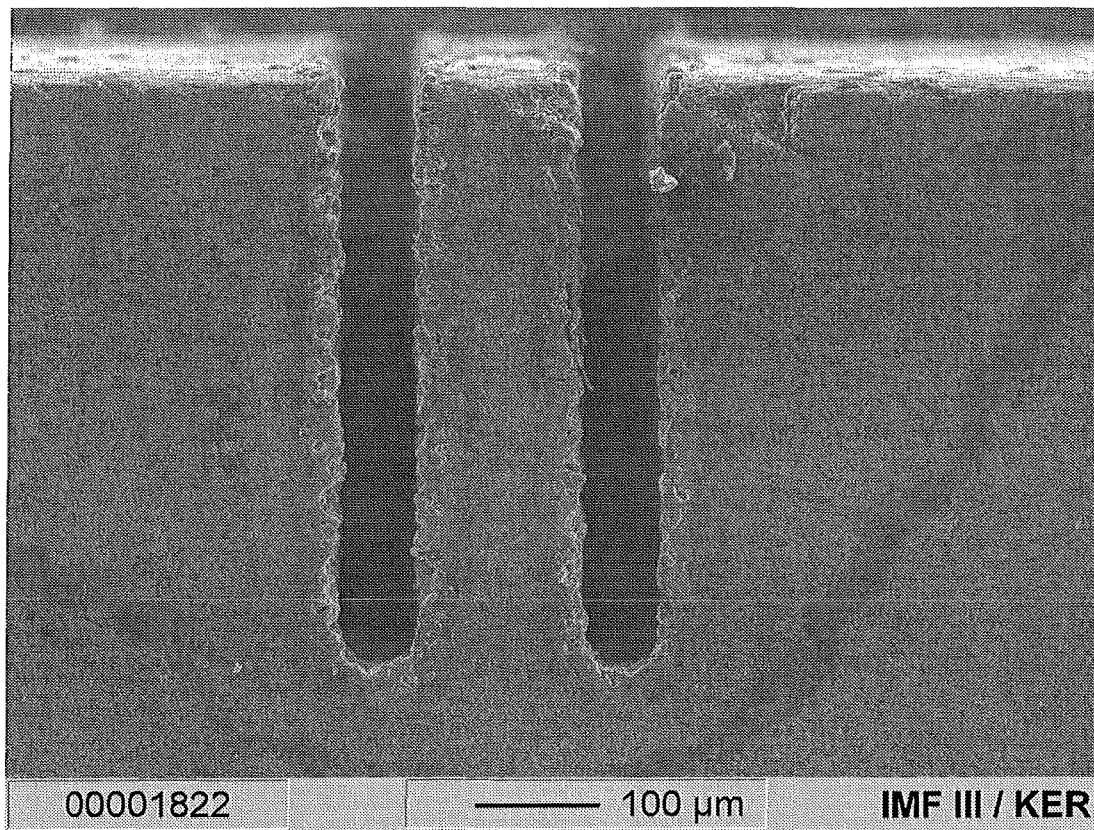


Abbildung 4-17: Zwei mit einem 50 μm Wolframdraht durch Drahterosion hergestellte Einschnitte an der Probe ATN 25.

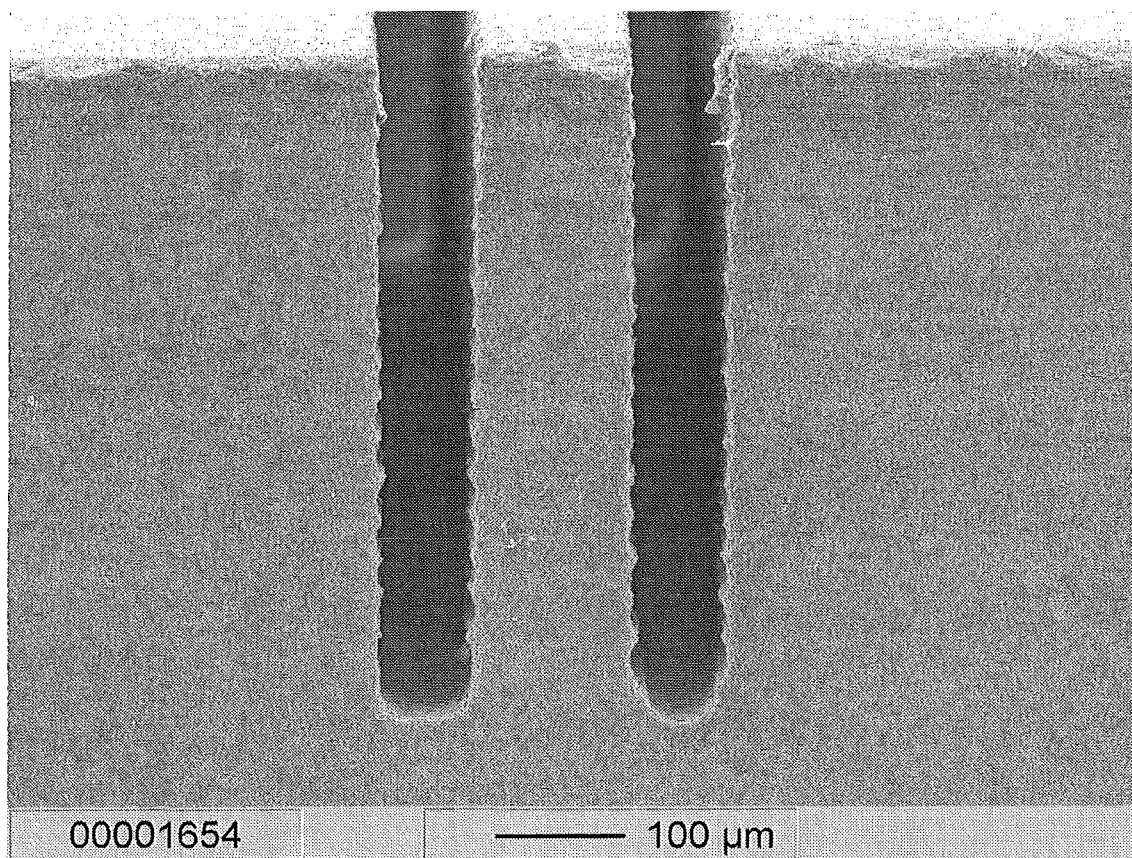


Abbildung 4-18: Zwei mit einem 50 μm Wolframdraht erodierte Einschnitte an der Probe ATN 40.

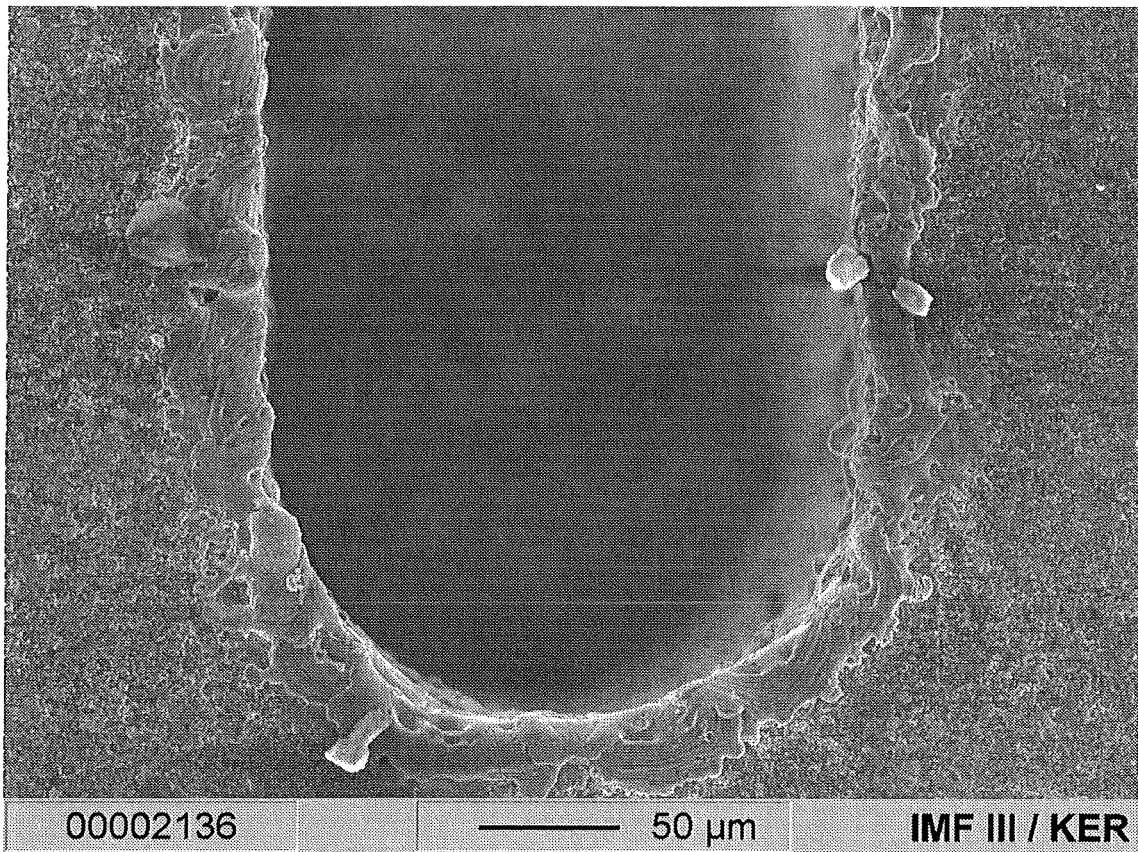


Abbildung 4-19: Mit einem 200 µm Messingdraht erzeugter Einschnitt an der Probe ATN 20.

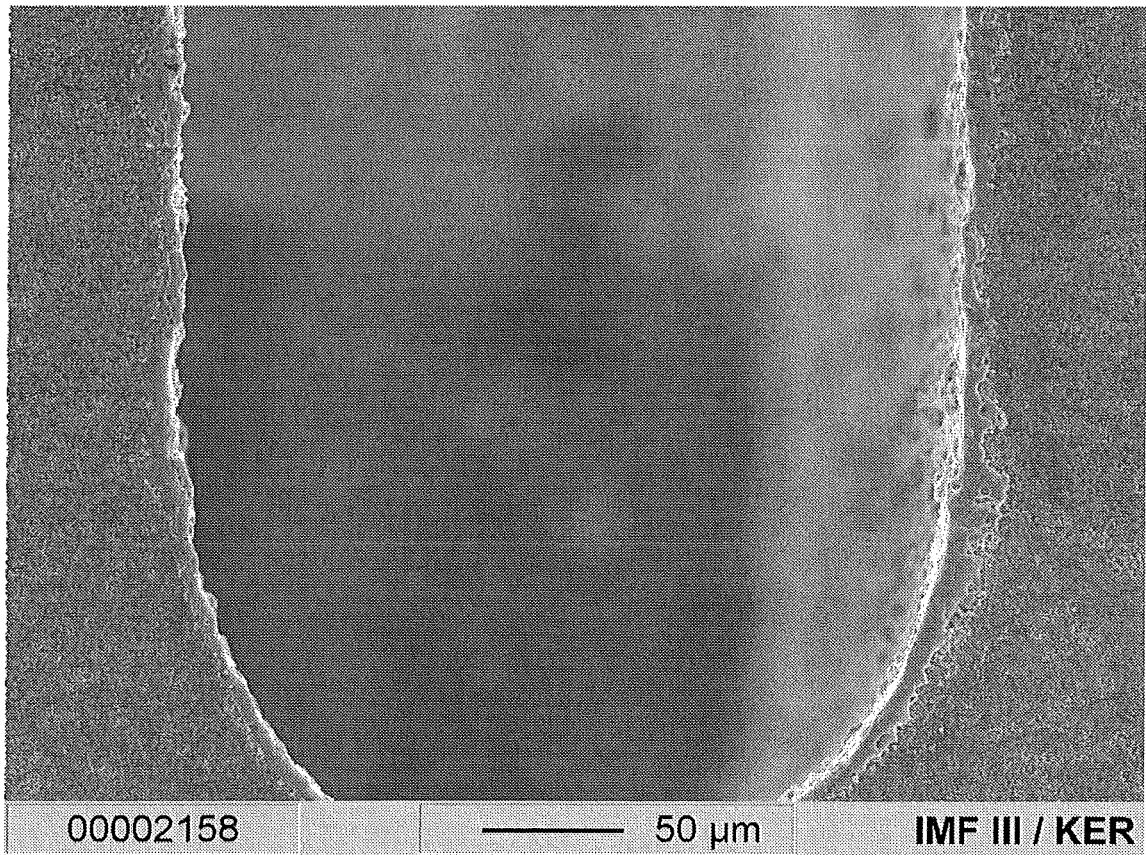


Abbildung 4-20: Mit einem 200 µm Messingdraht erzeugter Einschnitt an der Probe ATN 40.

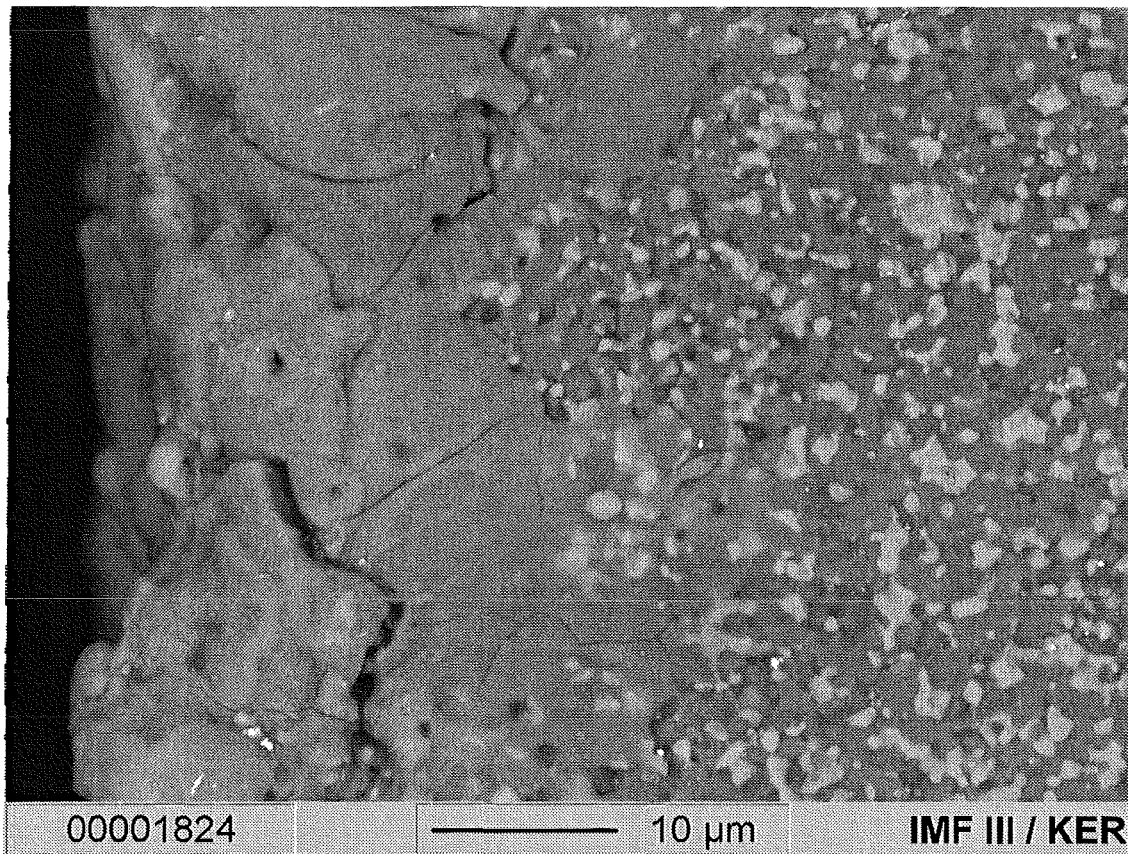


Abbildung 4-21: Aufgeschmolzene und erstarrte Oberflächenschicht der Probe ATN 25, nach der Bearbeitung mit einem 50 μm Wolframdraht.

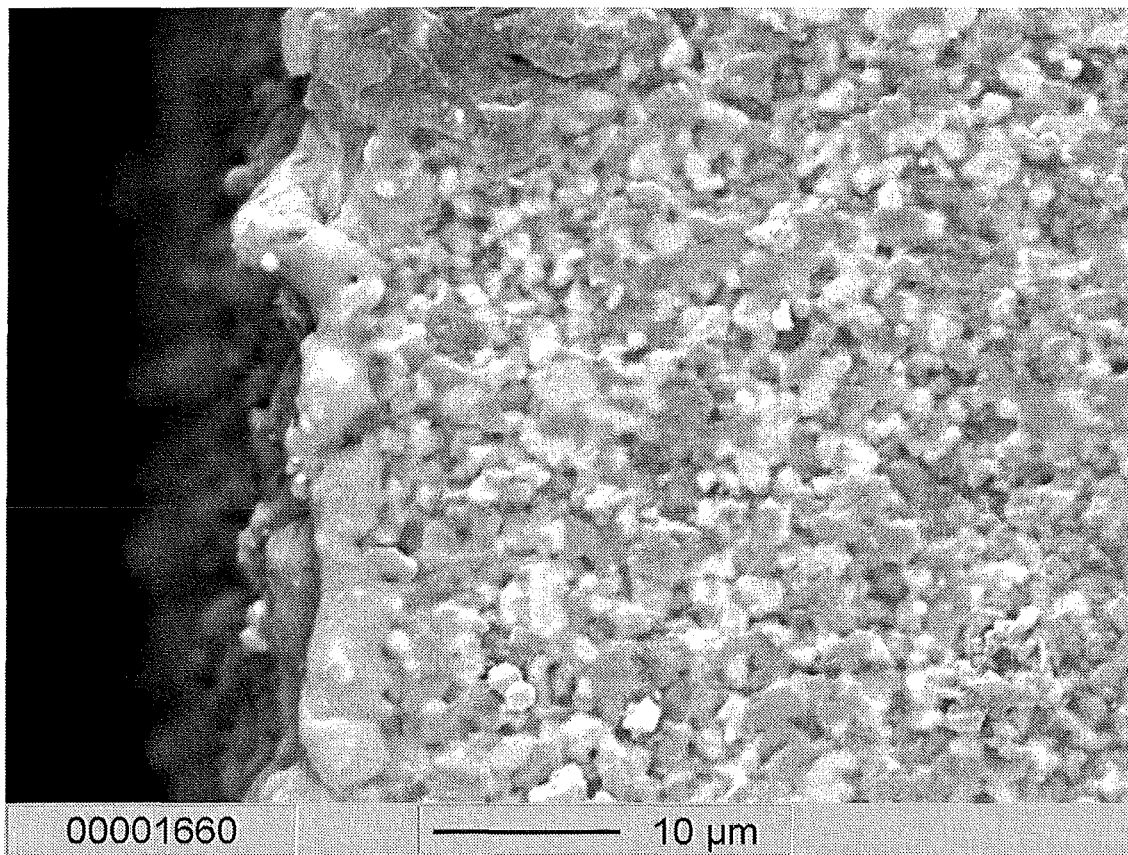


Abbildung 4-22: Aufgeschmolzene und erstarrte Oberflächenschicht der Probe ATN 40, nach der Bearbeitung mit einem 50 μm Wolframdraht.

Durch den Erodierprozeß wurden die Gefüge der Proben oberflächlich stark verändert. REM-Aufnahmen im Materialkontrast ließen keine TiN- oder Al_2O_3 -Körner mehr erkennen. Die Oberfläche ist durch sich gegenseitig bedeckende Inseln aus aufgeschmolzenem Material gebildet (s. Abbildung 4-23). Diese Inseln enthalten zahlreiche kraterförmige Löcher mit Durchmessern von unterhalb $1\ \mu\text{m}$ bis zu ca. $20\ \mu\text{m}$. Die gesamte veränderte Oberfläche ist zudem von Rissen durchzogen. Weniger stark sind die Erscheinungen für die Proben mit höherem Titannitridgehalt (ATN 40) ausgeprägt (s. Abbildung 4-24). Die Bearbeitungsrichtung ist aus der Texturierung abzulesen. In Abbildung 4-23 liegen später erodierte und aufgeschmolzene Bereiche weiter rechts. Sie überlagern die jeweils älteren Bereiche links davon. Die Drahtlaufrichtung verlief vertikal, wie an den gleichartig orientierten erstarrten Wellenfronten erkennbar ist (s. Pfeilmarkierungen). Die ermittelten Rauheiten spiegeln diese Beobachtungen wider (s. Tabelle 4-1). Für die Proben ATN 40 sind die Rauheiten etwas geringer als für die titannitridärmeren.

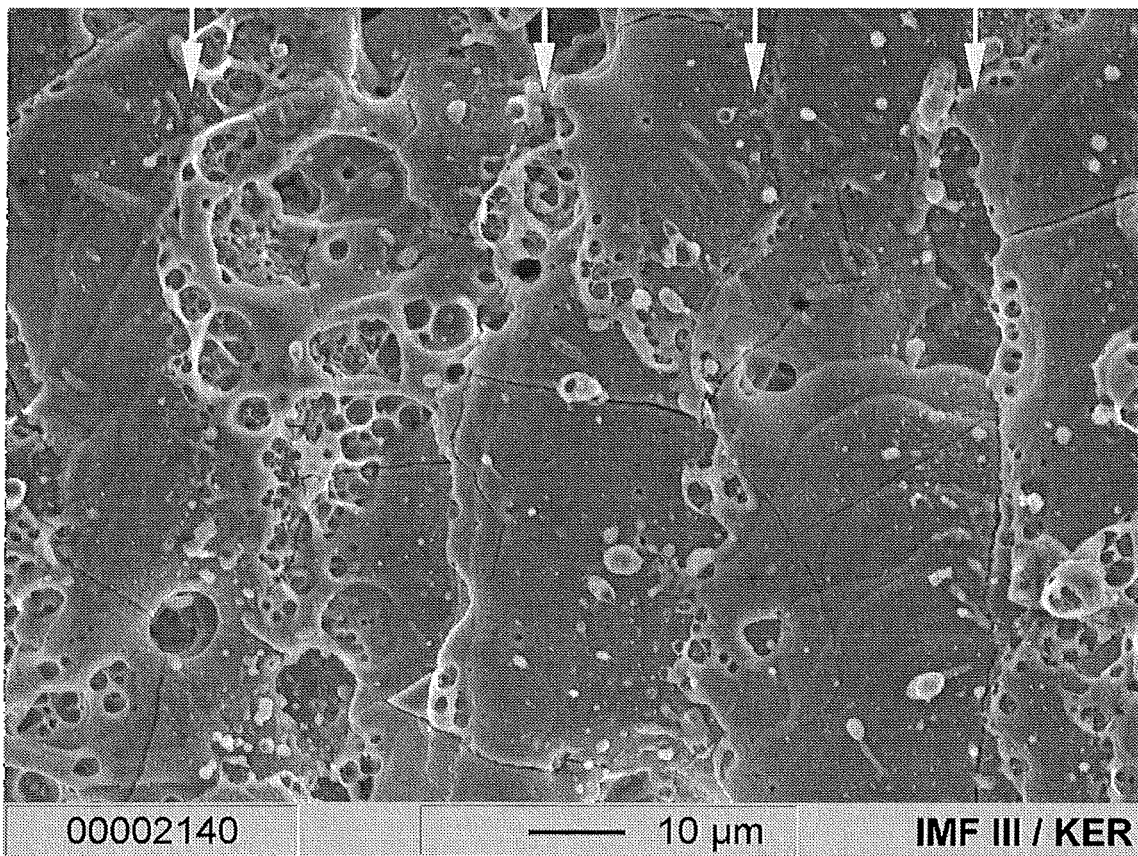


Abbildung 4-23: Aufgeschmolzene und erodierte Oberflächenschicht der Probe ATN 25. Die Pfeile markieren die Grenzen zwischen den Oberflächenschichten. Die jüngeren Schichten (rechts) überlagern die älteren links davon. Bei der Bearbeitung verlief der Draht vertikal und die Bearbeitungsrichtung horizontal nach rechts.

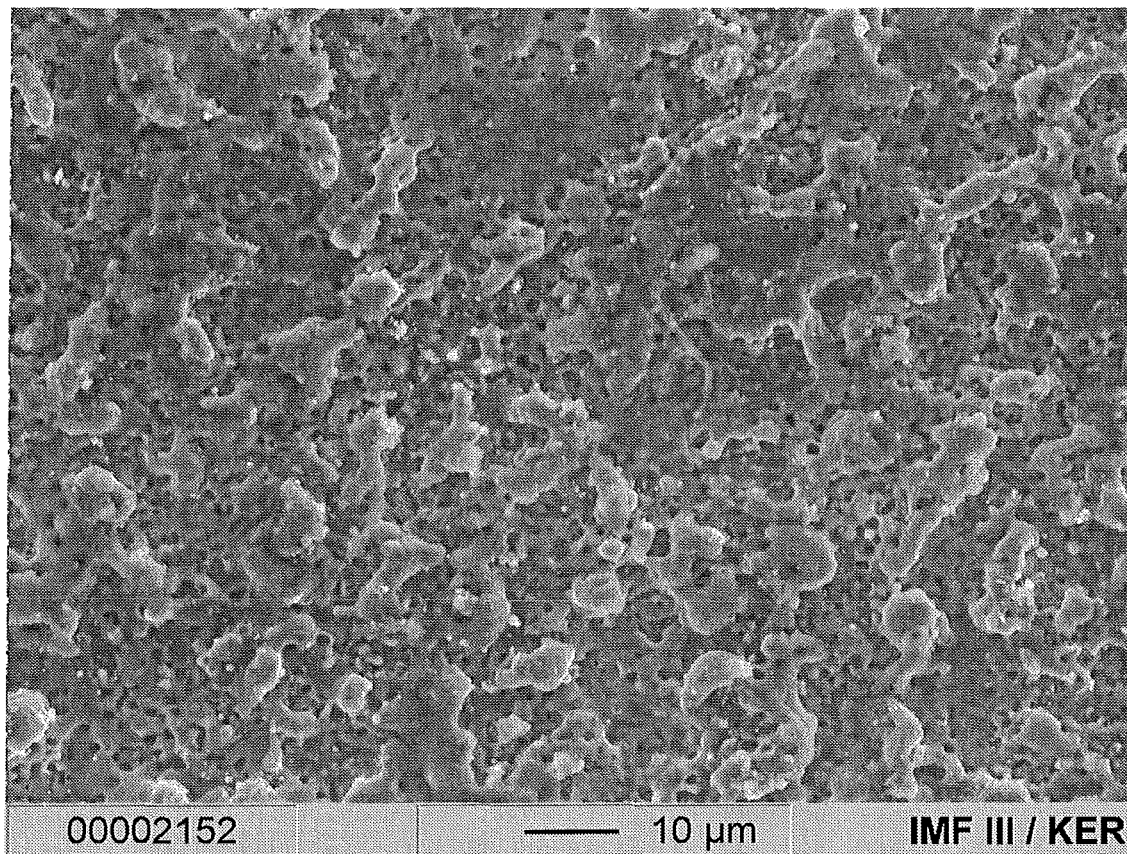


Abbildung 4-24: Aufgeschmolzene und erstarrte Oberflächenschicht der Probe ATN 40.

Ausgeprägter sind die Unterschiede zwischen den Rauheiten in Bearbeitungsrichtung (senkrecht zum Draht) und parallel zum Draht. In Bearbeitungsrichtung wurde stets eine höhere Rauheit gefunden als senkrecht dazu. Diese Unterschiede sind für die Proben ATN 40 geringer.

Röntgenographisch wurden in der Schmelzschicht nur die Phasen Al_2O_3 und TiN sicher nachgewiesen (s. Abbildung 4-25). Es wurden weitere Reflexe beobachtet, die wahrscheinlich dem Wolfram und einer aluminium- und titanhaltigen Legierung zugeordnet werden können. Mittels EDX wurde in der Schmelzphase vereinzelt Nickel in Form ca. 1 µm großer Kügelchen nachgewiesen, das vom verunreinigten Wolframdraht herrührt.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Strukturierungsergebnisse durch Drahterosion.

Probe	spez. el. Widerstand [mΩcm]	Bearbeitbarkeit	50 µm Wolframdraht		200 µm Messingdraht		Rauheit	
			Schichtdicke	Schnittbreite	Schichtdicke	Schnittbreite	längs	quer
ATN 20	10	schlecht	–	–	32 µm	225 µm	2,14	1,15
ATN 25	2,64		<50 µm	55 µm	16-32 µm	270 µm	1,98	1,16
ATN 40	0,23	gut	3-10 µm	70 µm	10-16 µm	290 µm	0,65	0,61

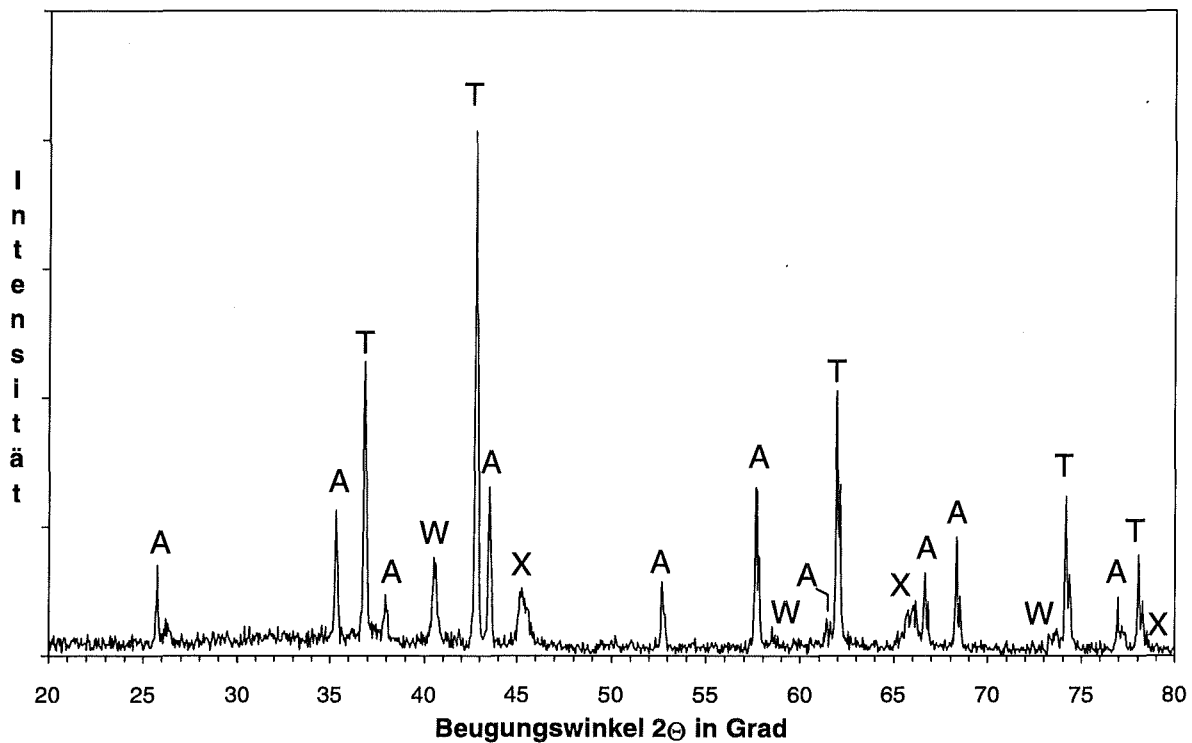


Abbildung 4-25: Röntgendiffraktogramm einer funkenerosiv bearbeiteten Oberfläche der Probe ATN 35. Es bezeichnen (A) Al_2O_3 , (T) TiN, (W) Wolfram und (X) eine Al-Ti-Legierung.

Die kleinste Stegbreite, die an einer ATN 35 Probe realisiert wurde, hatte eine Breite von $30\ \mu\text{m}$ (s. Abbildung 4-26). Eine Bruchfläche dieses Stegs zeigt Abbildung 4-27, aufgenommen im Materialkontrast. Sie läßt die ca. $3\ \mu\text{m}$ großen TiN-Körner (hell) und die Al_2O_3 -Körner (dunkel) deutlich erkennen. Die Schmelzphase zu beiden Seiten des Steges erscheint entsprechend ihrer Zusammensetzung in einem mittleren Grauton.

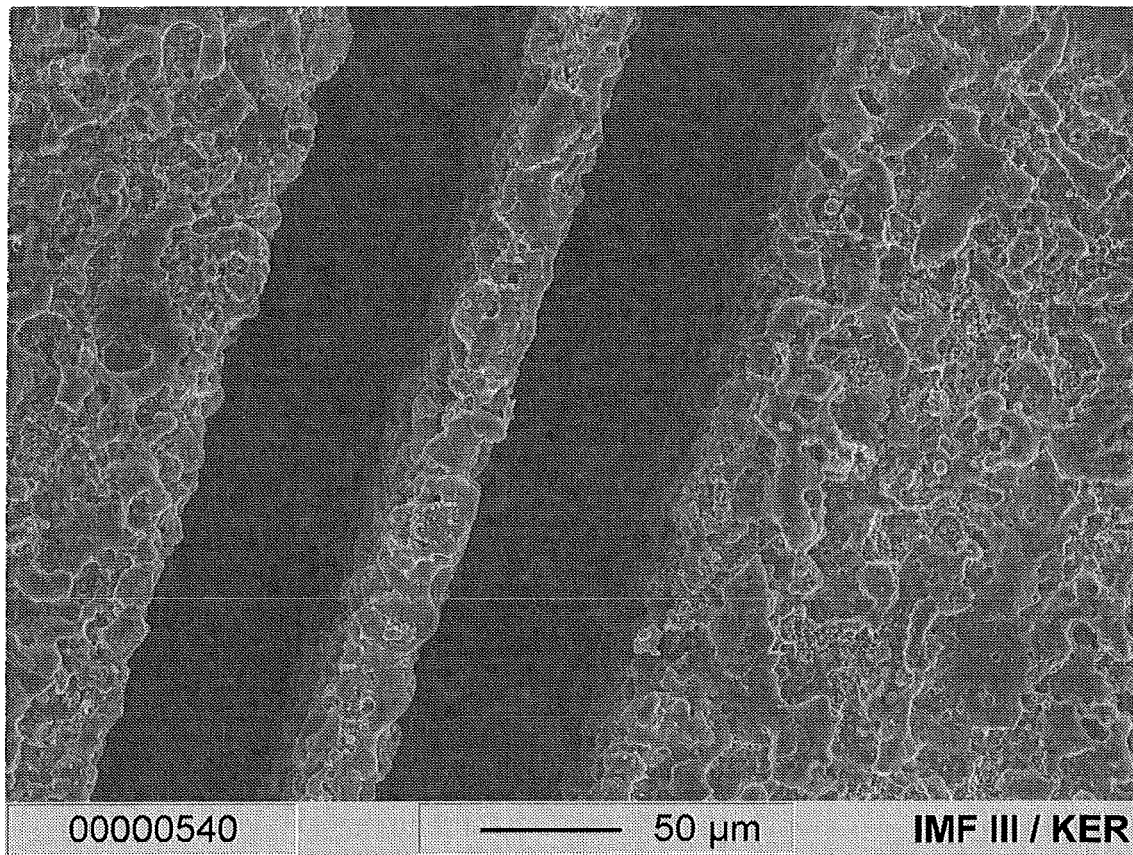


Abbildung 4-26: Die kleinste Stegbreite, die mittels Drahterosion erzeugt werden kann, beträgt ca. 35 µm.

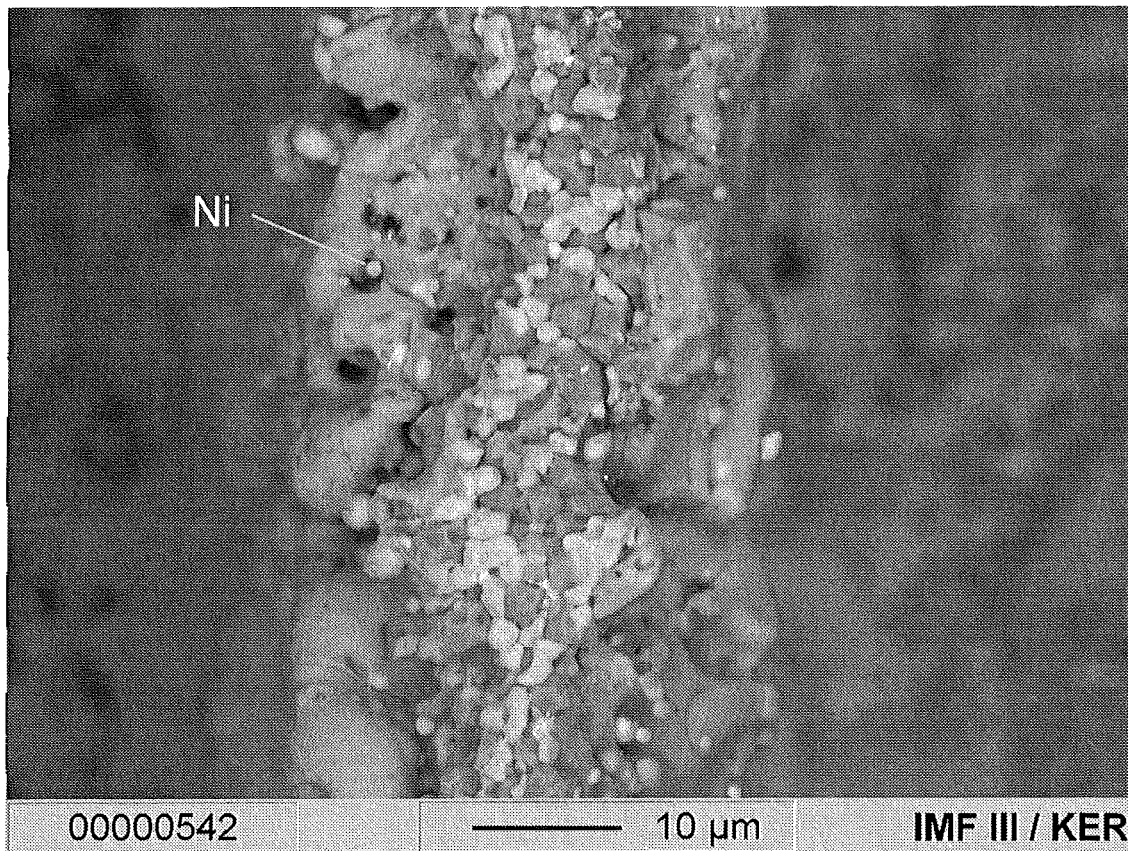


Abbildung 4-27: Bruchfläche eines Stegs, aufgenommen im Materialkontrast. In der Schmelzschicht wurde auch Nickel gefunden.

Bei der Senkerosion ist die Strukturierungselektrode positiv gepolt (Anode) und es werden lange Pulsdauern ($> 100 \mu\text{s}$) eingestellt. Unter diesen Bedingungen lassen sich keine Strukturen mit den gewünschten Abmessungen von $150 \mu\text{m}$ abbilden. Abbildung 4-28a läßt die Grabenstrukturen nur ansatzweise erkennen. Oberflächlich lassen sich inselartige Schmelzerscheinungen mit bis zu $200 \mu\text{m}$ Durchmesser erkennen. Wird die Senkerosion durchgeführt wie die Drahterosion, indem die Keramik als Anode gepolt wird, lassen sich Grabenstrukturen gut abbilden. Abbildung 4-28b zeigt das $180 \mu\text{m}$ dicke Plättchen mit ca. $200 \mu\text{m}$ breiten Kanälen und $170 \mu\text{m}$ breiten Stegen. Die Strukturtiefe ist ca. $100 \mu\text{m}$. Mehrere dieser Plättchen wurden kreuzweise gestapelt und zu einem Stapel gefügt. Die optimalen Bedingungen zum „Diffusionsbonds“ in einer Heißpresse sind eine Temperatur von ca. $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 20 min Haltezeit und einem Druck von 10 MPa. Abbildung 4-29 zeigt eine Seitenansicht auf zwei rechtwinklig angeschliffene Seiten (oben). In der Detailansicht (unten) wird die gute Verbindung der einzelnen Plättchen daran deutlich, daß deren ehemalige Oberfläche nicht mehr zu erkennen ist.

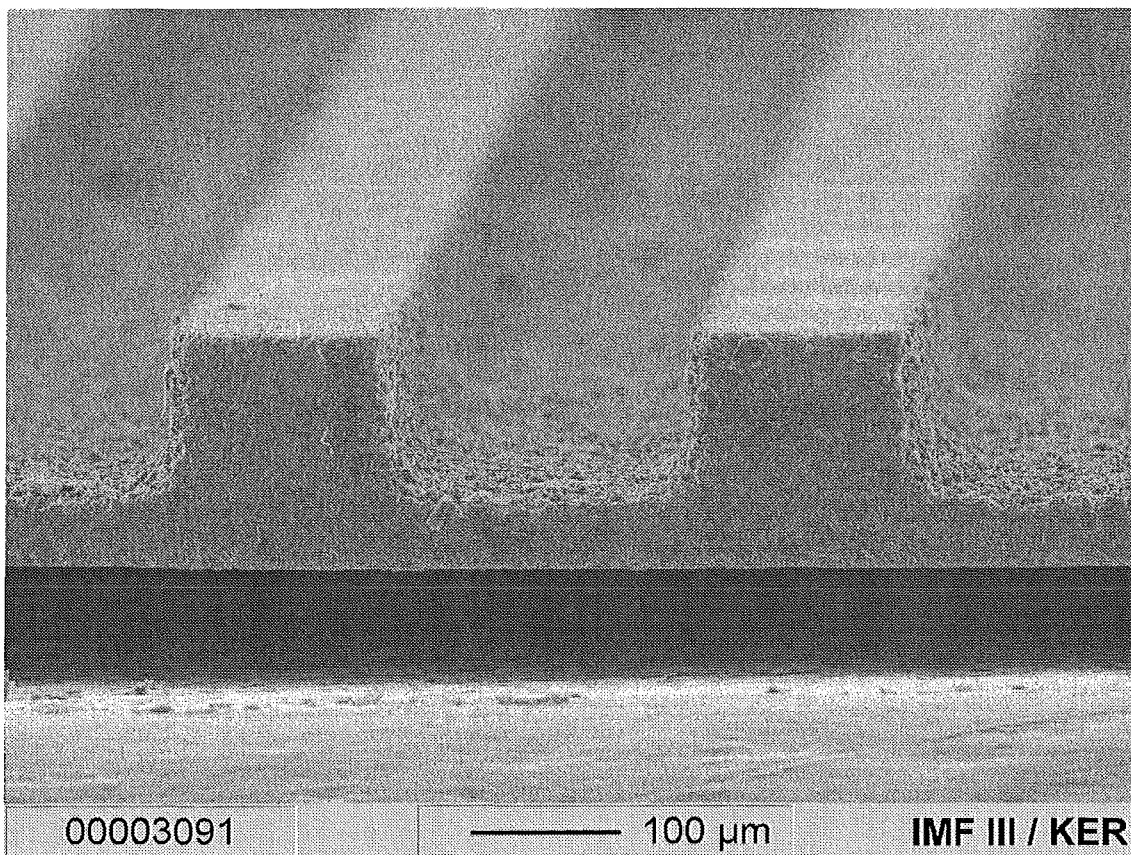
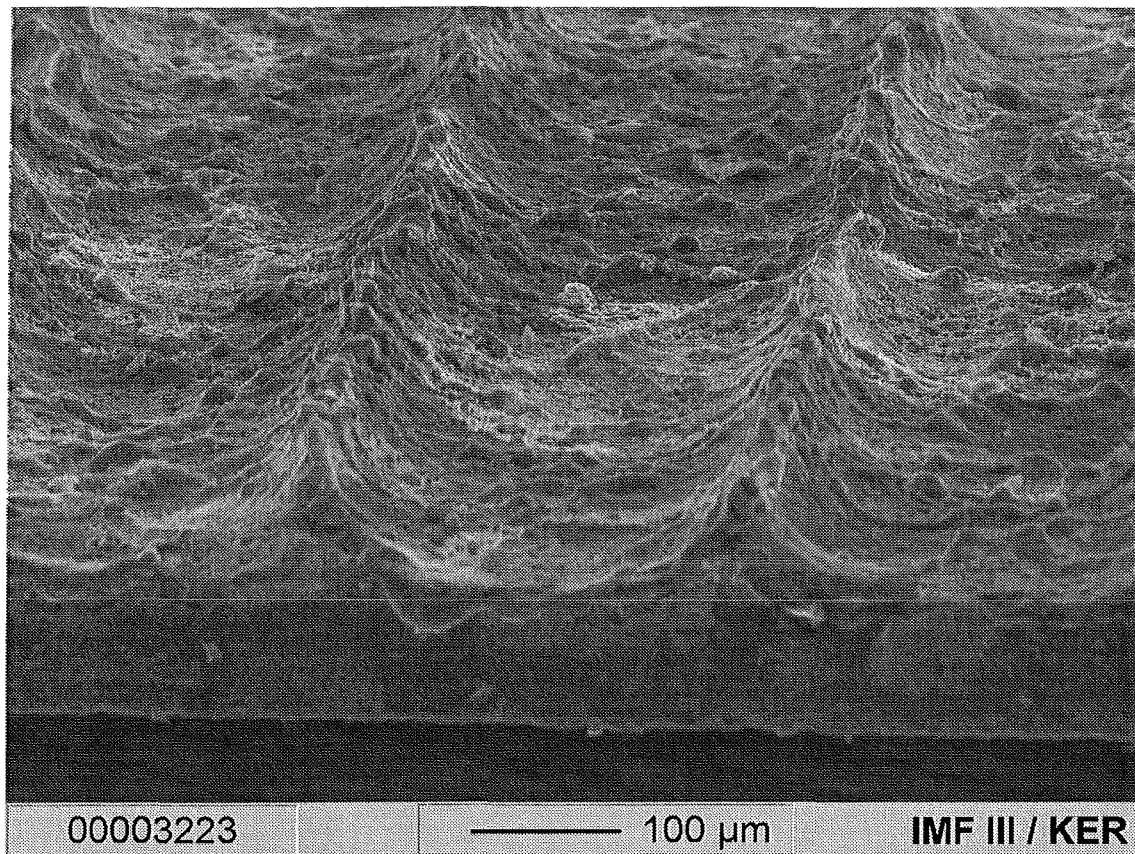


Abbildung 4-28: Die Abhängigkeit der Polung bei der Senkerosion wird an einer auf 180 µm Dicke geläppten Probe ATN 40 S1750/60 deutlich. **a)** Mit einer anodisch gepolten Strukturierungselektrode ließ sich eine Grabenstruktur nicht abbilden. **b)** Nach einer Umpolung und damit einer Verkürzung der Pulsdauer konnten feinere Details abgebildet werden.

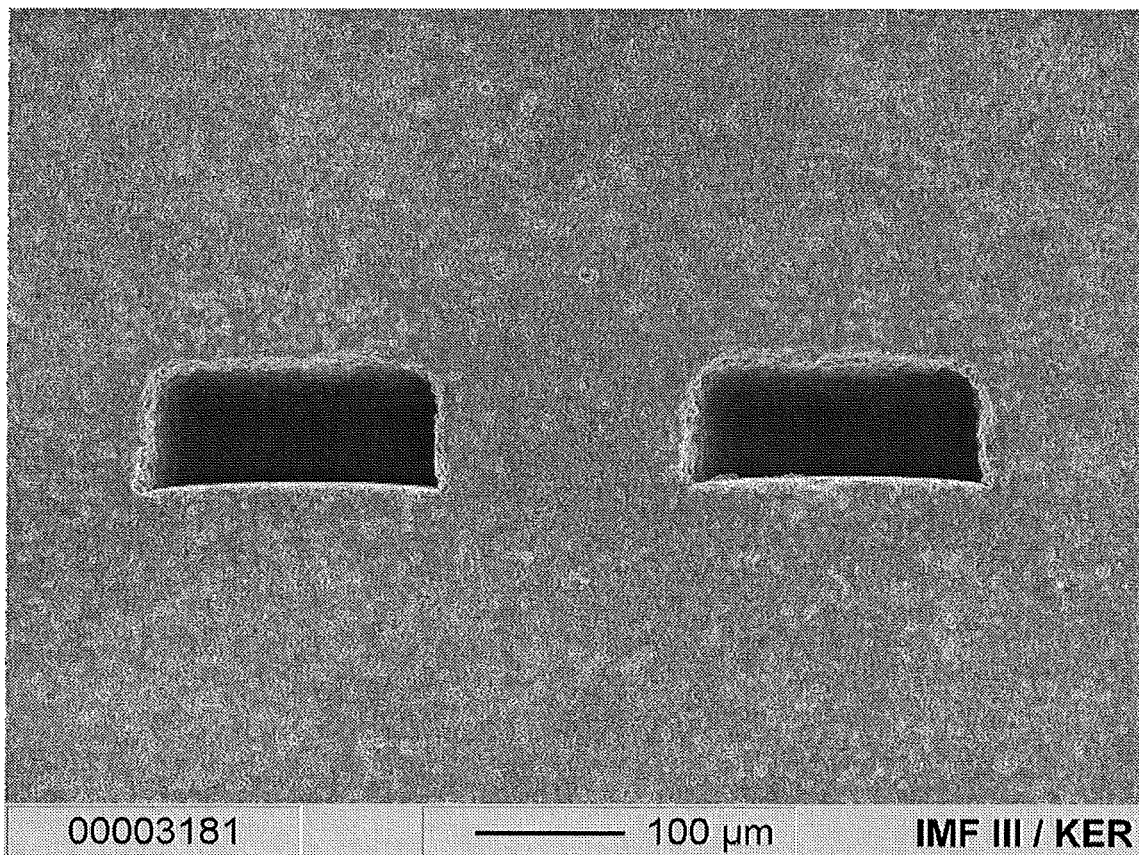
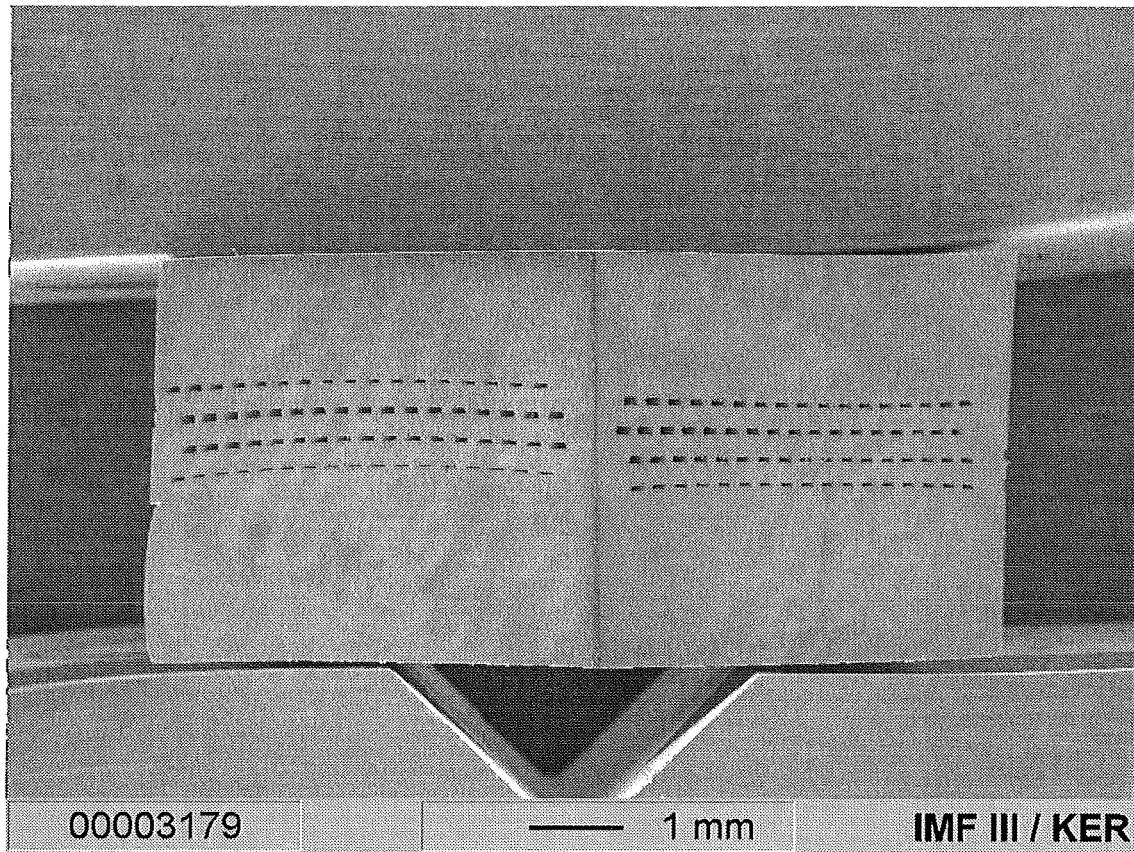


Abbildung 4-29: In einer Heißpresse wurden bei ca. 1550 °C und einem Druck von 10 MPa acht strukturierte Plätchen zu einem Stapel gefügt. Die rechtwinklig angeschliffenen Seiten lassen die im Kreuzstrom angeordneten Kanäle erkennen (oben). Der Ausschnitt (unten) demonstriert die gute Verbindung zwischen zwei Plätchen. Die Verbindungsfläche verläuft entlang der unteren Kanalseite.

4.4 Synthese

Der erste Schritt auf dem Weg zu einer Al_2O_3 / TiN-Keramik mit optimierten Gefügeeigenschaften ist die Herstellung von feinskaligem Titanitrid. Daher wurde zuerst die Synthese des reinen TiN-Vorläufers und anschließend seine Zersetzung zu TiN untersucht. Dabei wurden zunächst keine Mischungen mit Al_2O_3 realisiert.

Bei der Synthese ließen sich zwei Rückstände isolieren, ein Zwischenprodukt R1 und das Endprodukt R2. R1 fiel stets als dickflockiger Niederschlag aus. Bei gleicher Prozeßführung variierte die Farbe dieses Niederschlags zwischen einem hellen gelb und orange. Teilweise konnten im Filterkuchen gelbe und orangefarbene Partikel unterschieden werden. R2 wurde in Form orangeroter Büschel aus nadeligen Kristallen gewonnen, die bis zu 1 cm Länge erreichten. Die in der Lösung transparenten, roten Kristalle wurden beim Filtrieren mit Unterdruck trüb und sahen dann orange aus. Beide Rückstände verfärbten sich an Luft in wenigen Minuten zunächst gelb und dann weiß, wobei die Kristalle länger beständig sind.

Die IR-Schwingungsspektren der beiden Rückstände sind einander sehr ähnlich (s. Abbildung 4-30). Die Wellenzahlen und die Zuordnung zu ihren bekannten Schwingungen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Von den beobachteten Schwingungen sind die Banden bei 802 cm^{-1} und 822 cm^{-1} hervorzuheben. Sie belegen die Bindung zwischen Stickstoff und Titan. Desweiteren geben die Banden bei 459 cm^{-1} , 4770 cm^{-1} und 439 cm^{-1} Aufschluß über die Bindung des Titan an Chlor und die Banden bei 1404 cm^{-1} und 1409 cm^{-1} beweisen die Bindung des Siliciums an Methylgruppen. Nicht identifizierbar sind die in den Spektren beider Rückstände auftretenden Banden bei 1623 cm^{-1} und bei 1060 cm^{-1} . Diese Banden sind bei beiden Rückständen besonders stark ausgeprägt, wenn sie einige Stunden unter normalen atmosphärischen Bedingungen gelagert werden. Es wird angenommen, daß das Auftreten dieser Banden durch Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen beim Verpressen zu KBr-Körpern an Luft bedingt ist. Ferner konnte bei R1 eine Bande bei 903 cm^{-1} nicht zugeordnet werden. Bei R2 sind die zwei Banden bei 704 cm^{-1} und 631 cm^{-1} unbekanntes Ursprungs. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Rückständen R1 und R2 sind zum ersten die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse von der δ_{as} -Schwingung $\text{H}_3\text{C-Si}$ zur ν_{s} -Schwingung Si-C . Zum zweiten

Tabelle 4-2: Vergleich der gemessenen Schwingungsbanden von **R1** und **R2** mit den Literaturwerten für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$, **N**¹⁾; $((\text{CH}_3)_3\text{SiNTiCl})_8$, **B1**²⁾ und $(((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH})^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$, **B2**²⁾

R1	R2	Wellenzahl [cm^{-1}]			Art der Schwingung ^{1), 2)}
		N	B1	B2	
3218	3179	3196	–	3187	ν NH
2960	2959	2975	2958	2960	ν_{as} CH
2901	2900	2900	2898	–	ν_{s} CH
1624	1623	–	–	–	
–	–	–	–	1526	
1404	1409	1406	1409	1403	δ_{as} CH_3 -Si
1253	1252	1252	1252	1264	δ_{s} C-Si
1060	1059	–	–	–	
903	–	–	–	–	
848	847	848	843	850	ρ C-Si
802	822	805	820	–	ν Si-N-Ti
762	768	763	764	761	ρ CH_3 -Si
–	704	–	–	–	–
654	672	667	664	–	ν_{as} SiC_3
–	631	–	–	–	–
459	477	462	478	441	ν Ti-Cl
–	439	–	438	421	ν Ti-Cl

Quellen: ¹⁾ NARULA et al. (1995a); ²⁾ BETTENHAUSEN et al. (1997).

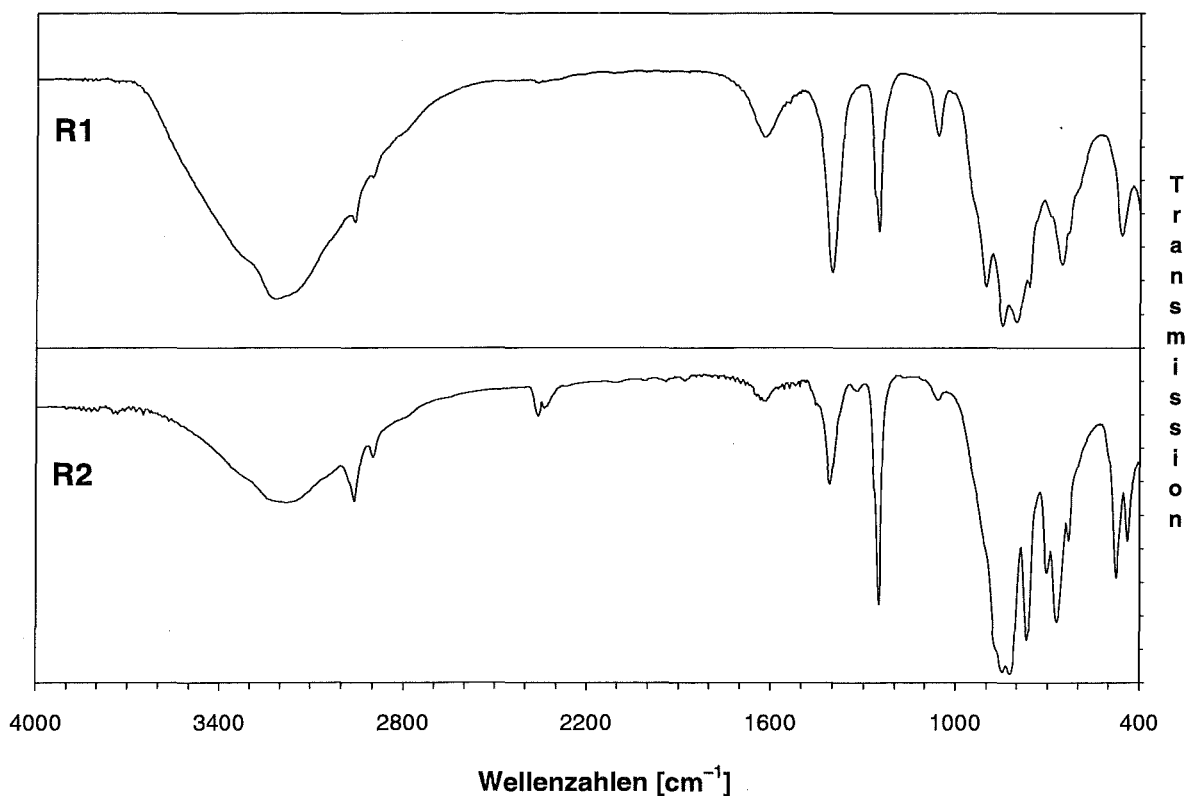


Abbildung 4-30: IR-Schwingungsspektren des Zwischenproduktes R1 und des Produktes R2. Die Wellenzahlen und die Zuordnung zu den Molekülschwingungen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

wird bei R2 im Gegensatz zu R1 eine Aufspaltung der ν_s -Schwingung Ti-Cl in zwei Banden beobachtet. Eine eindeutige Zuordnung der Rückstände R1 und R2 zu einer der von NARULA et al. (1995a) oder BETTENHAUSEN et al. (1997) angeführten Verbindungen ist nicht möglich.

Deutlicher treten die Unterschiede der beiden Rückstände bei der pyrolytischen Zersetzung hervor. Beginnend mit R1 werden zunächst die Ergebnisse der Thermoanalyse und anschließend die IR-Spektren der Zersetzungsprodukte vorgestellt. Die Zersetzung von R1 und der damit einhergehende Masseverlust vollzieht sich in mehreren Stufen im aufgenommenen Meßbereich bis 700 °C (s. Abbildung 4-31, oben). Stufe eins umfaßt den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 160 °C, in dem die Probe ca. 38 % an Masse verliert. Damit verknüpft ist ein starker endothermer Effekt, dessen Maximum bei ca. 118 °C liegt. Er überlagert einen zweiten deutlich schwächeren bei ca. 90 °C. Daran schließt sich ein Bereich an, der durch eine kontinuierliche Masseabnahme gekennzeichnet ist. In der zweiten Stufe zwischen 260 °C und 360 °C wird eine Abnahme der Masse auf ca. 36 % beobachtet, die ebenfalls auf eine endotherme Reaktion zurückzuführen ist. Sein Maximum liegt bei 329 °C. In der dritten Stufe oberhalb von 480 °C verliert die Probe nochmals 10 % an Masse. Da diese Stufe sehr schwach ausgeprägt ist, wird nur ein schwacher Effekt in der DSC registriert. Der Masseverlust beträgt bis 700 °C insgesamt ca. 72 %.

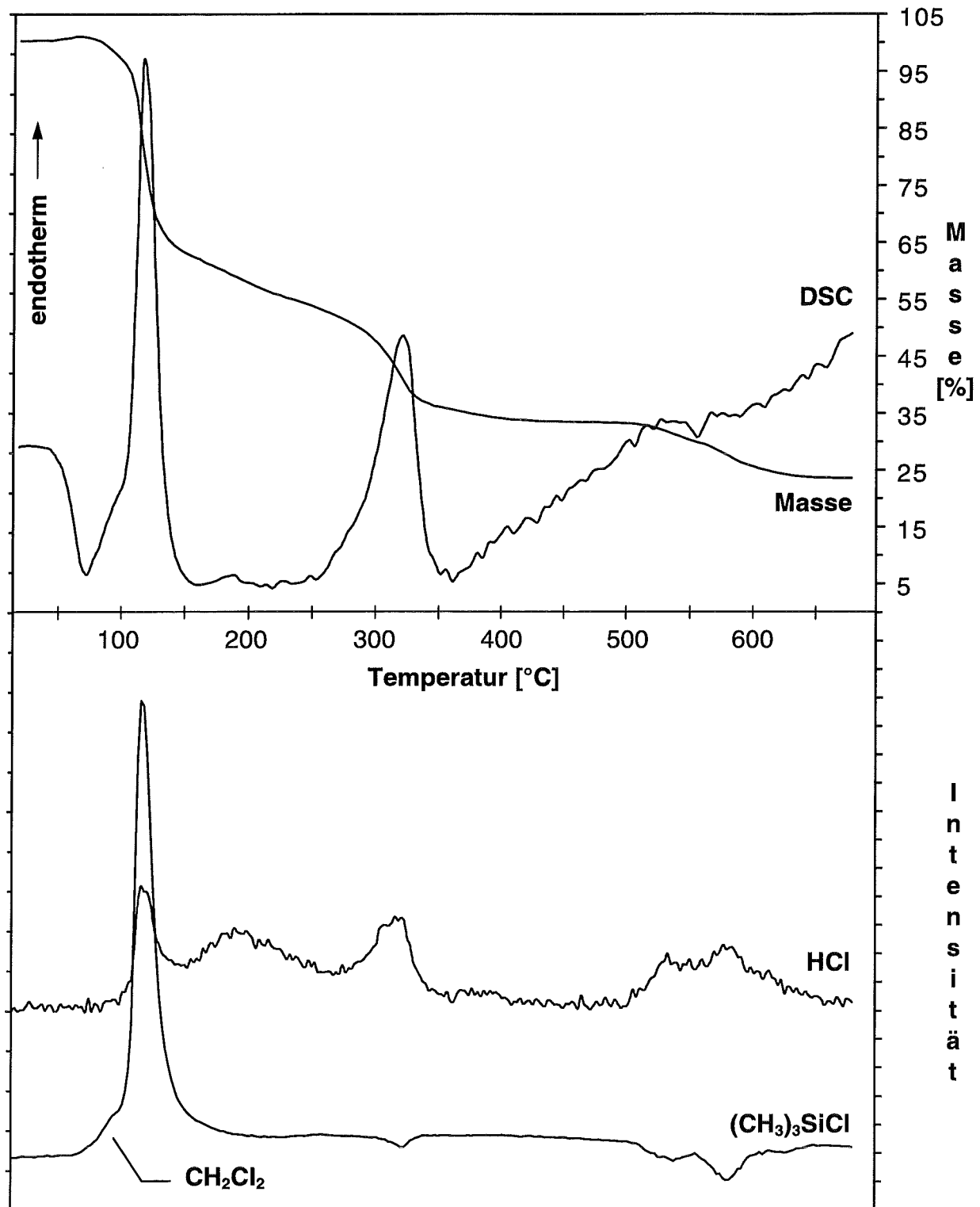


Abbildung 4-31: oben: Bei der pyrolytischen Zersetzung von R1 wird eine dreistufige Masseabnahme beobachtet. Die ersten beiden Stufen werden durch zwei starke endotherme Effekte bei 118 °C und 329 °C begleitet.

unten: In der ersten Stufe werden CH₂Cl₂ und (CH₃)₃SiCl₃ freigesetzt. Die Freisetzung von HCl erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich.

Die IR-spektroskopische Analyse der Zersetzungsgase belegt die Freisetzung von drei Verbindungen: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Trimethylsilylchlorid), HCl (Chlorwasserstoff) und CH_2Cl_2 (Dichlormethan). Die Kurvenscharen der IR-Spektren zwischen Raumtemperatur und $700\text{ }^\circ\text{C}$ sowie ausgewählte Einzelspektren sind im Anhang zu finden. Die temperaturabhängige Freisetzung einer Verbindung läßt sich in einem Intensitäts-Temperaturschnitt für einen für diese Verbindung charakteristischen Wellenlängenbereich übersichtlich darstellen. Für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird dazu die integrale Intensität der stärksten Bande zwischen 670 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} herangezogen (s. Tabelle A-1). Aus Abbildung 4-31 (unten) geht hervor, daß $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in einer Stufe freigesetzt wird. Das Maximum liegt bei $121\text{ }^\circ\text{C}$ in Übereinstimmung mit dem Maximum des ersten endothermen Effektes bei $118\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abbildung 4-31, oben). Die Schulter am linken Rand des Intensitätsmaximums ist jedoch auf die Freisetzung von CH_2Cl_2 zurückzuführen, das in dem Wellenlängenbereich zwischen 670 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} ebenfalls eine Bande zeigt (s. Tabelle A-1). Die negativen Intensitäten in den Einzelspektren bei höheren Temperaturen beruhen auf Schwankungen des Untergrunds, verursacht durch die Freisetzung von HCl . Repräsentativ für die Freisetzung des HCl sind die Flächen unter den Banden des p-Zweiges (2580 cm^{-1} bis 2760 cm^{-1}). Im entsprechenden Intensität-Temperaturschnitt sind drei deutliche Maxima der Freisetzung zu erkennen. Die erste Stufe bei $121\text{ }^\circ\text{C}$ fällt mit der Freisetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zusammen. Im Anschluß daran wird kontinuierlich HCl freigesetzt, wie auch in der TG-Kurve durch eine kontinuierliche Masseabnahme zu beobachten ist (vgl. dazu Abbildung 4-31, oben). Das zweite deutliche Maximum bei $332\text{ }^\circ\text{C}$ bildet die zweite Zersetzungsstufe, bei der ausschließlich HCl freigesetzt wird. In der dritten Stufe wird über einen weiten Temperaturbereich zwischen $480\text{ }^\circ\text{C}$ und $650\text{ }^\circ\text{C}$ letztmalig Chlorwasserstoff freigesetzt. Die IR-Spektren der Zersetzungsgase zu den Zersetzungsmaxima bei $121\text{ }^\circ\text{C}$, $332\text{ }^\circ\text{C}$ und $590\text{ }^\circ\text{C}$ sind im Anhang dargestellt.

Verfolgt man die Masseabnahme von R2 während der Pyrolyse, so sind auch hier im wesentlichen drei Stufen zu erkennen (s. Abbildung 4-32, oben). Die erste Stufe reicht bis $125\text{ }^\circ\text{C}$. Währenddessen werden ca. 12 % Masse freigesetzt. Damit verknüpft sind ein größerer endothermer Effekt bei ca. $82\text{ }^\circ\text{C}$ und ein zweiter, kleinerer

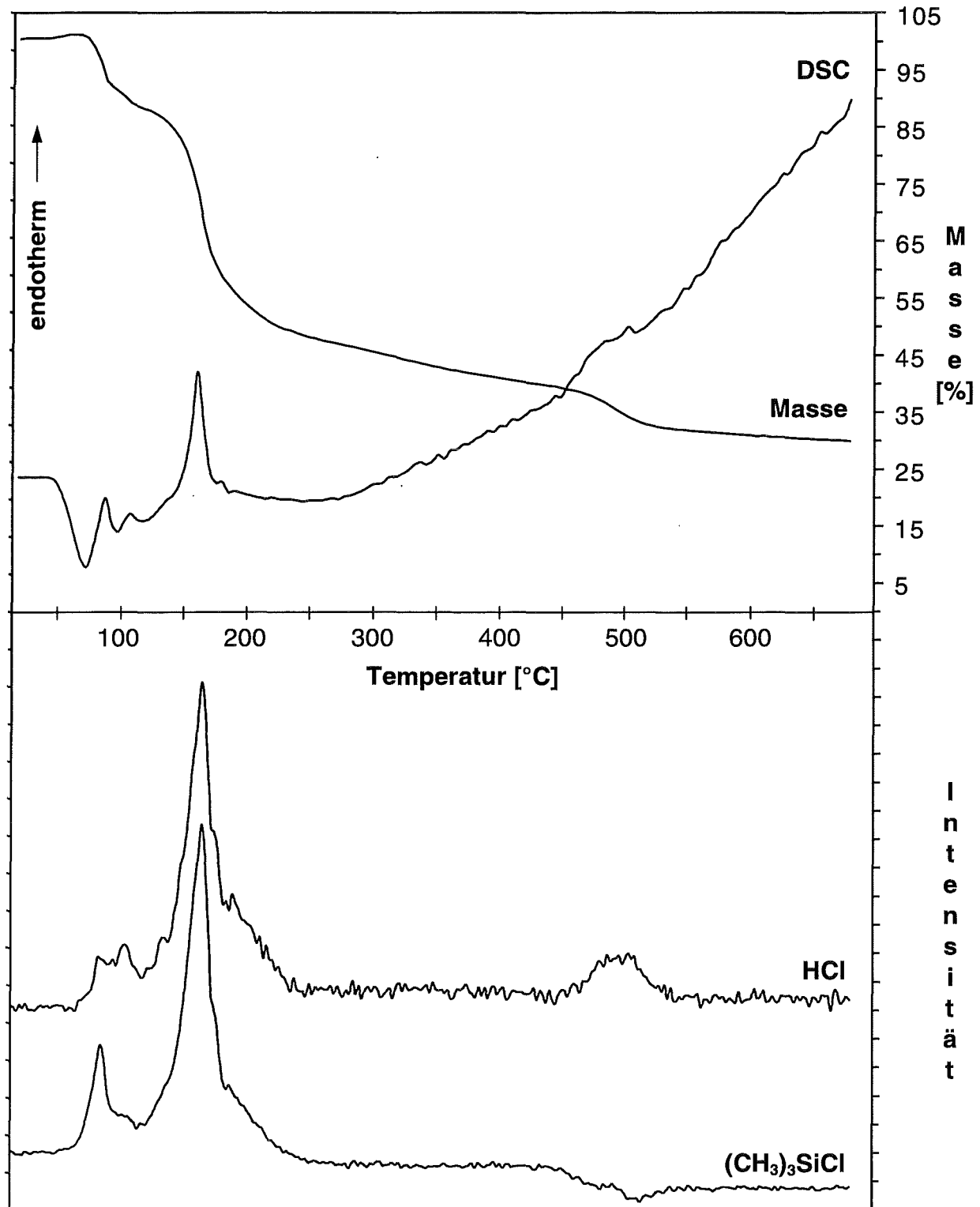


Abbildung 4-32: oben: Bei der pyrolytischen Zersetzung von R2 wird eine dreistufige Masseabnahme beobachtet. Die ersten beiden Stufen werden durch jeweils zwei endotherme Effekte bei 82 °C und 109 °C, sowie 167 °C und 185 °C begleitet.

unten: (CH₃)₃SiCl₃ wird während der ersten beiden Stufen freigesetzt. Die Freisetzung von HCl erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich und ist alleiniges Zersetzungsprodukt in der dritte Stufe.

bei ca. 109 °C. Die größte Masseabnahme findet auch bei R2 während der zweiten Stufe statt. Zwischen 125 °C und 360 °C verliert die Probe weitere 40 % an Masse. In ursächlichem Zusammenhang damit stehen zwei endotherme Effekte bei ca. 167 °C und bei 185 °C, wobei der zweite wiederum deutlich geringer ist. Die letzte Stufe oberhalb von 450 °C wird durch einen schwach erkennbaren endothermen Effekt begleitet. Der Gesamtverlust beträgt bei R2 ca. 70 %.

Auch bei der Pyrolyse von R2 werden $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HCl und CH_2Cl_2 freigesetzt. Im Gegensatz zu R1 findet die Freisetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ über einen größeren Temperaturbereich statt, wobei das Maximum bei 172 °C liegt (s. Abbildung 4-32, unten). Das Intensitätsmaximum bei 80 °C ist auf die Freisetzung von CH_2Cl_2 zurückzuführen. HCl wird parallel zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei 105 °C, 172 °C und 198 °C freigesetzt und als einziges IR-aktives Zersetzungsgas in der dritten Stufe bei ca. 480 °C bis 550 °C. Diese Temperaturen stimmen wiederum mit den in der DSC registrierten Effekten überein. Die IR-Spektren zu diesen Temperaturen sind ebenfalls im Anhang zu finden.

Aus den thermogravimetrischen Messungen folgt, daß die Pyrolyse bei einer Temperatur von ca. 700 °C abgeschlossen ist. Danach ist das Pulver schwarz gefärbt. Bei der Entnahme aus dem Rohrofen verglühte es in einigen Fällen beim ersten Kontakt mit Luft zu TiO_2 . Nach der Pyrolyse bis 900 °C kann das Pulver jedoch problemlos an Luft gelagert werden. Röntgenographisch konnte gezeigt werden, daß sowohl R1 als auch R2 bei der Pyrolyse zu TiN zersetzt werden. Das Röntgendiffraktogramm dieses Titannitrids zeigt breite Reflexe, was auf Kristallitgrößen im Submikrometerbereich hindeutet (s. Abbildung 4-33, unten). Die Kristallitgröße wurde mittels der Scherrerformel (KRISCHNER, 1990) abgeschätzt:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

D	Kristallitgröße	(10)
k	Formfaktor	
λ	0,154056 nm	
β	Halbwertsbreite	
θ	Beugungswinkel	

Für das kubische Titannitrid wurde der Formfaktor $k = 1$ gewählt. Damit ergeben sich Kristallitgrößen von ca. 15 nm. REM-Aufnahmen des Pulvers zeigen allerdings, daß

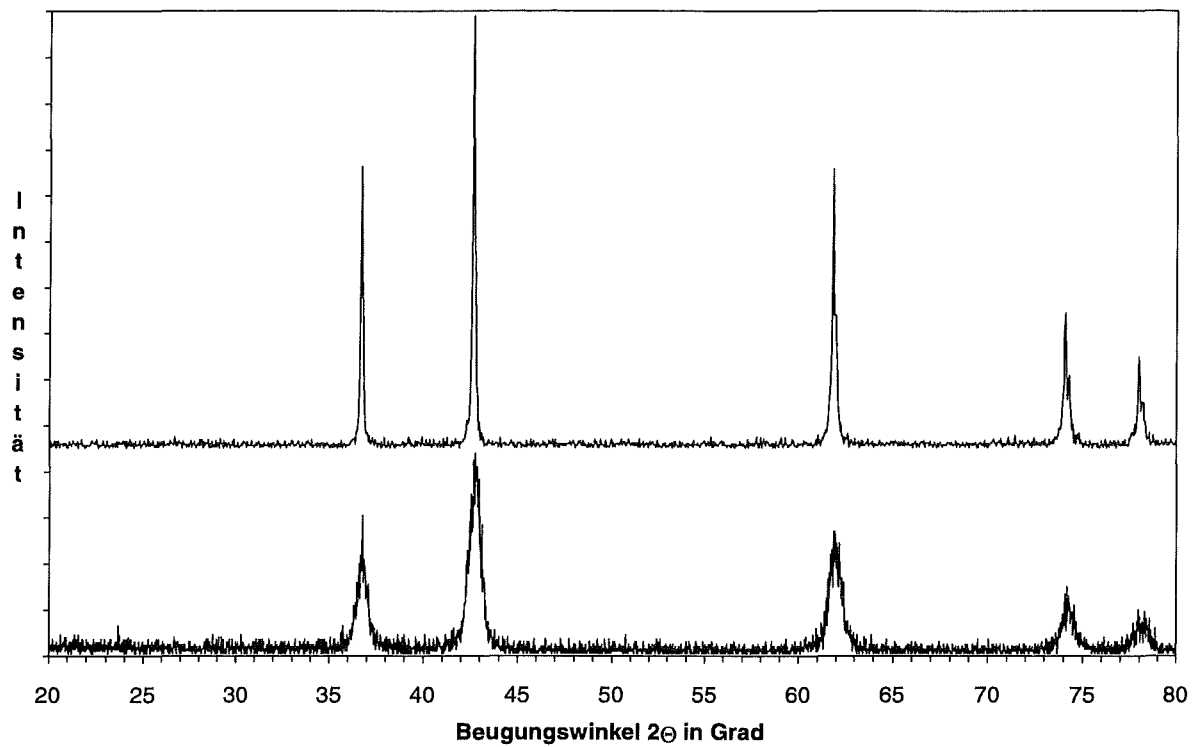


Abbildung 4-33: Röntgenbeugungsdiffraktogramm des reinen Titanitrids nach der Pyrolyse bei 900 °C (unten) und nach dem Sintern bei 1750 °C für 120 min (oben). JCPDS-Karte: * 38-1420.

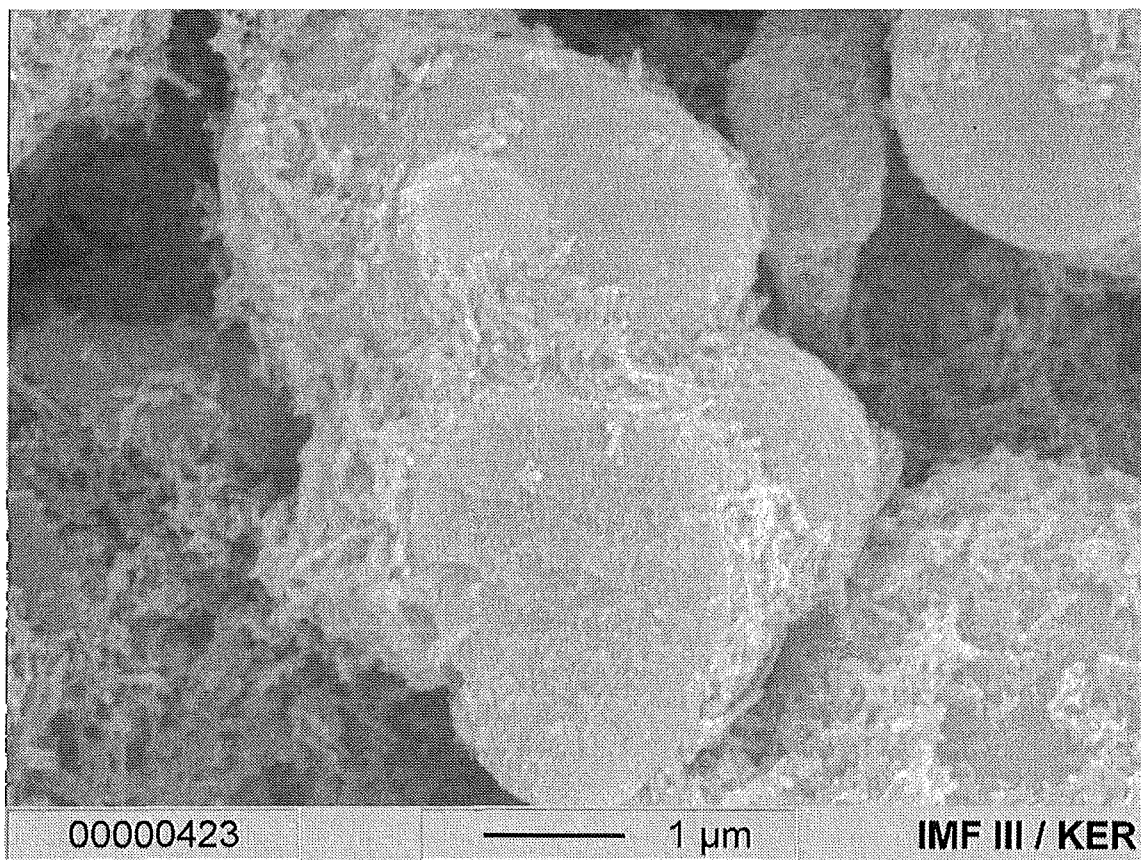


Abbildung 4-34: Reines Titanitrid, das nach der Pyrolyse der Vorläufersubstanz bei 800 °C in Form sphärischer Agglomerate mit bis zu 3 μm Durchmesser vorliegt.

die Kristallite zu Teilchen mit 1 μm bis 3 μm Durchmesser agglomeriert sind (s. Abbildung 4-34). Das pyrolysierte Pulver lässt sich ohne Zugabe von Bindern gut verpressen. Auch bei Preßdrücken um 300 MPa zeigen die Proben keine Preßfehler. Jedoch liegt die Gründichte nur zwischen 35 % th.D. und 46 % th.D. der theoretischen Dichte. Das Sinterverhalten wurde dilatometrisch erfaßt. Danach liegt der Sinterbeginn noch unterhalb von 900 °C (s. Abbildung 4-35). Bis zu etwa 1200 °C schwindet die Probe um 13 % bis 14 % in ihrer Länge. Im Bereich zwischen 1200 °C und 1550 °C verläuft die Schwindung langsamer. Es deutet sich an, daß sich daran wieder ein Bereich mit einer höheren Sinterrate anschließt. Im Inertgas-sinterofen erreichen TiN-Proben nach zweistündigem Sintern bei 1750 °C eine Dichte von ca. 96 %. Gefügeaufnahmen zeigen ca. 5 μm große, globulare Körner aus Titannitrid. Dem starken Kornwachstum entsprechend sind die Röntgenreflexe des gesinterten Titannitrids scharf ausgebildet und können anhand der JCPDS-Kartei dem TiN zugeordnet werden (s. Abbildung 4-33, oben). Der spez. el. Widerstand bei Raumtemperatur wurde zu 53 $\mu\Omega\text{cm}$ bestimmt.

Aus den Beschichtungsversuchen wurden vier verschiedene Mischungen erhalten und pyrolysiert. Diese Mischungen enthalten als einzige kristalline Phasen Al_2O_3 und

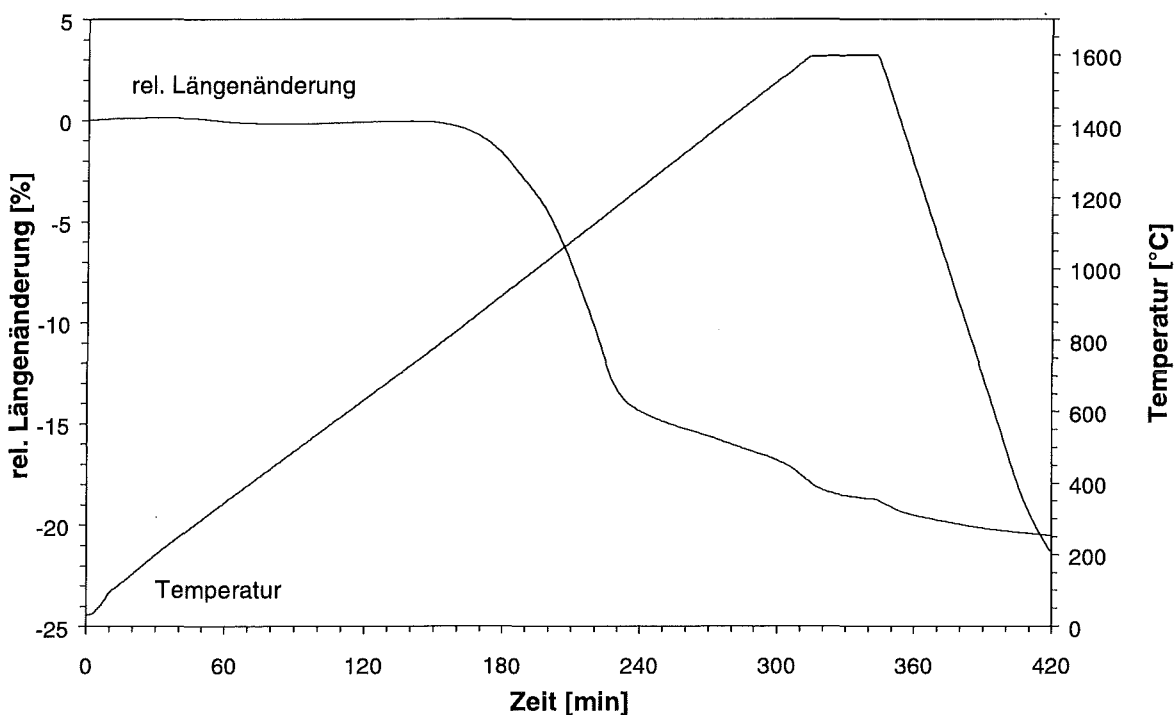


Abbildung 4-35: Schwindungsverlauf für reines Titannitrid nach der Pyrolyse bei 900 °C.

TiN (s. Abbildung 4-36, unten). Im Röntgendiffraktogramm sind die scharfen Reflexe des Al_2O_3 deutlich von den breiten Reflexen des TiN zu unterscheiden. Nach dem Pressen und Sintern desselben Pulvers

Tabelle 4-3: Eigenschaften der Mischkeramiken aus Al_2O_3 und selbst synthetisiertem TiN.

Zusammensetzung	Sinterdichte [g/cm ³]	spez. el. Widerstand [m Ω cm]
ATN 14,5	4,14	–
ATN 16,4	4,18	9,16
ATN 17,4	4,22	5,05
ATN 24,8	4,25	1,29

bei 1750 °C nimmt die Halbwertsbreite der Reflexe für TiN ab (s. Abbildung 4-36, oben). Die genauen Zusammensetzungen der Al_2O_3 /TiN-Mischungen wurden an den gesinterten Proben mittels RFA bestimmt. In Tabelle 4-3 sind die Zusammensetzungen der Mischungen, die erzielten Sinterdichten und die spez. el. Widerstände aufgeführt. Demnach erreichen die Proben der vier Mischungen eine relative Sinterdichte von über 98 % th.D.. Die gemessenen spez. el. Widerstände liegen allesamt niedriger als die vergleichbaren Mischungen mit kommerziellem TiN-Pulver (vgl. Abbildung 4-6). Das Gefüge ist in Abbildung 4-37 am Beispiel der Probe ATN 17,4 gezeigt. Al_2O_3 erscheint als dunkle Matrix. TiN tritt entlang der Korngrenzen von Al_2O_3 verteilt auf.

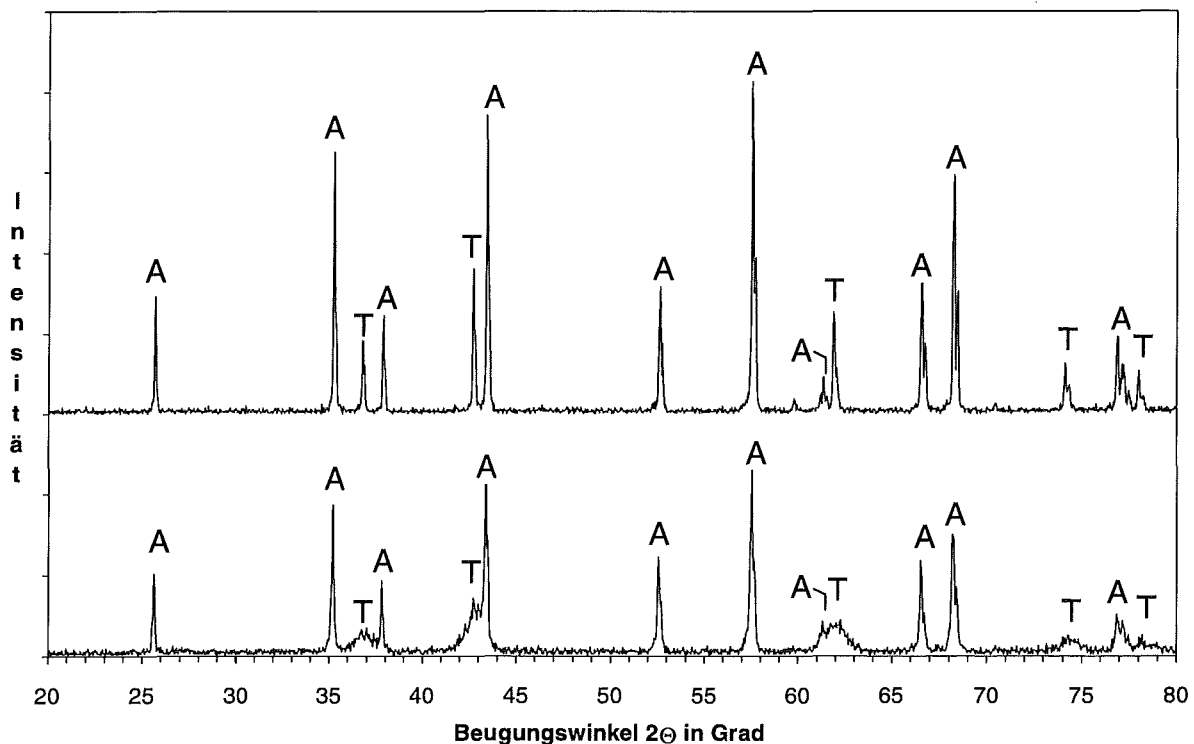


Abbildung 4-36: Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung ATN 17,4 nach der Pyrolyse bei 900 °C (unten) und nach dem Sintern bei 1750 °C (oben). Die Reflexe des Al_2O_3 sind mit A und die Reflexe des TiN mit T bezeichnet.

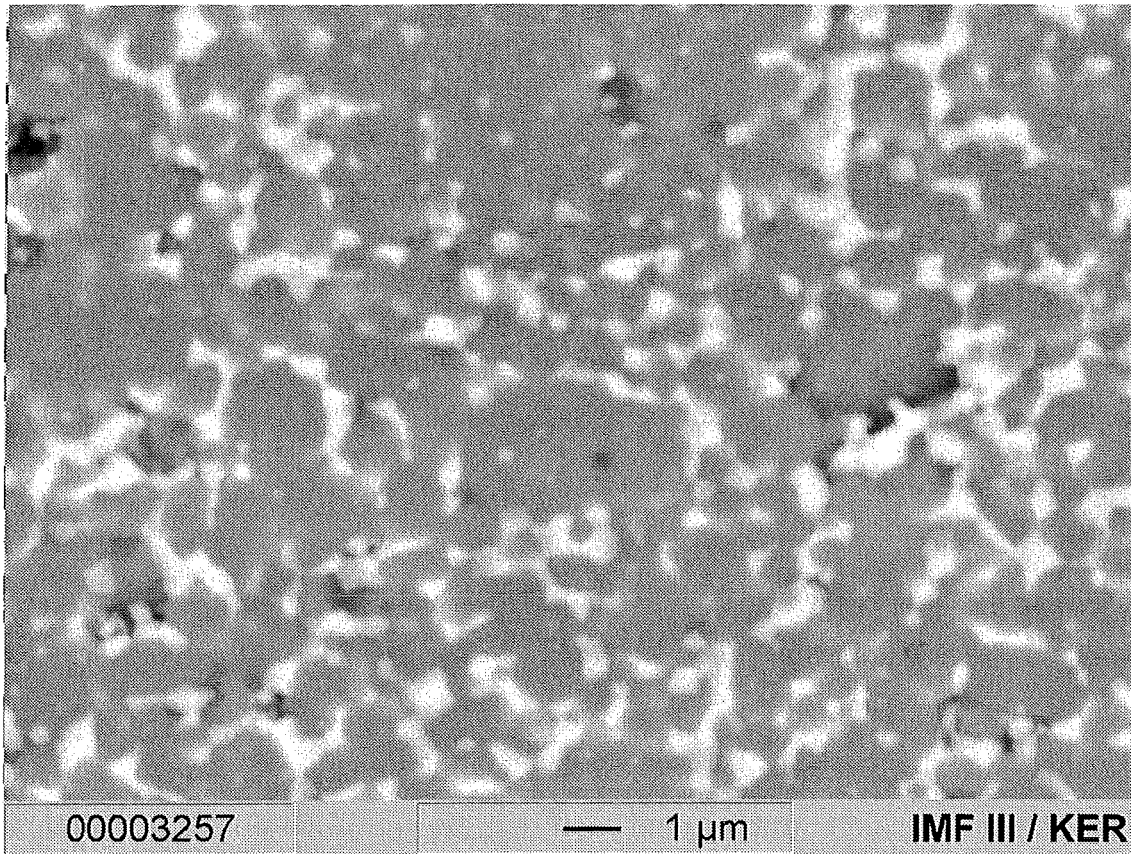


Abbildung 4-37: Gefügebild einer bei 1650 °C gesinterten Probe aus Al_2O_3 (dunkel) und 17,4 Vol.-% TiN (hell).

5 Diskussion

Die Mischung von Al_2O_3 und TiN bietet theoretisch die Möglichkeit, den spezifischen elektrischen Widerstand über einen Bereich von 17 Größenordnungen einzustellen. In welcher Weise sich der spez. el. Widerstand mit der Zusammensetzung ändert ist gefügeabhängig. Es wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich das Gefüge einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischkeramik durch eine Packung leitender und isolierender Kugeln beschreiben läßt. Der von der Perkolationsstheorie für Kugelpackungen vorhergesagte Verlauf des spez. el. Widerstandes als Funktion der Zusammensetzung wird durch Gl. 3 (s. Kapitel 2.3) beschrieben. Qualitativ stimmt diese Kurve mit den gefundenen Werten gut überein. Tatsächlich bestehen die verwendeten Pulver nicht aus Kugeln und die Teilchengröße weist keinen singulären Wert auf, sondern eine Verteilung. Diese Einflüsse lassen sich jedoch nicht auf einfache Weise durch eine mathematische Beschreibung im Perkolationsmodell berücksichtigen. Daher wurde eine den Meßwerten möglichst gut angepaßte Funktion rechnerisch ermittelt Gl. 9 (s. Kapitel 4.1). Sie erlaubt in guter Näherung die Berechnung des spez. el. Widerstandes für beliebige Mischungen. Grundsätzlich ist eine Vorhersage des spez. el. Widerstandes für Mischungen unbekannter Pulver jedoch nicht möglich. In der Praxis ließen sich nur Werte zwischen ca. $50 \mu\Omega\text{cm}$ für reines TiN und einigen $100 \text{m}\Omega\text{cm}$ für ATN 18 einstellen. Der Grund hierfür ist die starke Abhängigkeit des spez. el. Widerstandes von der Zusammensetzung in der Nähe der Perkolationschwelle.

Für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes für Mischungen von TiN mit Al_2O_3 wurde ein streng linearer Zusammenhang festgestellt. Hieraus kann erstens abgeleitet werden, daß das metallische Leitverhalten von TiN erhalten bleibt. Zweitens kann die Leitfähigkeit von Al_2O_3 vernachlässigt werden, die ionischer Natur ist und mit steigender Temperatur ansteigen müßte. Mittels AES konnte eine nicht näher quantifizierbare Ti-Konzentration in Al_2O_3 nachgewiesen werden. Nach BROOK (1991, S. 10) ist bekannt, daß Ti in Al_2O_3 die Leerstellendiffusion begünstigt und daher die el. Leitfähigkeit erhöhen sollte. Dieser Einfluß ist in Mischungen neben TiN offensichtlich nicht signifikant. Da die Leitfähigkeit folglich ausschließlich auf TiN rückführbar ist und sich der spez. el. Widerstand nur aus der Konzentration und der Art der Verteilung in einem Volumen ergibt, müssen alle

Mischungen durch einen einzigen spezifischen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit α beschreibbar sein (vgl. Gleichung 2, Kapitel 2.1). Der spez. Temperaturkoeffizient muß mit demjenigen für reines TiN identisch sein. Die Literaturangaben für α_{RT} von TiN schwanken in einem Bereich zwischen 0,0028/K und 0,014/K (WANG et al., 1995). Der in dieser Arbeit gefundene Wert von 0,002/K liegt noch unterhalb dieses Bereichs. WANG et al. (1995) machen Schwankungen in der Stöchiometrie für die Streuung der Werte verantwortlich. Die hier vermessenen Proben wurden in einer reinen Stickstoffatmosphäre bei 0,1 MPa Überdruck gesintert. Daher wird angenommen, daß das in dieser Arbeit eingesetzte TiN kein Stickstoffdefizit aufweist. Als weitere Konsequenz eines einzigen Wertes α_{RT} für alle $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen folgt somit, daß φ für beliebige Mischungen berechnet werden kann, wenn der spez. el. Widerstand ρ_{RT} bekannt ist (vgl. Gleichung 2, Kapitel 2.1). Da der Fehler für ρ_{RT} um so größer ist, je größer sein Wert ist (bzw. je näher eine Zusammensetzung an der Perkolationschwelle liegt), ist auch die Berechnung für große Werte von φ mit einem großen Fehler behaftet. Würde man φ als Funktion der Zusammensetzung darstellen, ergibt sich qualitativ der gleiche Verlauf wie für ρ , da beide Größen nur über den konstanten Faktor α_{RT} miteinander verknüpft sind.

Die Kenntnis des spez. el. Widerstandes und seiner Temperaturabhängigkeit sind wichtige Parameter für den Betrieb von Heizelementen. Hinzu kommen drei weitere Aspekte: Die Formgebung, die Kontaktierung und die Oxidationsbeständigkeit. Durch die Formgebung wird die Geometrie der Heizelemente festgelegt. Schwankungen in der Reproduzierbarkeit beschränken sich nicht nur auf die Geometrie selbst, sondern wirken sich auch auf die elektrischen Eigenschaften aus (Gl. 4, Kapitel 3.2). Zum einen muß ein definierter Leitungsquerschnitt eingestellt werden. Dazu muß die Sinterschwindung genau bekannt sein. Zum zweiten müssen Defekte, wie z. B. Risse oder Löcher, ausgeschlossen werden, die lokal den Leitungsquerschnitt verringern. Im Betrieb erreichen diese Bereiche höhere Temperaturen und erzeugen thermische Spannungen im Heizelement, die zu seiner Zerstörung führen können. Am Beispiel der Folientechnik werden diese Probleme besonders deutlich. Beim Sintern von Folienstücken entstehen häufig starke Verwerfungen und Verformungen. Zudem wurden nach dem Sintern Risse beobachtet. Deshalb wird das Foliengießen für das betrachtete Material für

ungeeignet gehalten. Das Trockenpressen stellte sich als das günstigere Verfahren heraus, da hier Verformungen vermieden werden können. Von Vorteil hinsichtlich einer definierten Geometrie ist die Bearbeitung im gesinterten Zustand. Hierzu eignet sich eine mechanische oder eine funkenerosive Bearbeitung (s. u.).

Im Betrieb sollen die Kontaktenden eines Heizelementes so kalt bleiben, daß TiN nicht oxidiert wird. Von den beiden Möglichkeiten, entweder den Leitungsquerschnitt zu erhöhen oder den spez. el. Widerstand herabzusetzen, stellte sich letztere Methode als geeigneter heraus. Als Grund hierfür wird angenommen, daß die Kontakte zwischen Keramik und der metallenen Zuleitung als punktuell anzusehen sind. Dadurch können lokal höhere Stromdichten auftreten als im eigentlichen Heizbereich. Es ist zu beachten, daß der effektive Leitungsquerschnitt unmittelbar am Übergang von Keramik zum Metall kleiner ist als die Kontaktfläche zwischen den beiden Materialien. Prozentual ist der zur Leitung beitragende Flächenanteil sogar kleiner als der Volumenanteil von TiN in der Keramik, da nicht alle TiN-Körner dem Perkolationscluster angehören. Dies begründet auch, daß derartige Kontaktprobleme zwischen Metall und einer Keramik mit einem hohen TiN-Anteil (ATN 40) nicht auftreten. Auch bei der Messung des spez. el. Widerstandes ist ein Einfluß der Positionierung der Meßspitzen beobachtet worden. Durch die Erzeugung eines Materialgradienten wird die Kontaktierung des Heizbereiches in die Keramik verlagert. Die Kontaktwiderstände beim Übergang auf die weniger gut leitende Keramik sind minimal, da die TiN-Körner aus Kontakt- und Heizbereich eine gesinterte Verbindung eingehen. Der Querschnitt an diesem Materialübergang unterscheidet sich qualitativ nicht von einem beliebigen Querschnitt im Heizbereich des Elementes.

Die geringe Oxidationsbeständigkeit des TiN schränkt die Einsatzmöglichkeiten von Heizelementen stark ein. Aufgrund der geringen Oberfläche der gesinterten Keramik im Vergleich zu TiN als Pulver, greift Sauerstoff zwar langsamer an, die sich bildende Schicht aus TiO_2 wirkt jedoch nicht passivierend. Im Gegensatz zu TiN bildet Si_3N_4 eine Schicht aus SiO_2 , die es vor einer weiteren Oxidation schützt. Es wird angenommen, daß die TiO_2 -Schicht Risse enthält und Sauerstoff zu darunterliegendem, noch nicht zu TiO_2 oxidiertem TiN vordringen kann. Mit dem Anwachsen der Schicht nimmt der Leitungsquerschnitt stetig ab. Damit steigt der Widerstand eines Heizelementes stetig an. Wird ein konstanter Strom vorgegeben, so steigt

auch die Oberflächentemperatur an. Bei konstanter Spannung sinkt sie hingegen. Das Aufbringen einer passivierenden Schutzschicht ist daher unumgänglich. Von den hier untersuchten Möglichkeiten scheidet das Trockenpreßverfahren aus, bei dem versucht wurde, in einem Preßvorgang Schutzmantel, Heiz- und Kontaktbereich herzustellen. Die bereits diskutierte Reproduzierbarkeit des Leitungsquerschnittes kann hier nicht gewährleistet werden. Im Gegensatz dazu stellt die Beschichtung mit einem Al_2O_3 -Schlicker ein nahezu geometrieunabhängiges Verfahren dar. Allerdings bleibt der Einsatz auf angesinterte Teile beschränkt. Somit entfällt jedoch die Möglichkeit einer Bearbeitung gesinterter Teile.

Zur Mikrostrukturierung wurden drei grundsätzlich verschiedene Verfahren eingesetzt: die mechanische Bearbeitung durch Feinsägen gesinterter oder angesinterter Teile, die Abformung durch Prägen von Folien im Grünzustand und die Funkenerosion. Die Wahl eines geeigneten Verfahrens ist eng mit der Geometrie der zu realisierenden Struktur verknüpft. Zur Erzeugung von Grabenstrukturen in dünnen Plättchen stellte sich die Funkenerosion als besonders geeignet heraus. Die Funkenerosion zeichnet sich gegenüber einer mechanischen Bearbeitung gesinterter Plättchen durch die Unabhängigkeit des Verfahrens von der Härte aus. Dadurch ließen sich auch sehr dünne Teile zerstörungsfrei herstellen. Auch das Prägen von Folien ist ein härteunabhängiges Verfahren; die starke Verformung der Folienstücke und Folienstapel beim Sintern läßt jedoch keine definierte Einstellung der Tiefe oder Breite der Gräben zu. Im Gegensatz dazu stellt die hohe Maßhaltigkeit und Reproduzierbarkeit der funkenerosiven Verfahren einen besonderen Vorteil für die Mikrostrukturierung dar. Nachteilig ist, daß oberflächlich eine Schicht entsteht, die gegenüber dem ursprünglichen Gefüge stark verändert ist. Je nach Elektrodenmaterial enthält die Schmelzschicht auch metallische Anteile, wie röntgenographisch und mittels EDX gezeigt werden konnte. GADALLA & PETROFES (1990) und BERKOWITZ & WALTER (1987) konnten eine Verbreiterung der Röntgenreflexe an funkenerosiv bearbeiteten Oberflächen nachweisen. Sie führen dies auf die hohen Abkühlgeschwindigkeiten bei der Erstarrung zurück, die ein Kristallwachstum stark einschränkt. Eine signifikante Reflexverbreiterung wurde an Proben in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt. Jedoch deuten auch die REM-Aufnahmen auf deutlich kleinere Kristallitgrößen und eine feindisperse Verteilung von Al_2O_3 und TiN hin. Die Schmelzphase erscheint homogen und zeigt im Vergleich

zu Al_2O_3 und TiN einen mittleren Graukontrast. Anhand Abbildung 4-27, die eine durch Drahterosion hergestellte Stegstruktur zeigt, wird deutlich, daß die Schmelzschicht bei Mikrostrukturen nicht mehr als oberflächliche Erscheinung betrachtet werden kann. Im gezeigten Beispiel wurden ca. zwei Drittel des Volumens des Steges aufgeschmolzen. Es ist zu erwarten, daß dadurch die mechanischen und elektrischen Eigenschaften lokal verändert werden. Daher ist für die Mikrostrukturierung von Keramiken beim Erodierprozesses die Minimierung der Schichtdicke anzustreben. Dazu muß das pro Funkenschlag aufgeschmolzene Volumen minimiert werden, indem die eingebrachte Energiemenge möglichst klein gemacht wird. Dies läßt sich beispielsweise durch eine Verringerung der Pulsdauer erreichen. Bei der Senkerosion ist zu berücksichtigen, daß kurze Pulsdauern ($< 2 \mu\text{s}$) zum Materialabtrag an der Anode (positive Polung) führen. Da Senkerosionsanlagen üblicherweise mit einer anodischen Strukturierungselektrode betrieben werden, ist eine Umpolung erforderlich. Die Abbildung feiner Strukturen mittels Senkerosion wird durch die Verringerung des Energieeintrags überhaupt erst ermöglicht, wie durch den Vergleich der Grabenstrukturen in den Abbildungen 4-28a und 4-28b belegt wird.

Die Qualität der Oberfläche erodierter Proben hängt maßgeblich von den Probeneigenschaften ab. Keramiken mit höheren TiN-Gehalten ließen sich besser bearbeiten und die Oberflächen sind weniger rau. Es wird angenommen, daß die unterschiedlichen Resultate für verschiedene Proben nicht auf die Unterschiede in ihren spez. el. Widerständen zurückzuführen sind. Hierfür gibt es mehrere Anzeichen. Nach FAULK (1991) sind Materialien mit einem spez. el. Widerstand von kleiner als $300 \Omega\text{cm}$ bearbeitbar. Von den hier untersuchten Proben konnten jedoch nur diejenigen mit einem spez. el. Widerstand von höchstens $10 \text{m}\Omega\text{cm}$ bearbeitet werden. Zudem stellte sich heraus, daß mit einem $200 \mu\text{m}$ -Draht noch Proben bearbeitet werden konnten, die mit einem $50 \mu\text{m}$ -Draht nicht mehr strukturierbar waren. Da die pro Puls maximal zuführbare Energie durch den Drahtdurchmesser limitiert ist, gibt es offensichtlich eine Mindestenergiemenge, die zur Bearbeitung erforderlich ist. Sie ist um so größer, je geringer der TiN-Gehalt der Probe ist. Der spez. el. Widerstand der Probe ist mathematisch nicht mit der Pulsenergie verknüpft. Es wird angenommen, daß der TiN-Gehalt und die Verteilung des TiN in der Al_2O_3 -Matrix die relevanten Parameter sind, die über die Bearbeitbarkeit und die

Oberflächeneigenschaften entscheiden. Dies läßt sich folgendermaßen veranschaulichen: Das Aufschmelzen ist ein lokaler Prozeß, der durch den Funkenüberschlag von der Elektrode auf eines oder mehrere TiN-Körner in der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik ausgelöst wird. Je geringer der TiN-Gehalt ist, desto weniger Körner stehen auf der Oberfläche als mögliche „Ziele“ zur Verfügung. Bei jedem Puls muß ausreichend viel der isolierenden Matrix mit aufgeschmolzen und abgetragen werden. Ist dies nicht der Fall, so wird TiN nur selektiv aus der Oberfläche herausgelöst und es verbleibt eine elektrisch isolierende Schicht, die keine weitere Bearbeitung zuläßt. Die Pulsenergie ist proportional zum aufgeschmolzenen Volumen und muß daher um so größer gewählt werden, je weiter die Abstände zwischen benachbarten TiN-Körnern sind. Diese Forderung verhält sich derjenigen zur Minimierung der Schichtdicke konträr. Damit ist die experimentell bestätigte Aussage möglich, daß die funkenerosive Herstellung um so feinerer und oberflächlich weniger stark veränderter Strukturen möglich ist, je höher der Anteil von TiN in einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik ist. Eine andere Möglichkeit als den mittleren Abstand zwischen benachbarten TiN-Körnern durch eine Erhöhung des TiN-Gehalts zu verringern, wäre die Verringerung des Skalierungsfaktors (vgl. Kapitel 2.3). Hierzu sind die Korngrößen beider Phasen zu minimieren.

Das Ziel der Synthese von nanoskaligem Titannitrid war es, eine Beschichtung des Aluminiumoxids zu erreichen, um damit die Gefügeeigenschaften zu optimieren (vgl. Kapitel 2.3 und 2.5). Dieses Ziel konnte auf die in dieser Arbeit beschriebene Weise nicht erreicht werden. Die Gründe hierfür liegen weniger an der verwendeten Syntheseroute als an den grundsätzlich anderen Eigenschaften des synthetisierten Titannitrids im Vergleich zum eingesetzten kommerziellen TiN. Zunächst wird auf die Synthese und Pyrolyse eingegangen. NARULA et al. (1995 a, b) und BETTENHAUSEN et al. (1997) beschreiben die gleiche Syntheseroute, finden jedoch unterschiedliche Produkte. Von NARULA et al. (1995 a, b) wird für ein Produkt mit der chemischen Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$ vorgeschlagen. BETTENHAUSEN et al. (1997) finden ein Hauptprodukt mit der Formel $((\text{CH}_3)_3\text{SiNTiCl}_2)_8$ und zwei Nebenprodukte $[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ und $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$. Die von den Autoren angegebenen IR-spektroskopischen Daten sind einander sehr ähnlich. Sie stimmen auch mit den in dieser Arbeit gefundenen Daten überein, eine ausschließliche Zuordnung zu einem der Produkte ist jedoch nicht möglich. In den Rückständen R1 und R2 ließen sich

gelegentlich gelbe und orangefarbene Partikel unterscheiden. Dies könnte als Hinweis für die von BETTENHAUSEN et al. (1997) vorgeschlagenen Verbindungen $((\text{CH}_3)_3\text{SiNTiCl}_2)_8$ und $[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ interpretiert werden. Das alleinige Auftreten des Hauptproduktes $((\text{CH}_3)_3\text{SiNTiCl}_2)_8$ kann jedoch definitiv ausgeschlossen werden. Die Pyrolyse der Rückstände R1 und R2 war stets mit der Freisetzung von HCl bis zu Temperaturen um 500 °C verbunden. Da das von BETTENHAUSEN et al. (1997) vorgeschlagene Hauptprodukt nur in der Methylgruppe gebundenen Wasserstoff enthält, kann hiervon kein HCl abgespalten werden. Die Methylgruppe wird als $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ abgespalten. Sowohl das Nebenprodukt $[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ als auch das von NARULA et al. (1995 a, b) gefundene $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$ sind jedoch zur Abspaltung von HCl in der Lage. Die von NARULA et al. (1995 a, b) propagierte dreistufige Zersetzung bei der Pyrolyse wird in dieser Arbeit bestätigt. Zusätzlich zur ersten und zur dritten Stufe wird jedoch stets die Freisetzung von HCl beobachtet. Die Abspaltung von Cl_2 kann IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Trotz der nicht genau bekannten chemischen Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte und der geringen Reproduzierbarkeit wurde nach der Pyrolyse stets submikrometerskaliges TiN erhalten. Die Feinheit wurde röntgenographisch durch eine Reflexverbreiterung nachgewiesen (s. Abbildung 4-33). Mittels REM wurden ebenfalls submikrometergroße Partikel beobachtet, die größtenteils agglomeriert auftreten (s. Abbildung 4-34). Schließlich deutet auch die Tatsache, daß bei 800 °C pyrolysiertes TiN an Luft spontan zu TiO_2 verbrennt, auf die hohe Oberfläche des synthetisierten Pulvers hin. Das TiN zeigt daher eine sehr hohe Sinteraktivität. Dilatometrisch wurde der Sinterbeginn bei ca. 900 °C festgestellt (s. Abbildung 4-35). Auffällig ist, daß die Verdichtung nicht wie beim ebenfalls untersuchten Al_2O_3 in einer Stufe erfolgt, sondern in mindestens zwei Stufen. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß das TiN agglomeriert auftritt. Aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie sintern zunächst die kleinsten Partikel und die Agglomerate verdichten sich unter Volumenabnahme. Die Schwindungskurve flacht ab, wenn alle Agglomerate verdichtet sind. Erst bei höheren Temperaturen, bei denen die Agglomerate untereinander zusammensintern, beginnt das Volumen wiederum zu schwinden. Aufgrund dieses Sinterverhaltens, bei dem in einem frühen Stadium Poren geschlossen werden, ist es möglich, Titanitrid drucklos zu verdichten. Die Einflüsse von

Korngrößen und Poren auf das Sinterverhalten wurde z.B. von LANGE (1984) untersucht. Dieser Vorteil ließe sich bei der Herstellung von reinem Titanitrid nutzen. Das eingesetzte kommerzielle TiN ließ sich selbst bei einer Sintertemperatur von ca. 2400 °C, einer Haltezeit von 20 min und einem Druck von 10 MPa nicht verdichten. Auch das Sinterverhalten von Al₂O₃/TiN-Keramiken wird hiervon beeinflusst. Es ist zu erwarten, daß die optimale Sintertemperatur gegenüber Mischungen mit herkömmlichem TiN herabgesetzt werden kann. Diesem Vorteil steht gegenüber, daß das angestrebte Gefüge mit einer feinen Verteilung von TiN nicht realisiert werden kann. Hierfür gibt es zwei mögliche Gründe. Erstens würde auch bei einer idealen Verteilung des TiN zu Sinterbeginn – als dünne Schicht auf den Al₂O₃-Körnern – die hohe Sinteraktivität zu einem raschen Kornwachstum von TiN führen noch bevor Al₂O₃ merklich zu sintern beginnt. Zweitens tritt das TiN in Agglomeraten mit 1 µm bis 3 µm Größe auf, weshalb die ideale Verteilung selbst zu Anfang nicht gegeben ist.

In dieser Arbeit wurde die Mischkeramik Al₂O₃/TiN im Hinblick auf die elektrische Heizbarkeit und die Mikrostrukturierbarkeit untersucht. Für eine Anwendung müssen diese beiden Eigenschaften nicht notwendigerweise miteinander verknüpft sein. Die Grundlage für das hohe Anwendungspotential der Keramik bildet die elektrische Leitfähigkeit. Sie ermöglicht einerseits den Einsatz von Al₂O₃/TiN als Funktionskeramik, indem die Leitfähigkeit zur Heizbarkeit ausgenutzt wird. Andererseits erschließt sie für die Keramik die Funkenerosion als hochpräzises Formgebungs- und Mikrostrukturierungsverfahren. Da mit den Erodierverfahren Metalle und leitfähige Keramiken gleichermaßen gut bearbeitet werden können, eröffnen sich für Keramiken neue, bisher nur Metallen zugängliche, Einsatzgebiete. Die besonderen Vorteile der Keramiken, wie ihre hohe Festigkeit oder die chemische Beständigkeit, machen ihren Einsatz gegenüber Metallen interessant. In der Einleitung wurden der Mikrostrukturwärmetauscher und der Mikrostrukturreaktor als Mikrokomponenten vorgestellt. Die hohe Effizienz dieser Komponenten beruht im wesentlichen auf dem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Nachteilig ist dies jedoch hinsichtlich der Anfälligkeit für Korrosion. Für spezielle Zwecke ist auch die direkte Heizbarkeit von Mikrostrukturreaktoren erwünscht (KNITTER et al., 1998). Die besondere Schwierigkeit bei der Verwendung von Metallen besteht darin, das Heizelement gegenüber der strukturellen Komponente elektrisch zu isolieren. Bei hohen

avisierten Einsatztemperaturen ist ein Einsatz von Keramik als Isoliermaterial unumgänglich. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gestalten eine Konstruktion jedoch recht schwierig. In der vorliegenden Arbeit wurde unter anderem gezeigt, daß die Kombination von elektrisch isolierender und leitender Keramik im mikroskopischen Bereich durch Einstellen unterschiedlicher Leitfähigkeiten, sowie im makroskopischen Bereich durch Beschichtungen oder Fügeprozesse zu verwirklichen ist. Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischkeramik kann daher als geeignetes Material angesehen werden, für verschiedenste Anwendungsfälle als Heizmaterial oder als Mikrokomponente eingesetzt zu werden. Eine Doppelfunktion im Sinne eines mikrostrukturierten Hezelementes kann von der Keramik hingegen nur eingeschränkt erfüllt werden, da die Leitfähigkeit aufgrund des Perkulationsphänomens nicht in beliebig kleinen Volumina definiert ist.

6 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Mischkeramik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ hinsichtlich ihrer Eignung als Heizmaterial und ihrer Mikrostrukturierbarkeit. Ausgehend von Massen mit 8 – 50 Vol.-% TiN wurden Probekörper hergestellt und daran die Dichte, die thermische Ausdehnung, der spezifische elektrische Widerstand und sein spezifischer Temperaturkoeffizient bestimmt. Ferner wurde das Gefüge und der Phasenbestand analysiert. Voraussetzung für die Heizbarkeit der Keramik ist eine elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Diese Voraussetzung erfüllen alle Mischungen mit mindestens 18 Vol.-% TiN. Je nach Zusammensetzung lassen sich spez. el. Widerstände zwischen $50 \mu\Omega\text{cm}$ und ca. $500 \text{m}\Omega\text{cm}$ einstellen. Der Verlauf des spez. el. Widerstandes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist durch die Perkolations-theorie beschreibbar. Hierfür wird eine Potentialfunktion angegeben. Das Leitverhalten der Mischungen ist metallisch. Der spezifische Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beträgt ca. $0,002/\text{K}$.

Der Einsatz von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Massen mit verschiedenen TiN-Gehalten in einem Bauteil führt zu einem Materialgradienten, der die gezielte Einstellung eines Temperaturprofils ermöglicht. Dadurch können Heizelemente mit kalten Kontaktenden hergestellt werden. Die Formgebung wurde durch Trockenpressen realisiert sowie durch das Gießen und Schneiden flexibler, keramischer Folien. Die Kontaktierung an diesen hoch leitenden Enden erfolgt im einfachsten Falle durch Klemmen oder Stecken. Kontaktwiderstände sind hierbei zu vernachlässigen. Die Heizelemente ließen sich bei ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 6 Wochen an Luft betreiben. Im Betrieb wird TiN oberflächlich zu TiO_2 oxidiert. Diese Schicht wirkt nicht passivierend, so daß eine stetige Zunahme des Widerstandes beobachtet wird. Durch Tauchen in einen Schlicker läßt sich auf den Heizelementen eine Schutzschicht aus Al_2O_3 aufbringen. In einer Inertatmosphäre bleiben die elektrischen Daten auch nach einem sechswöchigen Betrieb unverändert.

Die Mikrostrukturierung wurde exemplarisch durch Prägen einer Grabenstruktur in einer Folie demonstriert. Desweiteren wurden Grabenstrukturen auch durch Feinsägen in bereits gesinterten Teilen erzeugt. Die elektrische Leitfähigkeit macht die Keramik auch einer Bearbeitung durch funkenerosive Verfahren zugänglich.

Sowohl Drahterosion als auch Senkerosion wurden zur Mikrostrukturierung erfolgreich eingesetzt. Die feinsten Strukturen haben eine Breite von ca. 30 μm . Der Einfluß der Zusammensetzung der Keramik auf die Oberflächenschicht wurde untersucht. Das Fügen bereits mikrostrukturierter Keramikteile wurde durch Heißpressen realisiert und dadurch Körper mit kreuzweise angeordneten Kanälen erzeugt.

Parallel zum Einsatz kommerzieller Pulver wurde ein Syntheseverfahren zur Herstellung von TiN aus TiCl_4 und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ angewandt. Die Pyrolyse des daraus gewonnenen TiN-Vorläufers wurde thermoanalytisch und schwingungsspektroskopisch untersucht. Mit diesem Verfahren hergestelltes TiN besitzt Korngrößen im Submikrometerbereich und läßt sich im Gegensatz zum eingesetzten kommerziellen Pulver beim Sintern bei einer Temperatur von 1750 °C drucklos verdichten. Mit dem synthetisierten TiN wurden auch $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen hergestellt.

7 Literatur

ALFA Produktinformation (1997), Karlsruhe

BAUER W., RITZHAUPT-KLEISSL H.-J. & HAUBELT J. (1997): Shaping of high aspect ratio ceramics by centrifugal casting – aus MICHEL B. & WINKLER T. (Hrsg.): Proceedings of the International Conference and Exhibition Micro Materials – Berlin, april 16-18, Verlag ddp Goldenbogen, Dresden, S. 1227-1229

BEITZ W. & KÜTTNER K.-H. (Hrsg.) (1981): Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau – 14. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York

BELLOSI A., TAMPIERI A. & YU-ZHEN L. (1990): Oxidation Behaviour of Electroconductive Si_3N_4 -TiN Composites – *Mater.Sci.Eng.* **A127**, 115-122

BELLOSI A. & BABINI G. N. (1992): Sintering and Characteristics of Electroconductive Al_2O_3 -based Composites – 4th *Int.Symp.Ceram.Mater.Compon.Engines*, (Meeting date 1991), 389-396, Hrsg.: Carlsson, R.; Elsevier Verlag, London

BELLOSI A., DE PORTU G. & GUICCIARDI S. (1992): Preparation and Properties of Electroconductive Al_2O_3 -based Composites – *J.Eur.Ceram.Soc.* **10**, 307-315

BERKOWITZ A. E. & WALTER J. L. (1987): Spark erosion – *J.Mater.Res.* **2** [2], 277-288

BETTENHAUSEN R., MILIUS W. & SCHNICK W. (1997): Bis(trimethylsilyl)ammonium Salts Obtained by Reaction of Hexamethyldisilazane with TiCl_4 , ZrCl_4 , or SnCl_4 – *Chem.Eur.J* **3** [8], 1337-1341

BHANSALI A. S., SINCLAIR R. & MORGAN A. E. (1990): A thermodynamic approach for interpreting metallization layer stability and thin-film reactions involving four elements: Application to integrated circuit contact metallurgy – *J.Appl.Phys.* **68** [3], 1043-1049

BIER W., KELLER W., LINDER G., SEIDEL D., SCHUBERT K. & MARTIN H. (1993): Gas to gas heat transfer in micro heat exchangers – *Chem.Eng.Proc.* **32**, 33-43

BROOK R. J. (Hrsg.) (1991): Concise Encyclopedia of advanced ceramic materials – Pergamon Press, Oxford, New York, Frankfurt

CAHN R. W., HAASEN P. & KRAMER E. J. (Hrsg.) (1994): Materials Science and Technology (Vol. 11): Structure and Properties of Ceramics – VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

CARON M., GAGNON G., FORTIN V., CURRIE J. F., OUELLET L., TREMBLAY Y., BIBERGER M. & REYNOLDS R. (1996): Calculation of a Al - Ti - O - N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization – *J.Appl.Phys.* **79** [8], 4468-4470

DE BONDT S., FROYEN L. & DEFROYTTERE A. (1992): Electrical conductivity of composites: a percolation approach – *J.Mater.Sci.* **27**, 1983-1988

DIBITONTO D. D., EUBANK P. T., PATEL M. R. & BARRUFET M. A. (1989): Theoretical models of the electrical machining process. I. A simple cathode erosion model – *J.Appl.Phys.* **66** [9], 4095-4103

FAULK N. (1991): Electrical Discharge Machining – aus SCHNEIDER S. J. (Hrsg.): Engineered Materials Handbook Vol.4: Ceramics and Glasses – ASM International

- GADALLA A. M. & PETROFES N. (1990): Surfaces of Advanced Ceramic Composites Formed by Electrical Discharge Machining – *Mater.Manuf.Proc.* **5** [2], 253-271
- GRÄFEN H. (Hrsg.) (1991): Lexikon der Werkstofftechnik – VDI-Verlag, Düsseldorf
- HOLLEMAN A. F., WIBERG E. & WIBERG N. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie – 100. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, New York
- KATTNER U. R., LIN J.-C. & CHANG Y. A. (1992): Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System – *Metall.Trans.* **23 A** [8], 2081-2090
- KIEFFER R. & BENESOVSKY F. (1963): Hartstoffe – Springer Verlag, Wien
- KLEBER W. (1990): Einführung in die Kristallographie – 17. Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin
- KNITTER R., GÜNTHER E., MACIEJEWSKI U. & ODEMER C. (1994): Herstellung keramischer Mikrostrukturen – *cfi/Ber. DKG* **71** [9], 549-553
- KNITTER R., BAUER W., FECHLER C., WINTER V., RITZHAUPT-KLEISSL H.-J. & HAUBELT J. (1998): Ceramics in Microreaction Technology: Materials and Processing – 2nd International Conference on Microreaction Technology, March 8-12, New Orleans, Louisiana, Proc. 164-168
- KÖRTVÉLYESSY L. (1987): Thermoelement-Praxis – 2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen
- KRISCHNER H. (1990): Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse – 4. Auflage, Verlag Vieweg, Braunschweig
- LANG S. M., FILLMORE C. L. & MAXWELL L. H. (1952): Phase Relationships in the Al_2O_3 - TiO_2 -System – *J.Res.Natl.Bur.Stands.* **48**, 298-312
- LANGE F. (1984): Sinterability of Agglomerated Powders – *J.Am.Ceram.Soc.* **67** [2], 83-89
- LAZARENKO B. R. & LAZARENKO N. I. (1947): Machining by Erosion – *Am.Mach.* **91** [26], 120-121
- LEE Y. H. & KIM H. C. (1995): Three-dimensional electrical percolation behaviour in conductive short-fibre composites – *J.Mater.Sci.* **30**, 3033-3036
- LIDE D. R. (Hrsg.) (1992-1993): CRC Handbook of Chemistry and Physics – 73. Auflage, CRC Verlag, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo
- LYUBIMOV V. D., SHVEIKIN G. P., SHESTAKOVA T. V. & ALYAMOVSKII S. I. (1987): High-temperature reaction of lower oxides of titanium with carbon and nitrogen – *Inorg.Mater.* **14**, 372-376
- MATSUSHITA J., SUZUKI T & SANO A. (1993): High Temperature Strength of TiB_2 Ceramics – *J.Ceram.Soc.Jpn.* **101**, 1047-1050
- MENZ W. & BLEY P. (1993): Mikrosystemtechnik für Ingenieure – VCH Verlag, Weinheim
- MOCELLIN A. & BAYER G. (1985): Chemical and microstructural investigations of high-temperature interactions between AlN and TiO_2 – *J.Mater.Sci.* **20**, 3697-3704
- MURRAY J. L. & WRIEDT H. A. (1987): The O-Ti (Oxygen-Titanium) System – *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8** [2], 148-165

- NARULA C. K. (1992): New Routes to Group IV A Metal-Nitrides – *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **271**, 881-886
- NARULA C. K., CZUBAROW P. & SEYFERTH D. (1995 a): Novel, Convenient, Low Cost Alternative Method for Film Fabrication: Titanium Nitride Thin Films on Alumina Substrates for Automotive Applications from a Molecular Precursor, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$ – *Chem.Vap.Deposition* **1** [2], 51-53
- NARULA C. K., DEMCZYK B. G., CZUBAROW P. C. & SEYFERTH D. (1995 b): Preparation of Silicon Nitride-Titanium Nitride and Titanium-Titanium Nitride Composites from $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$ -Coated Si_3N_4 and Ti Particles – *J.Am.Ceram.Soc.* **78** [5], 1247-1251
- NÖKER F. & BEYER E. (1992): Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik – *Keramische Zeitschrift* **44** [10], 677-681
- ONDRACEK G. (1982): Zur quantitativen Gefüge-Feldeigenschafts-Korrelation mehrphasiger Werkstoffe – *Metall* **36** [5], 523-531
- PERERA D. S. (1990): Phase Relationships in the Ti-Al-O-N System – *Br.Ceram.Trans.* **89**, 57-60
- PERERA D. S., MORICCA S. & LEUNG S. (1992): Study of different sintering techniques for a Ti-Al-O-N spinel composite – *Hot Isostatic Pressing, Proc.Int.Conf., 3rd*, (Meeting date 1991), 439-444, Hrsg.: Koizumi, M.; Elsevier Verlag, London
- PIERSON H. O. (Hrsg.) (1996): Handbook of refractory carbides and nitrides – Noyes Publications, New Jersey, USA
- REIMER L. & PFEFFERKORN G. (1973): Rasterelektronenmikroskopie – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- RITZHAUPT-KLEISSL H. J., BAUER W., GÜNTHER E., LAUBERSHEIMER J. & HAUBEIT J. (1996): Development of ceramic microstructures – *Microsystem Technologies* **2**, 130-134, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- ROTHER M. (1994): Rechnerische und experimentelle Ermittlung der Konstitution von keramischen Vielstoffsystemen – Dissertation an der Universität Karlsruhe (TH)
- SCHAUMBURG H. (Hrsg.) (1994): Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik: Keramik – Teubner Verlag, Stuttgart
- SCHMIDT P. F. (Hrsg.) (1994): Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse – expert-Verlag, Renningen-Malmsheim
- SCHNEIDER S. J. (Hrsg.) (1991): Engineered Materials Handbook Vol.4: Ceramics and Glasses – ASM International
- SCHULZ B. (1974): Die Abhängigkeit der Feldeigenschaften zweiphasiger Werkstoffe von ihrem Gefügebau / Theoretische Überlegungen und experimentelle Prüfung am Beispiel der Wärmeleitfähigkeit von Cermets – Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
- SHIH W.-H., BOODEY J. B., FRAZIER W. E. & WANG S.-W. (1995): Thermodynamic Stability of Titanium-Aluminum Alloys in Air – *Ceram.Eng.Sci.Proc.* **16** [4], 173-180
- SMYKATZ-KLOSS W. (1974): Differential Thermal Analysis – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

- SPECINFO, Datenbank für Spektraldaten, Chemical Concepts GmbH, Weinheim, Germany
- STAUFFER D. & AHARONY A. (1995): Perkolationsstheorie: Eine Einführung – VCH-Verlag, Weinheim
- TIKHOMIROVA E. N., KOVALEV I. F., VORONKOV M. G. & LUKEVICS E. (1969): Integral intensities of vibrational bands in infrared absorption spectra of tetramethylsilane and methylchlorosilanes – *Opt.Spektrosk.* **27** [4], 615-619
- TOTH L. E. (1971): Transition Metal Carbides and Nitrides – Academic Press, New York
- TOULOUKIAN Y. S. (Hrsg.): Thermophysical Properties of Matter, IFI/Plenum Verlag
a) Vol. 2, Thermal Conductivity – nonmetallic solids (1970)
b) Vol. 13, Thermal Expansion – nonmetallic solids (1977)
- VAN DER PAUW L. J. (1958): A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape – *Philips Res.Repts.* **13** [1], 1-9
- WANG C. C., AKBAR S. A., CHEN W. & PATTON V. D. (1995): Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides – *J.Mater.Sci.* **30**, 1627-1641
- WEFERS K. & MISRA C. (1987): Oxides and Hydroxides of Aluminum – *Alcoa Technical Paper No. 19, Revised*
- WEIDLEIN J., MÜLLER U. & DEHNICKE K. (1988): Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung – Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- WINTER V. & KNITTER R. (1997 a): Al₂O₃/TiN as a Material for Microheaters – aus MICHEL B. & WINKLER T. (Hrsg.): Proceedings of the International Conference and Exhibition Micro Materials – Berlin, april 16-18, Verlag ddp Goldenbogen, Dresden, S. 1015-1017
- WINTER V. & KNITTER R. (1997 b): Heizbares keramisches Element – Gebrauchsmuster Nr. 29623184.3 am Deutschen Patentamt
- WRIEDT H. A. (1985): The Al-O (Aluminum-Oxygen) System – *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6** [6], 548-553
- WRIEDT H. A. (1986): The Al-N (Aluminum-Nitrogen) System – *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7** [4], 329-333
- WRIEDT H. A. & MURRAY J. L. (1987): The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System – *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8** [4], 378-388
- ZALLEN R. (1983): The Physics of Amorphous Solids – Verlag John Wiley & Sons, New York

8 Anhang

Die Kopplung von Thermoanalyse und IR-Spektroskopie ermöglicht es, die IR-aktiven Zersetzungsgase der Pyrolyse temperaturabhängig zu bestimmen und damit den Zersetzungsstufen zuzuordnen. Die Schar der alle 30 s aufgenommenen IR-Spektren wird dreidimensional dargestellt (s. Abbildung A1). In gewohnter Weise sind die Absorption nach oben und die Wellenzahlen nach rechts aufgetragen. Die einzelnen IR-Spektren sind in zeitlicher Abfolge hintereinander gelegt worden. Mit Kenntnis der Aufheizrate kann jedem Spektrum eine Temperatur zugeordnet werden. Für R1 und R2 gilt gleichermaßen, daß nur in einem schmalen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 200 °C Banden mit starken Intensitäten auftreten. Sie liegen im Fingerprintbereich mit Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm^{-1} . Weitere Banden liegen im Bereich zwischen 2880 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} . Bei diesen Wellenzahlen werden über einen weiten Temperaturbereich Banden mit sehr viel geringerer Intensität beobachtet.

Alle Absorptionsbanden können jeweils einer der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HCl oder CH_2Cl_2 zugeordnet werden. Die charakteristischen Banden dieser Verbindungen sind in Tabelle A-1 zusammengestellt. Die Einzelspektren von R1 zu den Freisetzungsmaxima bei 90 °C, 121 °C, 332 °C und 590 °C sind in den Abbildungen A-2, A-3, A-4 und A-5 dargestellt. Sie belegen die Freisetzung von

Tabelle A-1: Aufstellung der in der Literatur angegebenen Wellenzahlen für die identifizierten Zersetzungsprodukte bei der Pyrolyse von R1 und R2.

Wellenzahlen [cm^{-1}]		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ¹⁾	HCl ²⁾	CH_2Cl_2 ³⁾
486		
637		
700		
764		746
855		
1252		
1263		1258
1273		1277
1414		
2913	2886	
2973		
2977		
2981		3001

Quellen: ¹⁾ TIKHOMIROVA et al. (1969), ²⁾ WEIDLEIN et al. (1988), ³⁾ SPECINFO

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HCl und CH_2Cl_2 in der ersten Zersetzungsstufe (s. Kapitel 4-4). In der zweiten und dritten Stufe wird nur HCl freigesetzt. Die starken Schwankungen der Basislinie bei Wellenzahlen oberhalb von 3600 cm^{-1} und um 1600 cm^{-1} werden durch freies Wasser im Strahlengang des Spektrometers verursacht. Die breite Bande zwischen 3100 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} ist auf die allmähliche Vereisung des Detektorfensters zurückzuführen (WEIDLEIN et al., 1988).

In der ersten Zersetzungsstufe von R2 werden zwei Zersetzungsmaxima bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und $105\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht die Freisetzung von CH_2Cl_2 ihr Maximum (s. Abbildung A-6). Charakteristisch sind die Banden bei 1276 cm^{-1} und bei 747 cm^{-1} . Die stärkste Bande des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei 852 cm^{-1} ist deutlich schwächer. Bereits bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ überwiegt jedoch die Freisetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gegenüber der von CH_2Cl_2 . Signifikant ist bei dieser Temperatur das erste Maximum für HCl (s. Abbildung A-7). Der zweite starke Masseverlust (vgl. Abbildung 4-32) ist mit der Freisetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei $172\text{ }^\circ\text{C}$ verbunden (s. Abbildung A-8). Auch in der letzten Stufe wird ausschließlich HCl freigesetzt (s. Abbildung A-9).

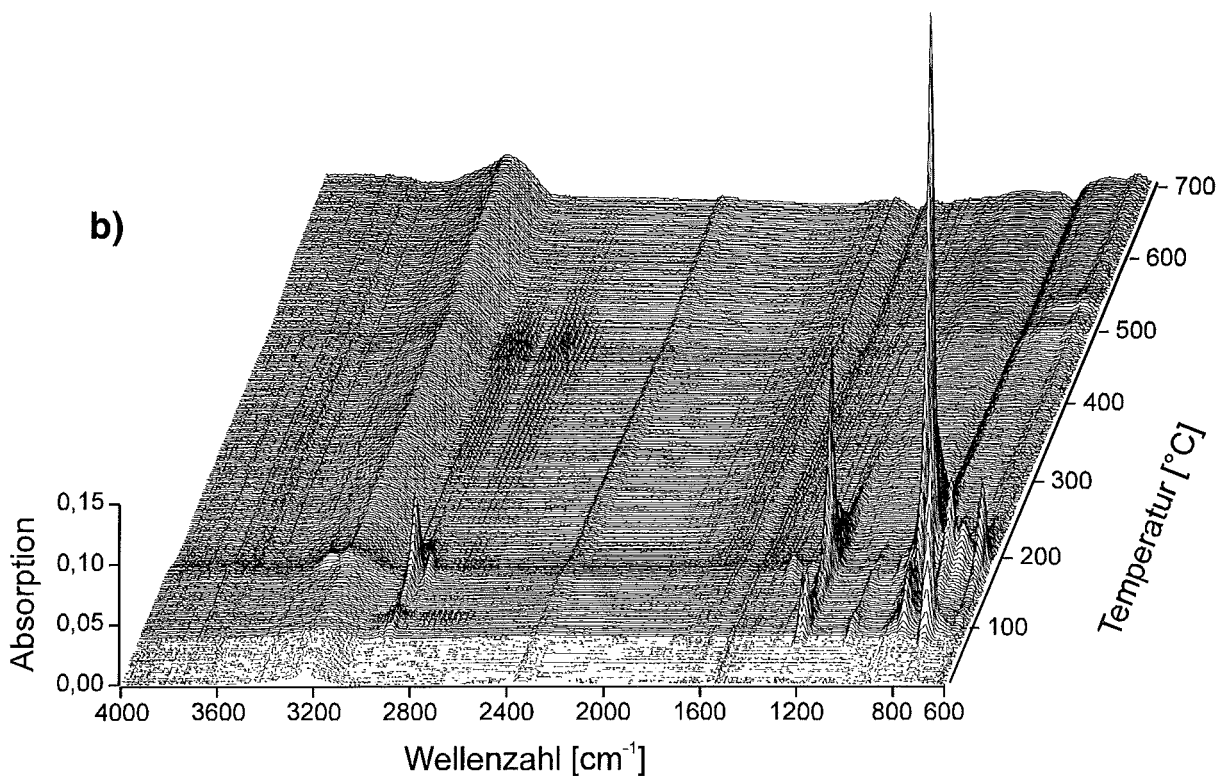
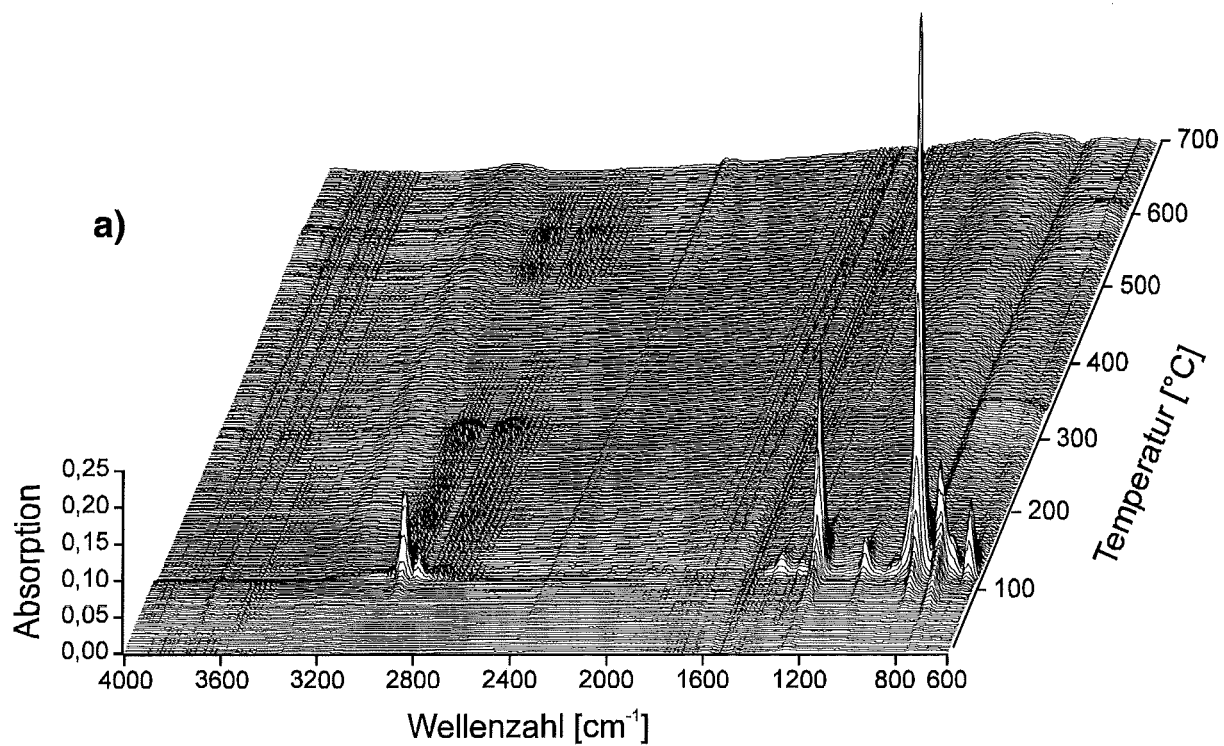


Abbildung A-1: Temperaturabhängige Darstellung der Schwingungsspektren der Zersetzungsprodukte bei der Pyrolyse von R1 (a) und R2 (b).

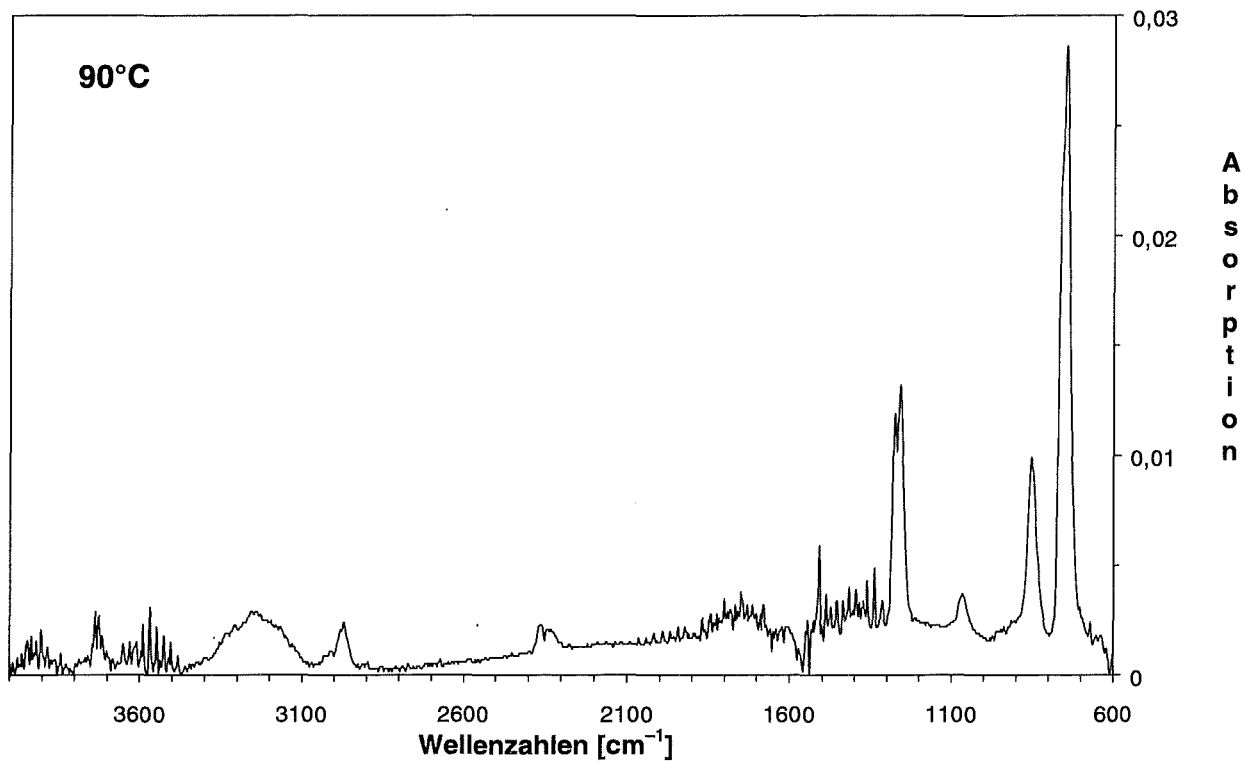


Abbildung A-2: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R1 bei 90 °C. Es wird CH₂Cl₂ freigesetzt.

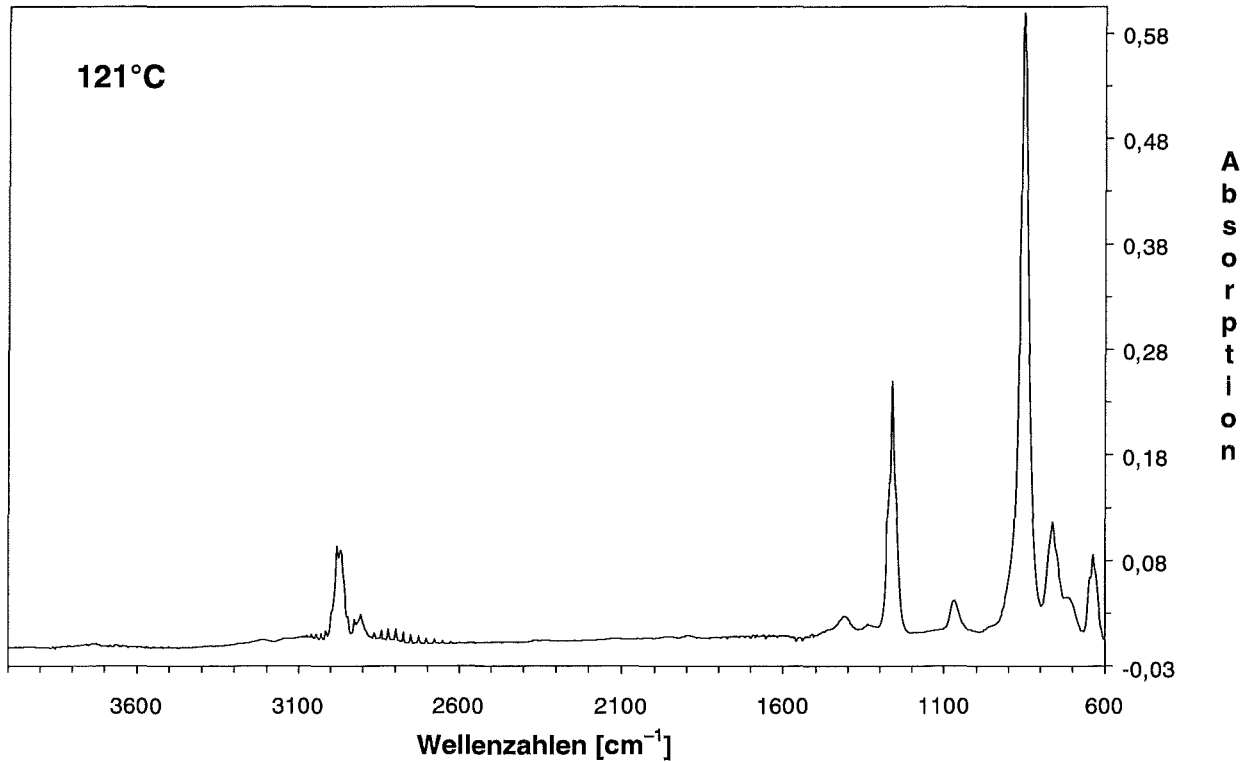


Abbildung A-3: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R1 bei 121 °C. Es wird (CH₃)₃SiCl und HCl freigesetzt.

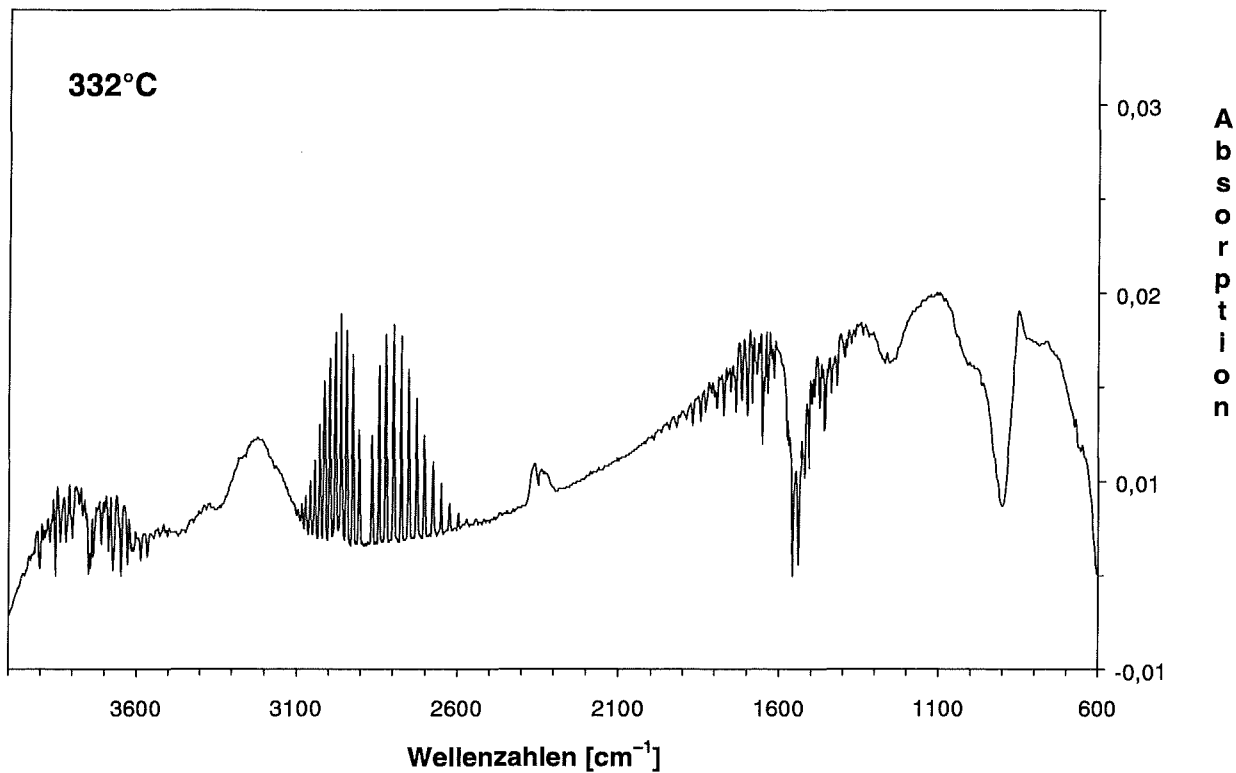


Abbildung A-4: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R1 bei 332 °C. Es läßt sich ausschließlich HCl nachweisen.

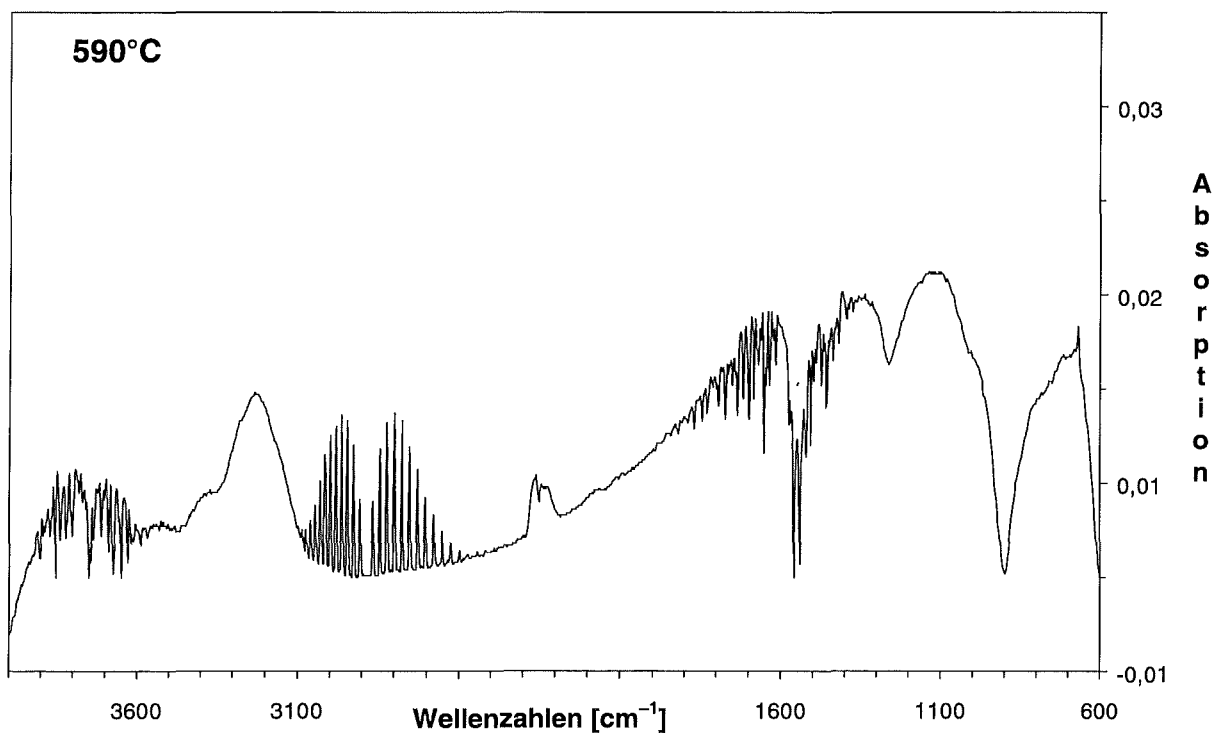


Abbildung A-5: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R1 bei 590 °C. Es wird nur HCl freigesetzt.

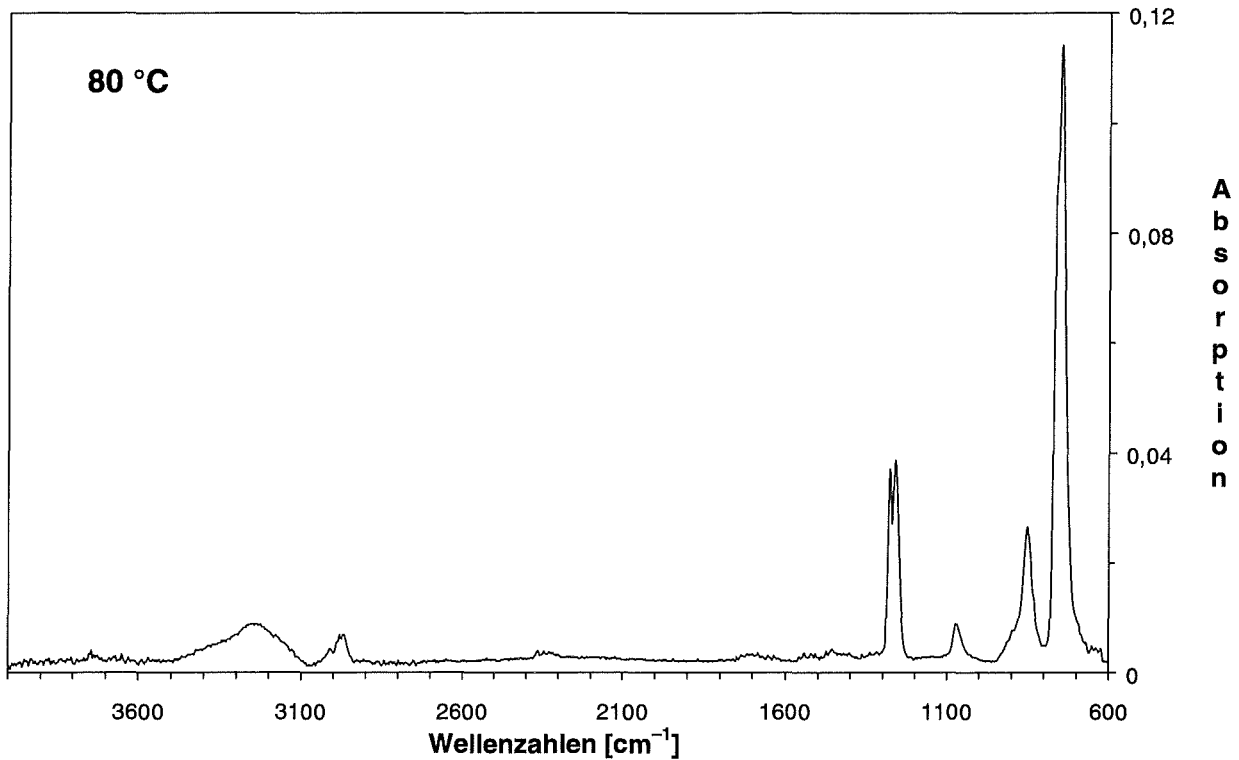


Abbildung A-6: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R2 bei 80 °C. Nachweisbar sind CH₂Cl₂ und (CH₃)₃SiCl.

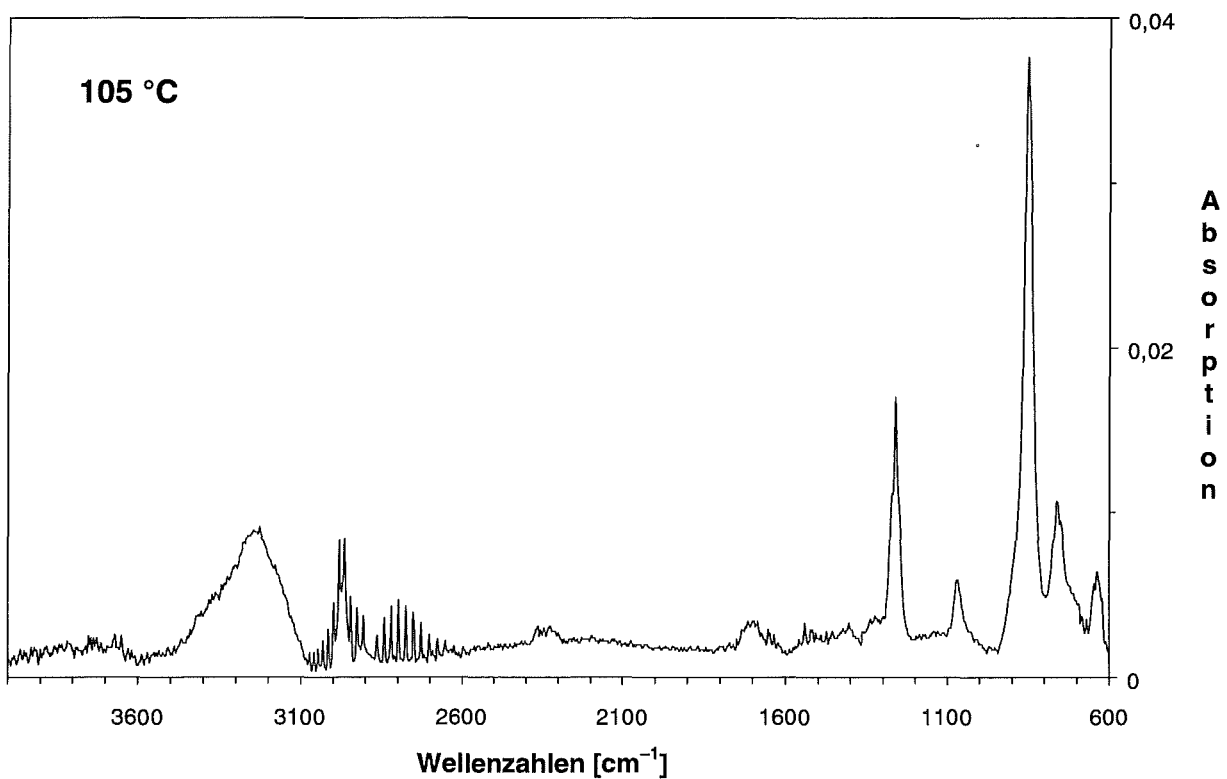


Abbildung A-7: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R2 bei 105 °C. Es werden hauptsächlich HCl und (CH₃)₃SiCl freigesetzt.

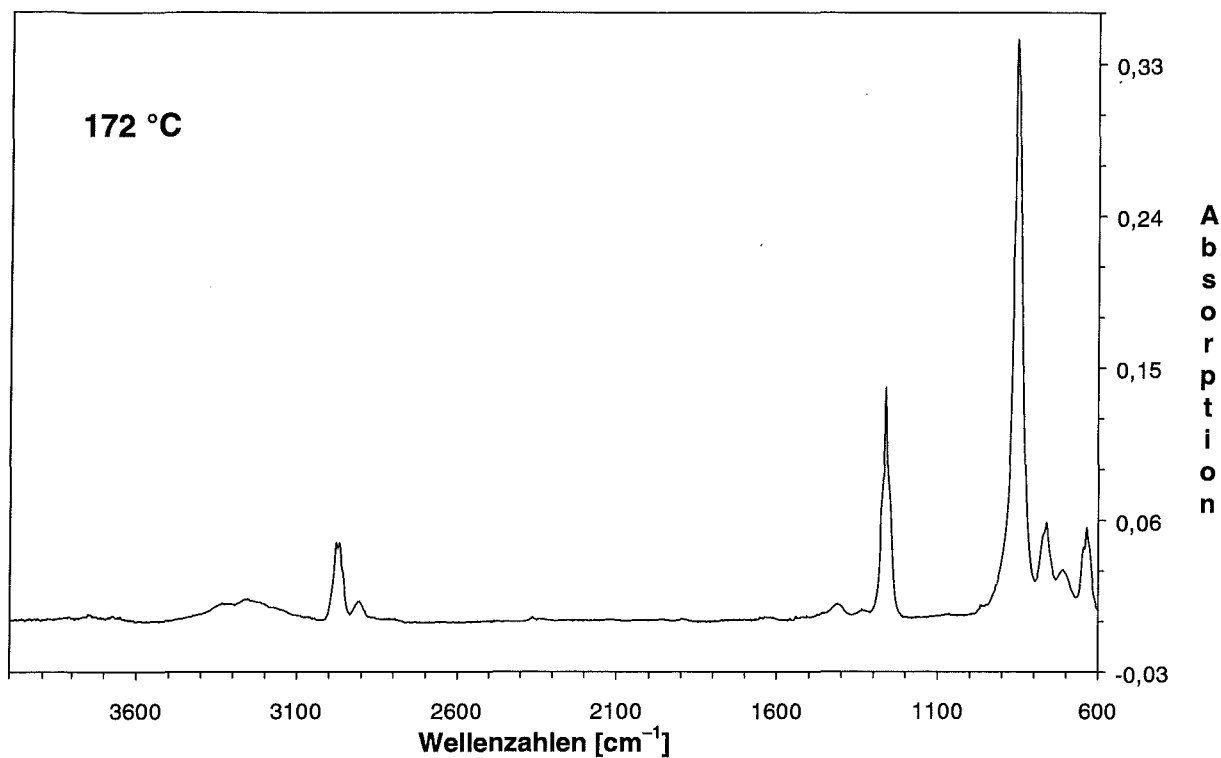


Abbildung A-8: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R2 bei 172 °C. Alle Banden lassen sich dem (CH₃)₃SiCl zuordnen.

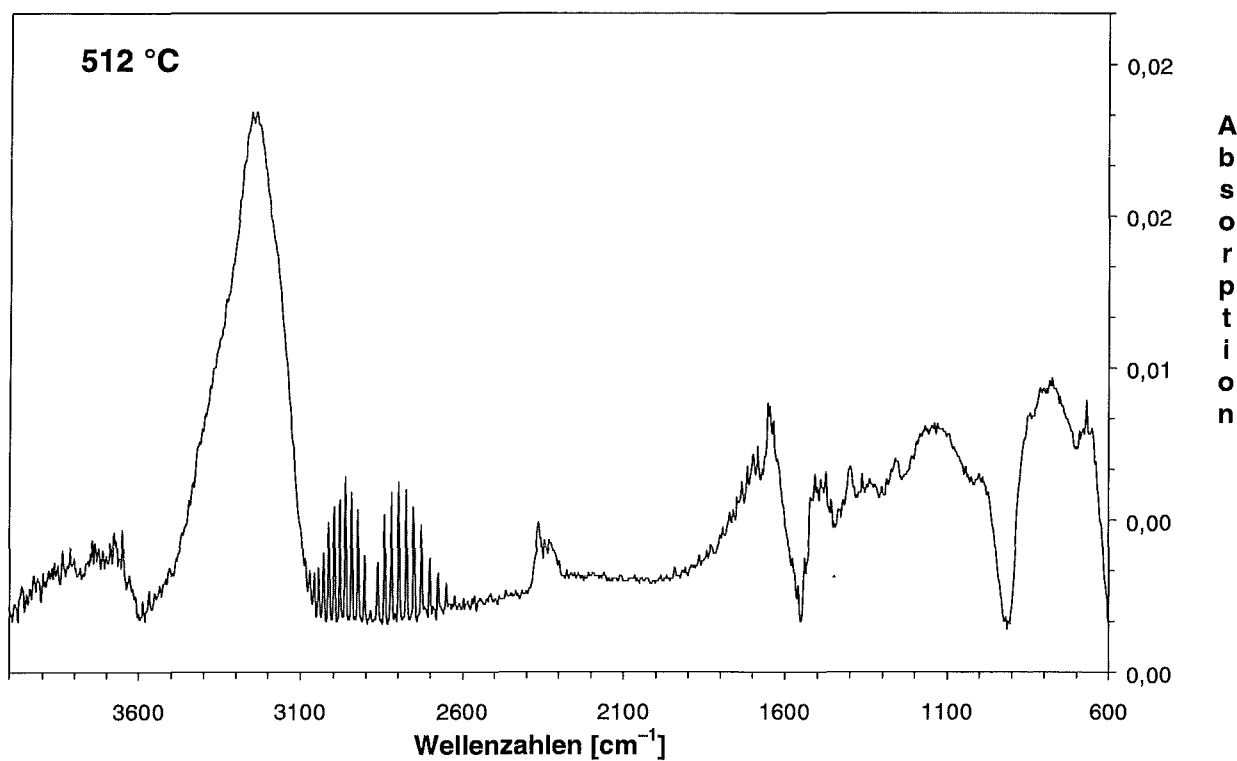


Abbildung A-9: Schwingungsspektrum der Zersetzungsprodukte von R2 bei 512 °C. Alleiniges Zersetzungsprodukt ist HCl.