

KfK 4063  
Februar 1986

# **Gefüge, Korngrenzen und Eigenschaften gesinterter und isostatisch heißgepreßter SiC-Werkstoffe**

R. Hamminger  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4063

GEFÜGE, KORNGRENZEN UND EIGENSCHAFTEN GESINTERTER UND  
ISOSTATISCH HEIßGEPREßTER SiC-WERKSTOFFE\*

Rainer Hamminger

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Kurzfassung

### GEFÜGE, KORNGRENZEN UND EIGENSCHAFTEN GESINTERTER UND ISO-STATISCH HEIßGEPREßTER SiC-WERKSTOFFE

Hamming, Rainer

Durch den Einsatz mikroanalytischer und mikrochemischer Untersuchungsverfahren wurde eine umfassende Gefügecharakterisierung drucklos gesinterter und heißisostatisch gepreßter SiC-Werkstoffe erarbeitet. Neben der analytischen Erfassung von Gefügeinhomogenitäten und auftretenden Fremdphasen wurden Korngrenzenanalysen mittels hochauflösender Auger-Elektronenspektroskopie durchgeführt. In den Gefügen gesinterter Qualitäten liegen sowohl Einschlüsse der Sinterhilfsmittel als auch Agglomerate der Verunreinigungselemente vor. Einschlüsse hoher Konzentration der Sinteradditive zeugen von unzureichender Aufbereitung der Ausgangsmischungen und nur partieller Wirkung beim Sinterprozeß. Charakteristische Unterscheidungsmerkmale zwischen den einzelnen Materialtypen treten vor allem im Bereich der Korngrenzen auf. Erstmals konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß (Al,C)-dotierte Materialien in den Korngrenzen Al-reiche Segregationsfilme ausbilden. Nach Sputterversuchen an kontaminationsfreien Oberflächen beträgt deren Dicke  $< 1$  nm. (B,C)-dotierte Materialien zeichnen sich dagegen durch hochreine Korngrenzen ohne jede Belegung durch Dotierungs- oder Verunreinigungselemente aus. Die nachgewiesenen Inhomogenitäten und unterschiedlichen Korngrenzenzustände beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften, was in einigen Fällen qualitativ nachgewiesen wurde. Die reinen Korngrenzen (B,C)-dotierter Werkstoffe wirken sich vorteilhaft auf die Kriechbeständigkeit aus, während die Segregationsfilme (Al,C)-dotierter Qualitäten eine Tendenz zur Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit hervorrufen. Der mikrochemische Zustand der Korngrenzen bewirkt ferner unterschiedliches Bruchverhalten und beeinflußt darüberhinaus die Zeitstandfestigkeit der untersuchten Werkstoffe. In heißisostatisch verdichtetem SiC auftretende O-reiche Korngrenzenfilme sind für dessen ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Festigkeit verantwortlich.

## Abstract

### MICROSTRUCTURE, GRAIN BOUNDARIES AND PROPERTIES OF SINTERED AND ISOSTATICALLY HOT PRESSED SiC-MATERIALS

Hamming, Rainer

A comprehensive microstructural characterization of pressureless sintered and isostatically hot pressed SiC-materials has been elaborated by means of microchemical and microanalytical methods. In addition to the analytical assessment of microheterogeneities and occurrences of foreign phases, grain boundary analyses were conducted by means of high resolution Auger electron spectroscopy. The materials studied contain both inclusions of the sintering additives and agglomerates of the impurity elements. Inclusions of high concentrations of sintering additives are indicative for insufficient preparation of the basic mixtures and only a partial effect during the sintering process. Characteristic distinctions between the different types of materials occur mainly in the region of grain boundaries. For the first time, it has been proved unequivocally that (Al,C)-doped materials produce Al-rich segregation films at the grain boundaries. After sputtering experiments on surfaces free of contamination, their thickness is  $< 1$  nm. (B,C)-doped materials, however, are characterized by grain boundaries of high purity without any layers of doping or impurity elements. The inhomogeneities and the different grain boundary conditions detected have significant influences on the properties which was shown qualitatively in some cases. The pure grain boundaries of (B,C)-doped materials have a positive impact on creep resistance, while the segregation films of (Al,C)-doped qualities result in a tendency of increasing creep rates. The microchemical state of the grain boundaries also causes differences in fracture behaviour and, moreover, affects the creep-rupture strengths of the materials investigated. Grain boundary films rich in O, which occur in isostatically hot pressed SiC, are responsible for the pronounced time dependancy of strength of this material.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	5
3. Literaturübersicht	6
4. Siliziumkarbid	9
4.1. Struktur und Polytypismus	9
4.2. Gewinnung der Ausgangsstoffe	14
4.3. Drucklos gesintertes SiC	17
4.3.1. Sintervoraussetzungen	19
4.3.2. Sinteradditive	20
4.3.3. Sintermechanismen	21
4.4. Heißisostatisch gepreßtes SiC	23
5. Charakterisierung der Versuchsmaterialien	25
5.1. Klassifizierung	25
5.2. Chemische Analysen	27
5.3. Physikalische Analysen	29
5.4. Keramographische Analysen	34
5.5. Fraktographische Analysen	42
6. Mikroanalytische Untersuchungen	43
6.1. Kriterien zur Verfahrensauswahl	44
6.2. Transmissionselektronenmikroskopie	47
6.3. Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse	52
6.4. $\alpha$ -Mikroautoradiographie	57
6.4.1. Homogenität der Borverteilung	58
6.4.2. Mittlere Borkonzentration	60
6.4.3. Örtliche Borkonzentration	62
6.5. Auger-Elektronenspektroskopie	63
6.5.1. Grundlagen	64
6.5.2. Analysatoren	65
6.5.3. Einflußfaktoren	66
6.5.4. Voruntersuchungen	67
6.5.5. Gefügeinhomogenität	69

	Seite
6.6. Hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie	73
6.6.1. Lateralauflösung	73
6.6.2. UHV-Brucherzeugung	74
6.6.3. C <sub>frei</sub> -Mikroheterogenität	74
6.6.3.1. (Al,C)-dotiertes SSiC	76
6.6.3.2. (B,C)-dotiertes SSiC	76
6.6.3.3. HIPSiC	81
6.6.4. Korngrenzenzustand	82
6.6.4.1. (Al,C)-dotiertes SSiC	84
6.6.4.2. (B,C)-dotiertes SSiC	89
6.6.4.3. HIPSiC	91
7. Hochtemperatureigenschaften	95
7.1. Kriechverhalten	95
7.2. Zeitabhängiges Festigkeitsverhalten	99
7.3. Oxidationsverhalten	106
8. Diskussion der Ergebnisse	111
8.1. Nachweismethodik	111
8.2. Gefügeinhomogenität und C <sub>frei</sub> -Mikroheterogenität	112
8.3. Korngrenzenzustand	114
8.4. Sintermechanismus	114
8.5. Hochtemperatureigenschaften	115
8.6. Herstellungstechnologie	117
8.7. Polytypismus	118
9. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen	119
10. Schrifttum	122



## 1. Einleitung

Für den technischen Einsatz hochbelasteter Maschinenelemente stellt die genaue Kenntnis der Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit realer Gefügeparameter ein maßgebendes Anwendbarkeitskriterium dar. Eine vielseitige Materialcharakterisierung ist daher bewährter und unverzichtbarer Bestandteil werkstoffwissenschaftlicher Disziplinen.

Wachsende Bedeutung, namentlich bei der Entwicklung neuer Hochleistungswerkstoffe, kommt heute Charakterisierungsmaßnahmen zur qualitativen und quantitativen analytischen Beschreibung immer kleinerer Gefügebestandteile zu. Dieser Umstand rührt vom Bestreben her, das Werkstoffverhalten unter anderem gezielt vom Gefügebau abzuleiten und bestimmte Eigenschaften mit mikrostrukturellen Parametern zu korrelieren. Voraussetzung hierzu ist eine differenzierte und zugleich umfassende, möglichst lückenlose Analyse festkörperchemischer und -physikalischer Details. Mit geeigneten Methoden durchgeführte Mikrobereichsuntersuchungen können so wesentlich zum Verständnis der Werkstoffeigenschaften beitragen und Möglichkeiten für deren gezielte, wissenschaftlich begründete Beeinflussung eröffnen.

Mikroanalytischen Gesichtspunkten Rechnung tragend, stellt der Versuch einer Optimierung hochtemperaturbeständiger Konstruktionsmaterialien zur Verbesserung der thermischen Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen eine besonders reizvolle Herausforderung an die Werkstofftechnik unserer Tage dar. Eine Bewertung der vorliegenden Materialqualitäten zeigt, daß die in diesem Bereich bisher ausschließlich eingesetzten metallischen Werkstoffe oftmals nicht über ausreichende Hochtemperaturfestigkeiten verfügen und zudem für viele Einsatzgebiete keine befriedigende Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit besitzen. Auch läßt die unter realen Betriebsbedingungen auf mangelnde thermische Stabilität zurückzuführende, bei Temperaturen zwischen 1000

und  $1100^{\circ}\text{C}$  erreichte Leistungsgrenze metallischer Werkstoffe derzeit keine weitere Steigerung erwarten. Keramische "Ersatzwerkstoffe", insbesondere hochreine Oxid- und Sonderkeramiken, haben deshalb in jüngster Zeit nicht zuletzt aufgrund ihrer gesicherten Rohstoffsituation zunehmend an technologischer Bedeutung gewonnen.

Lag das bisherige Interesse an keramischen Werkstoffen hauptsächlich in den elektrischen und optischen Eigenschaften, der chemischen Resistenz gegenüber aggressiven Medien sowie einer sprichwörtlichen Verschleißbeständigkeit begründet, so sind die neueren Bestrebungen auf den Einsatz dieser Materialien für thermisch und mechanisch hochbeanspruchte Bauteile gerichtet. Aufgrund der breiten Palette und ungewöhnlichen Kombination günstiger Eigenschaften der Keramiken lassen erste, vielversprechende Teilerfolge im Apparate-, Maschinen- und Fahrzeugbau für die nahe Zukunft ein hervorragendes Einsatzpotential nicht nur als Hochtemperaturwerkstoff erwarten. Insbesondere sind technisch früher nicht für möglich gehaltene Anwendungen in mobilen und stationären Gasturbinen, in Hubkolbentriebwerken und Wärmetauschern, als Schneidwerkstoffe oder als Gleitringe für Pumpen und Rohranlagen in greifbare Nähe gerückt oder bereits verwirklicht worden. Die keramischen Materialien eigene Sprödigkeit, die statistische Verteilung der Festigkeit und deren Zeitabhängigkeit verursachen in dieser Hinsicht besondere Probleme. Gleichzeitig ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten bezüglich der Herstellbarkeit mit reproduzierbaren Eigenschaften. Die Zugrundelegung materialspezifischer, auf die werkstoffseitigen Besonderheiten eingehender Festigkeitsdaten ist daher für die sichere Auslegung von Maschinenelementen unumgänglich. Die Sprödigkeit, die keinen Abbau auftretender Spitzenspannungen durch plastische Verformung zuläßt, muß durch eine dieser Negativeigenschaft angemessene keramikgerechte Konstruktion berücksichtigt werden. Dabei soll die Keramikmaschine in Umkehrung der heute üblichen Vorgehensweise, der zu einer

vorliegenden Konstruktion passenden Materialauswahl, den speziellen Anforderungen keramischer Werkstoffe genügend ausgelegt werden. Die niedrige Dichte der Keramiken, die zum Teil weniger als ein Drittel des Wertes metallischer Superlegierungen beträgt, ermöglicht dabei erhebliche Gewichtseinsparungen und liefert vor allem in Anwendung rotierender oder oszillierender Bauelemente zusätzliche Vorteile.

Unter den nichtoxidischen Keramiken stellen Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) und Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) die attraktivsten und aussichtsreichsten Hochtemperaturwerkstoffe dar. Insbesondere sind hohe erzielbare Festigkeiten in Verbindung mit guter Oxidations-, Korrosions- und Temperaturwechselbeständigkeit hervorzuheben. Daneben liegt der besondere Anreiz der  $\text{SiC}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken in der möglich erscheinenden Realisierung höchster Bauteiltemperaturen begründet. Unter ökonomischen Aspekten ist die gegebene Verfügbarkeit preiswerter Ausgangsstoffe verschiedener Qualitätsstufen zu betonen.

Die bisherige Entwicklung hochwertiger  $\text{SiC}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe führte zu einer Reihe untereinander konkurrierender Herstellungsarten bzw. Materialtypen, deren angestrebte Optimierung weltweit in laufenden Forschungs- und Entwicklungsprogrammen vorangetrieben wird. Die wichtigsten Werkstoffvarianten, reaktionsgebundenes  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , heißgepreßtes  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , gesintertes  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , heißisostatisch gepreßtes  $\text{SiC}$  und nachgesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , zeichnen sich aus ingenieurtechnischer Sicht in erster Linie durch ihr unterschiedliches Festigkeitsverhalten bei Raumtemperatur einerseits und bei hohen Temperaturen ( $900^\circ\text{C} < T < 1600^\circ\text{C}$ ) andererseits aus. Befriedigende mechanische Eigenschaften bis zu den höchsten Einsatztemperaturen konnten in oxidierender Atmosphäre bisher hauptsächlich mit  $\text{SiC}$ -Werkstoffen erreicht werden. Gesintertem  $\text{SiC}$  ( $\text{SSiC}$ ) und heißisostatisch gepreßtem  $\text{SiC}$  ( $\text{HIPSiC}$ ) wird dabei in vielerlei Hinsicht eine gewisse Favoritenrolle

zugesprochen. Unter Aspekten der Werkstoffoptimierung sind hier vor allem die günstige Herstellbarkeit und die Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften des SSiC sowie die hohe erzielbare Dichte und Reinheit des HIPSiC anzuführen.

Dennoch sind bestimmte Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit der SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe, noch nicht ausreichend. Als Ursachen sind bislang unbekannt oder unbeachtete Gefügeparameter sowie deren Abhängigkeit von der Herstellungstechnologie und Prozeßführung anzusehen. Insbesondere haben bei der Produktion der SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe die verwendeten Sinterhilfsmittel, die im Prozeß auftretenden Verunreinigungen und die Charakteristika und Reinheit der Ausgangspulver konsequenten Einfluß auf die sich ausbildende Gefügemorphologie. Zudem herrschen unklare Vorstellungen über die ablaufenden Mechanismen und vorhandenen Einflußgrößen. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe werden andererseits ganz entscheidend durch den Grad der Homogenität ihre Gefügebau bestimmt. Dem Zustand der Korngrenzen kommt in dieser Hinsicht besondere Bedeutung zu. Im Vergleich zu den Metallen werden die Festigkeitseigenschaften keramischer Werkstoffe häufig in weitaus stärkerem Maße durch den Zustand innerer Grenzflächen geprägt. Ein duktiler Spannungsabbau ist aufgrund fehlender Gleitsysteme und daher nicht gegebener Versetzungsbeweglichkeit unmöglich. Die angeführten, für keramische Werkstoffe allgemeingültigen Aussagen wirken sich in besonderem Maße bei Nichtoxidkeramiken aus, da diese ihre mechanische Stabilität bis zu viel höheren Temperaturen beibehalten als oxidkeramische Produkte. Als Optimierungsziele der Herstellungsprozesse von SSiC- und HIPSiC-Werkstoffen sind daher reine Korngrenzen, gleichmäßige Verteilungen eventueller Sinterhilfsmittel und möglichst niedrige Verunreinigungsgehalte anzustreben. Der Mikrobereichsanalyse von SSiC- und HIPSiC-Werkstoffen ist in diesem Zusammenhang prioritäre Bedeutung hinsichtlich notwendig werdender Charakterisierungsmaßnahmen beizumessen. Mikroanalytische Untersuchungsmethoden nehmen insofern eine Schlüssel-

position im Ansatz weiterer Optimierungsschritte ein und fördern darüberhinaus das Verständnis von Mikrostruktur und Eigenschaften.

## 2. Problemstellung

Zur Weiterführung und zur Optimierung der Eigenschaften einphasiger SiC-Werkstoffe muß ein grundlegendes Verständnis der vorliegenden Mikrostrukturen erarbeitet werden. Dazu ist neben der Beantwortung offener Fragen der Prozeßführung die präzise analytische Beschreibung sowohl der Matrixbestandteile als auch der Korngrenzenbereiche erforderlich. SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe bereiten hinsichtlich der angestrebten, differenzierten Mikrobereichscharakterisierung erhebliche Schwierigkeiten: Kleine Korngrößen und in geringer Konzentration auftretende Elemente niedriger Ordnungszahl machen den Einsatz hochempfindlicher, sich in ihrer Aussagekraft teilweise ergänzender Nachweismethoden notwendig. Problematisch ist insbesondere auch die analytische Erfassung der Korngrenzenbereiche. Da sich die räumliche Ausdehnung der Korngrenzen auf nur wenige Atomabstände erstreckt, können Untersuchungsverfahren die auf der Messung von Volumeneffekten beruhen, zur Analyse der Korngrenzenbereiche nicht eingesetzt werden. Die mikrochemische Untersuchung der Korngrenzenbereiche gestaltet sich daher extrem schwierig.

Als zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit soll unter diesen Gesichtspunkten eine detaillierte Charakterisierung verschiedener SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe vorgenommen werden, sowohl was die chemische Zusammensetzung, die physikalischen Kenngrößen, die Homogenität, auftretende Fremdphasen und Ausscheidungen betrifft, als auch im Hinblick auf Zustand und mikrochemische Beschaffenheit der Korngrenzenbereiche. Neben chemischen, physikalischen, keramographischen und fraktographischen Untersuchungsmethoden sollen dabei verschiedene mikroanalytische Verfahren eingesetzt werden, deren Aussagekraft aufgrund ihres Auflösungsvermögen, ihrer Empfindlichkeit und Nachweisgrenze bewertet werden soll.

Darüberhinaus soll versucht werden, auf wichtige Hochtemperatureigenschaften der getesteten Materialien Bezug zu nehmen und erste Ergebnisse einer Gefüge-Eigenschaftskorrelation zu liefern. Lebensdaueruntersuchungen und Messungen zur Kriech- und Oxidationsbeständigkeit dienen dem Ziel, das Potential der verschiedenen Werkstoffe und Werkstofftypen für den Hochtemperatureinsatz zu bestimmen.

Unter Aspekten der Herstellungstechnologie sollen Hinweise zur angestrebten Werkstoffoptimierung gegeben werden. Gleichzeitig soll der internationale Entwicklungsstand einphasiger SiC-Werkstoffe dargelegt werden.

Weiter soll eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Mikrobereichsverfahren erfolgen.

Eine ausführliche Grundlagendiskussion führt in die vorliegende Arbeit ein.

### 3. Literaturübersicht

Aus der Fachliteratur gehen nur wenige Angaben über mikroanalytische Gefügeuntersuchungen an dichten, einphasigen SiC-Werkstoffen hervor /1-8/. Diese sollen im folgenden inhaltlich vorgestellt und unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten bewertet werden.

Einen Überblick über die bisher veröffentlichten Mikrobereichscharakterisierungen gibt Tab. 1. Die untersuchten Materialtypen, die eingesetzten Nachweisverfahren und erhaltenen Ergebnisse sind ersichtlich. Im Vordergrund stehen Untersuchungen zur Verteilung der Additive und der vorliegenden Korngrenzenzustände. Die gegebenen Aussagen sind nicht frei von Widersprüchen und wurden von den Autoren teilweise unter Vorbehalt getroffen. Hinweise über die mikroanalytische Untersuchung von HIPSiC-Werkstoffen gehen aus der Literatur aufgrund dessen junger Entwicklungsgeschichte nicht hervor.

Systematische Untersuchungen wurden von Ogbuji /3/, Bourdillon u.M. /5/, Tajima und Kingery /6/ und Davis u.M. /8/ durchgeführt, wobei der zuletzt genannte Autor mehrfach Bezug auf vorveröffentlichte Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nimmt /9-11/. Ogbuji konnte bei seinen hochauflösenden Studien an (B,C)-dotiertem SSiC keine Korngrenzephase nachweisen, schließt die Existenz einer solchen aber dennoch nicht vollständig aus. Bourdillon u.M. führten den Nachweis B- und C-reicher Gefügeeinschlüsse in heißgepreßten Materialien und fordern zur Fortführung ihrer eigenen Untersuchungen im Korngrenzenbereich örtlich höher auflösende Verfahren. Tajima und Kingery wiesen in (Al,C)-dotiertem SSiC eine heterogene Korngrenzensegregation nach, äußern gleichzeitig jedoch Bedenken im Hinblick auf die dabei überschrittene Leistungsgrenze der eingesetzten Methode. Davis u.M. beschäftigen sich ausführlich mit der Untersuchung B- bzw. C-reicher Ausscheidungen in (B,C)-dotiertem SSiC und konnten diese in Form von  $B_4C$ -Einschlüssen identifizieren.

Schlußfolgerungen im Sinne der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit lassen sich aus den aufgeführten Veröffentlichungen nicht ableiten. Insbesondere wurde der Versuch einer Gefügeeigenschaftskorrelation bisher an keiner Stelle unternommen. Zwar wurden mehrfach die Bedeutung und die zwingende Notwendigkeit derartiger Untersuchungen hervorgehoben, doch scheiterte deren beabsichtigte Durchführung an der nicht gegebenen Verfügbarkeit sehr spezieller Nachweisverfahren oder an der Komplexität der analytischen Aufgabe überhaupt. Insofern repräsentieren die bisherigen Arbeiten die Bemühungen einzelner Autoren, mikrostrukturellen Einzelaspekten mit offensichtlich unzureichenden Methoden, hauptsächlich der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie, nachzugehen. In besonderem Maße trifft diese Feststellung für bislang durchgeführte Untersuchungen der Korngrenzenbereiche zu, wo aufgrund mangelnden Auflösungsvermögens und/oder unzulänglicher Nachweisempfindlichkeit noch keine analytisch wirklich fundierten Aussagen gewonnen

Material	Gegenstand der Untersuchung	Methode	Ergebnis	Referenz
(B,C)-dot. gesint. $\beta$ -SiC	Homogenität der B-Verteilung	$\alpha$ -Mikroautoradiographie	B-reiche Einschlüsse	(1; 1975)
(B,C)-dot. gesint. $\beta$ -SiC	Korngrenzen	Transmissionselektronenmikroskopie	Existenz einer Korngrenzenphase vermutet	(2; 1980)
(B,C)-dot. gesint. $\beta$ -SiC (B,C)-dot. heißgepr. $\beta$ -SiC	Korngrenzen	Transmissionselektronenmikroskopie	Keine Korngrenzenphase nachgewiesen	(3; 1981)
(B,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC (Al,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC	Korngrenzen und Inhomogenitäten	Transmissionselektronenmikroskopie/Elektronenenergieverlustspektroskopie/Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	Keine Korngrenzenphase nachgewiesen; B-reiche Einschlüsse C-reiche Einschlüsse	(4; 1981)
(B,C)-dot. heißgepr. $\alpha$ -SiC (B,C)-dot. heißgepr. $\beta$ -SiC	Korngrenzen und Inhomogenitäten	Transmissionselektronenmikroskopie/Elektronenenergieverlustspektroskopie	Keine Korngrenzenphase nachgewiesen; B-reiche Einschlüsse C-reiche Einschlüsse	(5; 1981)
(Al,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC (Al,C)-dot. heißgepr. $\alpha$ -SiC	Korngrenzen und Inhomogenitäten	Transmissionselektronenmikroskopie/Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	Existenz einer Korngrenzenphase nicht eindeutig nachgewiesen; C-reiche Einschlüsse	(6; 1982)
(B,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC	Homogenität der B-Verteilung	Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse	B-reiche Einschlüsse	(7; 1984)
(B,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC (Al,C)-dot. gesint. $\alpha$ -SiC	Homogenität der B-Verteilung; Homogenität der Al-Verteilung	Transmissionselektronenmikroskopie/Sekundärionenmassenspektroskopie/Auger-Elektronenspektroskopie	B-reiche Einschlüsse Al-reiche Einschlüsse	(8; 1984)

Tab. 1: Bisher durchgeführte Mikrobereichsanalysen dichter SiC-Werkstoffe



werden konnten. Ähnliches gilt auch für den Nachweis von Gefügeinhomogenitäten. Hier liegen verlässliche Ergebnisse nur hinsichtlich des Auftretens B- bzw. C-reicher Einschlüsse vor.

Die bisherigen Untersuchungen können unter diesem Aspekt eines geringen und widersprüchlichen Kenntnisstandes lediglich als erste Versuche gewertet werden, die komplizierten Gefüge hochwertiger SiC-Produkte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln analytisch zu beschreiben. Hinzu kommt, daß alle vorliegenden Erkenntnisse an Einzelproben oder Kleinstserien ermittelt wurden und schon aus dieser Sicht Fragen nach der Endgültigkeit der gegebenen Befunde offenbleiben.

#### 4. Siliziumkarbid

SiC kommt in der Natur sehr selten und nur in geringen Mengen unter dem Namen Moissanit vor. Die natürlichen Vorkommen haben keinerlei technische Bedeutung /12/ und wurden Jahrzehnte nach der ersten technischen Darstellung durch Acheson /13/ im Jahre 1891 entdeckt. Acheson prägte den für SiC noch heute gebräuchlichen Sammelbegriff "Carborundum", als er beim Versuch, Diamant herzustellen, Kohlenstoff in einer Aluminiumsilikatschmelze löste und die entstandenen bläulichen Kristalle zunächst für eine Verbindung aus Kohle und Korund (Carbon + Corundum = Carborundum) hielt. Das zur SiC-Bildung notwendige Si lag damals im  $Al_2O_3$  als oxidische Verunreinigung vor.

##### 4.1. Struktur und Polytypismus

SiC ist der älteste bekannte polymorphe Stoff /14/. In Abhängigkeit der Entstehungstemperatur, des Umgebungsdruckes und der Ausgangszusammensetzung /15-17/ tritt SiC sowohl in der als  $\beta$ -SiC bezeichneten Tieftemperatur-, als auch in der als  $\alpha$ -SiC bekannten Hochtemperaturmodifikation auf. Während das  $\alpha$ -SiC hexagonal oder rhomboedrisch in einer

phantastischen Polytypenvielfalt kristallisiert, besitzt die  $\beta$ -Modifikation ein kubisches Gitter. Die Umwandlungstemperatur der metastabilen  $\beta$ -Phase /18,19/ in die  $\alpha$ -Modifikation liegt bei etwa  $2100^{\circ}\text{C}$  /15,20/, die Transformation wird im allgemeinen als nicht reversibel angesehen, kann jedoch als Rückumwandlung unter hohen  $\text{N}_2$ -Drücken bei Temperaturen um  $2500^{\circ}\text{C}$  stattfinden /21-24/.

Jedes Atom im SiC ist von 4 Nachbaratomen der Komplementärsorte umgeben. Die Bindung zwischen den Si- und C-Atomen ist vorwiegend homöopolar /14/, dabei bilden je 4 Valenzelektronen eines Atoms zusammen mit insgesamt 4 Valenzelektronen der 4 benachbarten Atome ein stabiles Oktett. Die Hybridisierung der Atomorbitale bewirkt die Ausbildung tetraedrischer Grundbausteine mit der Koordinationszahl 4. Die Zahl der übernächsten Nachbarn beträgt 12, jedes Eckatom eines Tetraeders bildet gleichzeitig das Zentralatom eines benachbarten Tetraeders. Bedeutende SiC-Eigenschaften, wie z.B. extreme Härte, kleine elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, hoher E-Modul und Schmelzpunkt, lassen sich durch die aus dieser Konfiguration resultierende hohe Bindungsenergie der Gitteratome direkt ableiten.

Die Si- und C-Atome im SiC sind jeweils zu Ebenen hexagonal dichter Kugelpackungen mit alternierender Stapelfolge angeordnet. Wird eine Si- und eine C-Schicht als einzige Doppellebene mit dem Zentrum A aufgefaßt, so können die Atome der nachfolgenden Doppellebene entsprechend dem Kugelmodell in Abb. 1 entweder über den Lücken B oder über den Lücken C plazierte werden. Für jede weitere Schicht bestehen erneut 2 Lagemöglichkeiten, die Anordnung der dritten Doppellebene erfolgt dann über A oder C bzw. über A oder B, usw. Die Gitterstruktur ist somit durch hexagonal oder kubisch dichte Packung bestimmt, Wiederholungen treten jeweils nach 2 bzw. 3 Doppellebenen auf. Da im Falle dichter Stapelung keine identischen Lagen übereinander liegen dürfen, kommen Schichtfolgen AA, BB und CC nicht vor.

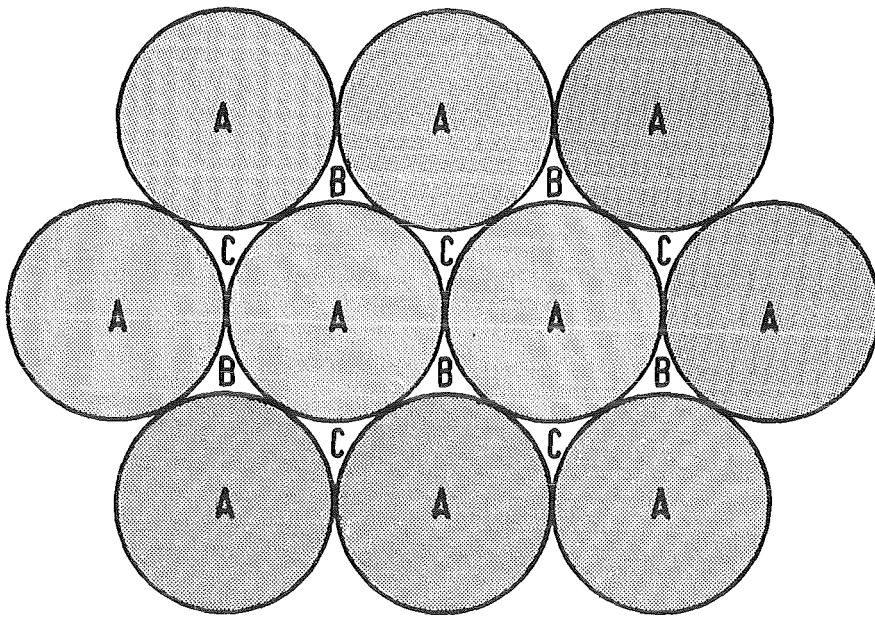


Abb. 1: Kugelmodell zur Erklärung der kubisch oder hexagonal dichten Stapelfolge

In den verschiedenen SiC-Strukturen ist die Anzahl der Si- bzw. C-Atomlagen pro Periode nicht fixiert; durch Variation erhält man unterschiedlich große Einheitszellen, die als Polytypen bezeichnet werden. Diese kubischen, hexagonalen oder rhomboedrischen Einheitszellen bilden eine diamantartige Gitterstruktur aus, bei der die Hälfte der C-Atome durch Si-Atome ersetzt ist. Alle Polytypen besitzen dieselbe Gitterkonstante  $a_0$ , während  $c_0$  durch ein ganzzahliges Vielfaches des Schichtabstandes zwischen einer Atomsorte gebildet wird. Die Zahl der Atomlagen in (0001)-Richtung, die zur Erzeugung einer bestimmten Polytype notwendig ist, wird deshalb nach Ramsdell /25/ zur Kennzeichnung der Modifikation benutzt. So heißen beispielsweise die 4 am häufigsten vorkommenden Typen 3C-, 4H-, 6H- und 15R-SiC, wobei der Buchstabe nach der Zahl für die kubische, hexagonale und rhomboedrische Struktur des Kristallsystems steht. Ab der Identitätsperiode 15 sind alle höherwertigen Strukturen rhomboedrisch.  $\alpha$ -SiC besteht im Normalfall aus einem Gemenge verschiedener hexagonaler und rhomboedrischer Polytypen. Einfache Strukturbeispiele sind die Stapelfolgen



Identifizierung auch durch Feinbereichs-Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop. Dabei erscheint der der vorliegenden Identitätsperiode entsprechende Beugungsreflex intensitätsreicher als die übrigen Punkte des Beugungsbildes. Ferner kann die zu identifizierende Struktur mit der hochauflösenden Netzebenenabbildung durch Projektion der Basisebene senkrecht zur  $\vec{c}$ -Achse bestimmt werden. Die große Anzahl heute bekannter Polytypen deutet auf sehr geringe energetische Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen hin. Die kürzeste Periode stellt das 2H-SiC dar (vgl. Abb. 2), in /31/ wird über die Stapelfolge 4680 R berichtet. Es ist anzunehmen, daß höherwertige Identitäten noch größerer Stapelhöhe existieren.

Trotz unterschiedlichster Ansätze zur Erklärung der physikalischen und werkstoffkundlichen Ursachen des Polytypismus konnte noch keine widerspruchsfreie Theorie aufgestellt werden. Die offene Diskussion um die Ursachen des Polytypismus wird daher im folgenden lediglich in tendenzieller Hinsicht aufgegriffen, auch weil Strukturbestimmungen nur am Rande dieser Arbeit durchgeführt werden konnten.

Polytypismus und Polymorphismus sind strukturell gleichartige Erscheinungen. Ursprünglich sahen Ramsdell und Kohn /32/ den Polytypismus in Analogie zur Ausbildung stabiler Polymere unterschiedlicher Kettenlänge ( $\text{Si}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{C}_3$ ... /33/). Die Schraubenversetzungstheorie von Frank /34/ geht davon aus, daß inhomogen verteilte Verunreinigungen im wachsenden Kornverband Spannungen induzieren, die ihrerseits Stufen auf den Kristalloberflächen verursachen. Es entstehen Schraubenversetzungen im 4H-, 6H- und 15R-SiC, die als Basispolytypen bezeichnet werden /34/. Auf diesen Keimzellen sind alle nachfolgenden, langperiodischen Identitäten durch spiralförmiges Wachstum aufgebaut. Jagodzinski /35,36/ macht für das Phänomen Polytypismus Änderungen der Schwingungsentropie verantwortlich. Aufgrund statistischer Fluktuationen beginnen vorhandene Stufenversetzungen längs der Basisebenen zu wandern und

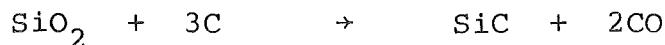
führen zu Schichtverschiebungen. Neue Polytypen können so gebildet werden. Knippenberg /19/ schließlich argumentiert thermodynamisch und sieht außerdem Einflüsse der Elektronenbandlücken auf die Bildung langperiodischer Identitäten. An anderer Stelle /37/ werden zur Erklärung des Polytypismus spannungsinduzierte Transformationsmechanismen vorgeschlagen. Die durch äußere Spannungen, z.B. beim Drucksintern, verursachten inneren Spannungen können demnach wieder abgebaut werden, indem regelmäßige Stapelverschiebungen auftreten. Es entstehen neue, energetisch günstigere Polytypen, deren Stapelhöhen mit den vorliegenden Spannungsverhältnissen korrelieren.

So liefern die bisher gegebenen Interpretationen über die Ursachen der einzigartigen Polytypenvielfalt des SiC kein einheitliches Bild. Sie zeigen vielmehr, daß die gegebenen Einzelaussagen und Einflußfaktoren von Fall zu Fall auf ihre Gültigkeit zu überprüfen sind und das Phänomen Polytypismus insgesamt damit nicht erklärt werden kann. Festzustehen scheint nur, daß alle Polytypen in etwa die gleiche potentielle Energie besitzen und zumindest im physikalischen Sinne, ausgenommen kubisches  $\beta$ -SiC, identische Eigenschaften aufweisen. Da in technischem SiC immer Heterogenitäten und Verunreinigungen unterschiedlichster Art, Konzentration und Verteilung vorkommen, dürfen sicher zurecht Zusammenhänge zwischen diesen herstellungsbedingten Parametern und den bevorzugt auftretenden Polytypen angenommen werden. Auch den häufig im SiC zu beobachtenden Stapelfehlern kommt in dieser Hinsicht Bedeutung zu; ihr Vorhandensein im Gefüge in stark variierender Dichte deutet ebenfalls auf mikrostrukturelle Zusammenhänge des Polytypismus hin.

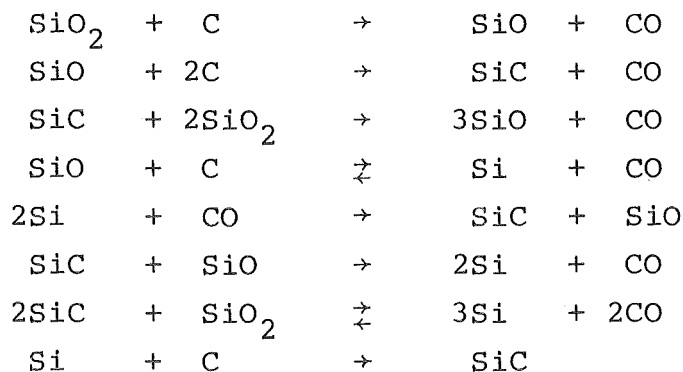
#### 4.2. Gewinnung der Ausgangsstoffe

Zur Herstellung dichter SiC-Werkstoffe benötigt man Pulver mit Korngrößen im Submikronbereich. Durch die ausschließlich synthetische Darstellung kann die Modifikation und die Reinheit der Pulver beeinflusst werden.

Großtechnisch wird SiC bis zum heutigen Tag unter hohem Energieaufwand und starker Umweltbelastung in den nach Acheson benannten Widerstands-Prozeßöfen gewonnen /13/. Dabei entsteht vorwiegend  $\alpha$ -SiC. Als Rohstoffe dienen Quarzsande von hohem Reinheitsgrad und Petrolkoks mit niedrigem Aschegehalt. Sand und Koks werden in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Ständige Rohstoffkontrolle ist erforderlich, da eventuell eingebrachte metalloxidische Verunreinigungen annähernd quantitativ reduziert werden und entsprechend die Güte des Endproduktes beeinträchtigen /38/. Die Umsetzung nach der vereinfachten Gleichung



findet bei Temperaturen von 2300 bis 2400°C statt. Der tatsächliche Reaktionsablauf ist kompliziert und erfolgt über verschiedene Zwischenschritte in Anwesenheit gasförmiger Si- und C-Verbindungen. Mögliche Teilreaktionen sind nachfolgend aufgeführt /39,40/:



Beim Acheson-Verfahren werden außerdem Sägespäne, Kochsalz und bestimmte Eigenschaften stabilisierende Modifizierungsstoffe zugesetzt. Die Sägespäne führen bei ihrer Verbrennung zu Porenbildung und ermöglichen so die notwendige Zirkulation der Reaktionsgase. Das NaCl reagiert mit Verunreinigungen unter Entstehung leicht flüchtiger Chloride und verbessert dadurch die Reinheit des Produktes. Als Stabilisierungszusatz hat sich z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewährt /13,41/.

Acheson-SiC fällt in einer Reinheit von 98 bis 99% an /29/. Der Ofenreise folgt die verschleißträchtige mechanische Aufbereitung in Brech-, Mahl- und Siebeinheiten für verschiedene Anwendungsgebiete. Die direkte Verwendung der stückigen SiC-Kruste, wie sie im Widerstandsofen gebildet wird, ist nicht möglich /38/. Der Zerkleinerung und Sortierung schließen sich verschiedene mechanisch-chemische Reinigungsprozesse an.

Sinterfähiges Pulver hoher spezifischer Oberfläche erzeugt man durch anschließende intensive Feinstmahlung in Rührwerkskugelmöhlen. Diesem letzten Zerkleinerungsvorgang folgen erneut umfangreiche Reinigungsschritte, um Submikronpulver mit möglichst niedrigem Verunreinigungsgehalt an metallischen (Mg, Al, Si<sub>frei</sub>, Ca, Fe) und nichtmetallischen (C<sub>frei</sub>, SiO<sub>2</sub>) Komponenten zu erhalten /42-49/. Dazu ist es vor allem notwendig, den durch die Attritor-Mahlkugeln verursachten Fe-Abrieb durch eine HCl-Behandlung zu entfernen. Der im Pulver vorhandene freie C verbrennt während eines Glühprozesses an Luft. Primäres SiO<sub>2</sub>, freies Si sowie das bei der vorgenannten Temperaturbehandlung zusätzlich gebildete SiO<sub>2</sub> werden mehrfach mit HF ausgewaschen. Eine abschließend durchgeführte Neutralwäsche oder Inertgasglühung zur Beseitigung flüchtiger Bestandteile und Säurereste liefert schließlich das qualitativ hochwertige Ausgangsprodukt zur Herstellung von SiC-Werkstoffen.

$\beta$ -SiC steht aufgrund komplizierter, unergiebigere und unwirtschaftlicher Verfahren nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Das im Acheson-Ofen in kleiner Menge anfallende  $\beta$ -SiC ist chemisch und mineralogisch inhomogen /50/ und daher kaum als Ausgangsstoff geeignet. Vorteilhaft kann sinterfähiges  $\beta$ -Feinkornpulver hauptsächlich aus der Gasphase durch Gasphasenreaktion oder Gasphasenzersetzung gewonnen werden /51-54/. Bei der Gasphasenreaktion erfolgt eine Umsetzung Si-haltiger Verbindungen unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen. Die Gasphasenzersetzung beinhaltet



die thermisch aktivierte Spaltung verschiedenartiger, bevorzugt organischer Si-C-Trägersubstanzen. Bewährt hat sich insbesondere die Zersetzung von Methylsilan  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , das die Komponenten Si und C bereits in stöchiometrischem Verhältnis enthält /47/. Die aus der Gasphase abgeschiedenen Pulver zeichnen sich durch hohe Reinheit und Feinheit, hohe spezifische Oberfläche, Agglomeratfreiheit sowie äquiaxiale Kornform aus. Sie scheinen in dieser Hinsicht gut als Ausgangsstoff zur Herstellung dichter SiC-Produkte geeignet zu sein.

Pulver der  $\alpha$ -Modifikation bieten gegenüber den  $\beta$ -Qualitäten dennoch unübersehbare Vorteile:

- $\alpha$ -SiC wird pulverförmig großtechnisch und preisgünstig hergestellt
- Es kommt zu keiner Phasentransformation mit einhergehender Gefahr des Riesenkornwachstums (vgl. Kap. 5.4)
- Infolge fehlender Phasenumwandlung sind die Sinteremperaturen, Sinterzusätze sowie Verunreinigungen als weniger kritisch anzusehen.

Zusammenfassend werden weitere, technisch wie wirtschaftlich meist bedeutungslos gebliebene Methoden zur Herstellung sinterfähiger SiC-Pulver in /55/ beschrieben.

#### 4.3. Drucklos gesintertes SiC

Vorwiegend homöopolar oder kovalent gebundene Stoffe, wie z.B. SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN,  $\text{B}_4\text{C}$ , AlN und  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , zeigen kein oder ein sehr schlechtes Sinterverhalten und sind somit durch eine Temperaturbehandlung allein nicht zu nennenswerter Festigkeit zu verdichten. Als Ursachen für die inhärent schlechten Sintereigenschaften dieser Substanzen werden stark ausgerichtete interatomare Kräfte und dadurch bedingte niedrige Selbstdiffusionskoeffizienten /56/ sowie

eine im Vergleich zur Oberflächenenergie sehr hohe Korn-  
grenzenenergie angesehen /57,58/.

Der nicht-homöopolare, ionische Bindungsanteil im SiC wird  
mit 9-12% angegeben /14/. Reines SiC kann daher nur durch  
die Beaufschlagung mit extrem hohen Drücken > 2000 MPa bei  
Temperaturen um 2500°C zu hoher Dichte > 99% TD gesintert  
werden /59/.

SiC war seit mehr als 50 Jahren als kommerzielles Massen-  
produkt vor allem der Schleifmittel- und Feuerfestindu-  
strie bekannt, als Prochazka im Jahre 1973, fast 20 Jahre  
nach den erfolgreichen Heißpreßversuchen von Alliegro /60/,  
erstmalig über die gelungene Drucklos-Sinterung von ku-  
bischem  $\beta$ -SiC berichtete /57,61/. Über die Eignung von  
 $\alpha$ -SiC, dieses ebenfalls unter Schwindung zu verdichten,  
wurde bereits wenig später berichtet /62/. Durch diesen  
wichtigen Meilenstein in der SiC-Entwicklungsgeschichte  
erhielt der Gedanke an dessen Einsatz als dichter, ein-  
phasiger Hochtemperaturkonstruktionswerkstoff erheblichen  
Auftrieb. Bislang konnten hochfeste Formteile auf SiC-  
Basis ausschließlich durch Reaktionssilizieren (Si-SiC,  
/56,63-66/) oder technisch wie wirtschaftlich aufwendiges  
Heißpressen (HPSiC, /60,67,68/) hergestellt werden. Da-  
bei erreicht die Einsatztemperatur von Si-SiC bereits bei  
1350°C aufgrund der erweichenden Si-Phase ihre äußerste  
Grenze. Beim Heißpressen andererseits ist man an einfache  
Geometrien und Abmessungen gebunden, weshalb komplexe Bau-  
teile kostenintensiv nachbearbeitet werden müssen. Zudem  
treten bei diesem Verfahren artfremde Bindungen auf, die  
die hervorragenden SiC-Stoffeigenschaften insbesondere bei  
höheren Temperaturen nicht in vollem Umfang zur Geltung  
kommen lassen. Durch die Drucklos-Sinterung unter Zusatz  
geringer Mengen von Additiven besteht dagegen die Mög-  
lichkeit, auch komplizierte Formteile zu hochdichten Werk-  
stücken mit arteigener Bindung zu verdichten. Die Form-  
gebung kann dabei nach allen bekannten keramischen Ver-  
fahren vorgenommen werden. Allerdings tritt bei der

drucklosen Dichtsinterung im Gegensatz zum reaktionsinfiltrierten Si-SiC hoher Sinterschwund auf. Für sehr eng tolerierte Werkstücke ist die Anwendbarkeit des Verfahrens daher eingeschränkt, zumindest falls auf Nachbearbeitung verzichtet werden soll.

#### 4.3.1. Sintervoraussetzungen

Sinterprozesse, die zu hoher Verdichtung führen, werden in aller Regel durch Volumen- oder Korngrenzendiffusionsvorgänge bestimmt. Greskovich und Rosolowski /58/ nehmen an, daß im undotierten Grünling durch Oberflächendiffusion und Gasphasentransporte Korn- und Porenwachstum verursacht wird. Diese Prozesse reduzieren die spezifische Oberfläche des vorverdichteten Pulverhaufwerks und führen zur Partikelumorientierung. Dabei kann keine nennenswerte Schwindung erfolgen und die Verdichtung bleibt aus. Prochazka /57,69/ macht für das Verhalten homöopolar gebundener Substanzen die Beziehung der Korngrenzenenergie  $\gamma_{GB}$  zur Oberflächenenergie  $\gamma_{SV}$  verantwortlich. Sobald das Verhältnis  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  der beiden Energien einen kritischen Wert übersteigt, steht die zur Bildung neuer Korngrenzen notwendige Energie nicht mehr zur Verfügung und die Verdichtung kann ohne äußeren Druck nicht erfolgen. Aus Prochazka's thermodynamischen Betrachtungen am 2-dimensionalen 3-Teilchenmodell geht hervor, daß zur Bildung neuer Korngrenzen bzw. Porenschrumpfung ein Gleichgewichts-Dihedralwinkel  $\theta > 60^\circ$  vorliegen muß (konkave Porenform) und entsprechend der Young'schen Gleichung

$$\gamma_{GB} < 2 \cdot \gamma_{SV} \cdot \cos \frac{\theta}{2}$$

das Verhältnis  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  einen Wert  $< \sqrt{3}$  annehmen muß. Nach Hausner /70/ sind bei der Sinterung homöopolar gebundener Substanzen 3 Grundvoraussetzungen zu erfüllen:

- 1.) Die Bereitstellung sinteraktiver Pulver definierter Charakteristika

- 2.) Die Erhöhung der niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten durch geeignete, in feste Lösung gehende oder flüssigphasenbildende Additive
- 3.) Die Anwendung spezieller Sintertechniken in den Fällen, wo der Zersetzungsdampfdruck des Produktes bei der zur Dichtsinterung erforderlichen Temperatur bereits zu hoch ist.

Um schließlich hohe Enddichten erzielen zu können, müssen sinteraktive Realpulver mehreren Bedingungen nachkommen /44,57,61,71,72/:

- Teilchengröße im Submikronbereich, d.h.  
Spezifische Oberfläche  $>10$  bis  $25 \text{ m}^2/\text{g}$
- Niedriger Sauerstoffgehalt }  $<1 \text{ Gew.}\%$
- Wenig metallische Verunreinigungen

Die gestellten Forderungen werden in der Regel von den heute am Markt erhältlichen Pulvern beider Modifikationen gut erfüllt.

#### 4.3.2. Sinteradditive

Grundsätzlich kann sinteraktives SiC-Pulver nur in Gegenwart von beabsichtigt eingebrachtem C drucklos verdichtet werden. Als sinterfördernde Additive dienen B oder neuerdings Al /57,61,62,72,73/. Be wirkt ebenfalls als Sinterhilfsmittel, ist aber stark toxisch. Al-dotierte Pulver gestatten niedrigere Sintertemperaturen und neigen weniger zur unerwünschten Grobkornbildung als B-haltige Ausgangsstoffe. Außerdem fördert Al das bevorzugte, teils dominierende Auftreten der 4H-Polytype /16/.

Um hohe Sinterdichten erzielen zu können, müssen die notwendigen Additive im Pulverhaufwerk in homogener Verteilung vorliegen. Dazu ist neben intensiver Mischung die Zugabe

in agglomeratfreier, submikronfeiner oder gelöster Form erforderlich. Der Zusatz der metallischen Komponente erfolgt meist als Pulver, entweder elementar oder in Form bestimmter Verbindungen (z.B.  $B_4C$ , BN,  $SiB_6$ ,  $Al_4C_3$ ,  $Al_4SiC_4$ , AlN). Während des Sinterprozesses muß mit erheblichem Verlust dieser Additive gerechnet werden. Zur Dotierung mit freiem C werden feine Graphitpulver sowie pyrolysierbare Harze oder Lösungen eingesetzt. Die Zusatzmengen insgesamt liegen im Bereich weniger Gewichtsprozente, im Ausgangszustand überragt die C-Konzentration den B- oder Al-Gehalt um das 2- bis 4-fache.

Die Festkörperlöslichkeit der Additive im SiC-Gitter wird in der Literatur bei Temperaturen  $> 2000^{\circ}C$  wie folgt angegeben:

B	: 0,1 - 0,2 Gew.%	/75,77/
$B_4C$	: 0,50 Gew.%	/78/
BN	: 1,25 Gew.%	/78/
Al	: 0,5 - 1,4 Gew.%	/76,77/

Nach neueren Untersuchungen nimmt B sowohl Si- als auch C-Gitterplätze ein. Al soll ausschließlich Si-Leerstellen besetzen können /78/.

#### 4.3.3. Sintermechanismen

Für den eigentlichen Sintermechanismus des SiC existiert bis heute noch keine einheitliche Theorie. Prochazka erklärt die Rolle der Sinteradditive unter Berücksichtigung der energetischen Verhältnisse im Grünling /57,61,69/. B reichert sich demnach beim Sintern hauptsächlich an den Korngrenzen an, wodurch die Korngrenzenenergie  $\gamma_{GB}$  und dementsprechend das Verhältnis der Korngrenzen - zur Oberflächenenergie  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  herabgesetzt wird. C sieht Prochazka als Desoxidations- und Dossilisierungsmittel an. Damit sollen der Pulveroberfläche anhaftende  $SiO_2$ -Häute sowie das bei Sintertemperatur durch Reaktion oder Zersetzung

gebildete freie Si aus dem System entfernt werden. Zusammen mit der Erhöhung der Oberflächenenergie  $\gamma_{SV}$  durch die reduzierende Wirkung des C stellt sich ein günstiges Verhältnis  $< \sqrt{3}$  der beiden Energietherme ein und der Sinterprozeß kann ablaufen. Der Materietransport erfolgt bei dieser Hypothese einer reinen Festkörpersinterung durch Volumendiffusion. Im Überschuß vorhandener C wirkt sich dabei hemmend auf das Kornwachstum aus.

Lange und Gupta /79/ nehmen im Gegensatz hierzu ein Reaktions- oder Flüssigphasensinterprozeß an, da im Dreistoffsystem B-C-Si im Phasengebiet SiC-SiB<sub>6</sub>-Si bereits ab 1380°C eine flüssige Phase auftritt /80/. Hier reagieren Si und B<sub>4</sub>C zu SiC und SiB<sub>6</sub>, wobei das für diese Reaktion erforderliche freie Si bei hohen Temperaturen durch SiC-Zersetzung zur Verfügung steht. Geringere Sinterdichten bei höherem B-Gehalt (Entfernung von der niedrigschmelzenden eutektischen Zusammensetzung), sowie B-reiche Einschlüsse im Gefüge und dessen Morphologie können für den gefolgerten Flüssigphasensinterprozeß sprechen /43,79/.

Suzuki und Hase /81/ vertreten die jüngste und fortgeschrittenste Theorie. Nach ihrer Ansicht verteilt sich B im Sinterfrühstadium über die Partikeloberflächen und bildet dort mit freiem C karbidische Verbindungen (B<sub>4</sub>C, B<sub>n</sub>C<sub>m</sub>, B<sub>n</sub>C<sub>m</sub> + C), die noch bei 2000°C als feste Korngrenzenphase vorliegen. SiC, das eine beträchtliche Löslichkeit in B<sub>4</sub>C zeigt, soll entlang seines Konzentrationsgradienten diffundieren. Im Sinterzwischenstadium stehen für den notwendigen Materietransport somit 2 mögliche Wege zur Verfügung. Der erste, bedeutendere Weg führt längs der Korngrenzenphase, dabei scheidet sich SiC in den Sinternecks zwischen den Körnern ab. Der zweite Weg quer zur Korngrenzenphase bewirkt Korngrenzenwanderung und Kornwachstum, trägt jedoch nicht zur Verdichtung bei. Im Sinterendstadium verschwindet die Korngrenzenphase. Ihre karbidischen Bestandteile lösen sich bei der hohen Temperatur vollständig in der SiC-Matrix. Eine Weiterverdichtung

durch Volumendiffusion ist möglich. Das "in Lösung gehen" der Korngrenzenphase wird durch eine beobachtete Gitterkontraktion bei 2100°C experimentell bekräftigt.

Über die Wirkungsweise der Al-Dotierung ist bisher wenig bekannt /73/. Eine Aktivierung aufgrund erhöhter Volumendiffusion erscheint unter der Voraussetzung möglich, daß im SiC-Gitter durch das Al eine ausreichend hohe Defektkonzentration erzeugt werden kann. Gleichzeitig ist mit auftretenden Desoxidationseffekten zu rechnen, wonach auch Al reine, sinterfördernd wirkende Partikeloberflächen im Sinne Prochazka's bewirken soll. Die Zugabe von C ist dennoch unumgänglich. Ob und inwieweit in dieser Hinsicht eine gegenseitige Beeinflussung der Elemente Al und C vorliegt, ist unklar.

#### 4.4. Heißisostatisch gepreßtes SiC

Hochdichte, einphasige Formkörper aus SiC lassen sich außer durch Heißpressen und druckloses Sintern neuerdings auch durch heißisostatisches Pressen herstellen (HIPSiC). Dabei werden gasdicht eingepackte Pulver oder Preßlinge bei hoher Temperatur einem allseitig wirkenden Inertgasdruck ausgesetzt (z.B. 1900°C, 200 MPa /82/). Die erfolgreiche Verdichtung beruht im wesentlichen auf einer Annäherung der Körner durch Korngrenzengleitprozesse /83/.

Der hohe isostatische Gasdruck bewirkt homogene, feinkörnige Gefüge und ermöglicht eine gegenüber den vorgenannten Verfahren abgesenkte Sintertemperatur, die unerwünschtem Kornwachstum entgegenwirkt. Im Vergleich zur konventionellen Heißpreßtechnik ist das Verfahren auch zur Herstellung von Formteilen komplizierter Geometrie geeignet /84/.

Als Hauptvorteil der heißisostatischen Verdichtung besteht die Möglichkeit, auf den Einsatz von Sinteradditiven völlig zu verzichten /85/. Dieses noch im Entwicklungsstadium befindliche Verfahren führt zum nahezu theoretisch dichten

Sinterteil aus reinem SiC. Als Verunreinigung tritt im Endprodukt hauptsächlich Sauerstoff auf /86/, der aufgrund nicht stattgefundenener Desoxidation durch die den Ausgangspulvern anhaftende SiO<sub>2</sub>-Schicht eingebracht wird. Sonstige in inhomogener Verteilung vorliegende Verunreinigungen verursachen ungleichmäßiges Kornwachstum und führen zum Festigkeitsabfall /85/. Die Raumtemperatur-Biegefestigkeit für reines HIPSiC wird mit maximal 650 MPa angegeben /86/, die gleichmäßige Verdichtung des Formkörpers bewirkt im Idealfall nur geringe Streuung der Eigenschaftswerte.

Eines der größten Probleme bei der heißisostatischen Verdichtung stellt die gasdichte Hüllung der SiC-Pulver bzw. Preßlinge dar. Die mit erheblichem Aufwand verbundene Ummantelung dient der Druckübertragung auf das zu verdichtende Material. Hüllwerkstoffe haben neben der Forderung nach Gasdichtheit 3 wichtige Voraussetzungen zu erfüllen /83/:

1. gute Verformbarkeit bei hoher Temperatur
2. keine Reaktion mit dem Produkt
3. gute Entfernbarekeit vom Produkt.

Zur heißisostatischen Verdichtung von SiC werden Hüllen aus Kieselglas oder hochschmelzenden Metallen eingesetzt. Die Kapseln werden samt Inhalt evakuiert und gasdicht verschweißt. Die Kieselglashüllung erfordert aufgrund ihrer niedrigen Viskosität bei der Verdichtungstemperatur besondere Stützmaßnahmen /83, 87/. Im Gegensatz zur Verwendung von Pulvern muß die Hülle beim Einsatz von Preßlingen nicht exakt vorgeformt werden /82/.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für das heißisostatische Pressen ist die hüllenlose Nachverdichtung vorgesinterter Formteile. Aus dieser Weiterverdichtung, bei der Restporosität beseitigt wird und Fehler ausheilen können, resultieren ebenfalls nahezu theoretisch dichte Produkte, die verbesserte und vor allem gleichmäßige Eigenschaften besitzen sollen /83, 87/. Als Voraussetzung dürfen die vorgesinterten Körper keine



offene Oberflächenporosität aufweisen. Daher müssen üblicherweise Ausgangsdichten um 95% der theoretischen Dichte vorliegen. Die Vorverdichtung kann durch konventionelles Heißpressen oder durch drucklose Sinterung erfolgen. Das beim Heißpressen gefürchtete Auftreten von Eigenschaftsgradienten, bedingt durch Wandreibungs- und Druckbertragungsverluste /87/, kann beim Nachverdichten ausgeglichen werden. Die in der Regel frühzeitig entstehende Sinterhaut von drucklos gesintertem SiC wirkt sich vorteilhaft auf die Nachverdichtung aus. Ihre Gasundurchlssigkeit ermöglicht mitunter die Verwendung weniger dichter, im Kern noch poröser Vorsinterteile. Zur Beurteilung der Nachverdichtbarkeit ist dann neben der Ausgangsdichte die Relation der Oberfläche zum Volumen zu berücksichtigen /83,87/.

Der Erfolg einer Nachverdichtungsprozedur hängt letztlich auch von der Morphologie des Ausgangsgefüges ab. Korngrenzen- gleiten, und somit fortschreitende Verdichtung, kann praktisch nur in feinkristallinem Gefüge stattfinden /83,87/. Mit wachsendem Rekristallisationsgrad wird dieser Prozeß behindert und der Nachverdichtungserfolg geschmälert.

## 5. Charakterisierung der Versuchsmaterialien

### 5.1. Klassifizierung

Die Versuchsmaterialien stellen hochwertige, industriell gefertigte Produkte internationaler Herkunft dar. Ihre Ursprungsländer und Bereitsteller werden in Tab. 2 benannt, die Materialien stammen aus den Jahren 1980-1984.

Das Gesamtspektrum der Versuchsmaterialien setzt sich aus 7 gesinterten und 2 heißisostatisch gepreßten SiC-Sorten zusammen. Im folgenden werden diese mit SSiC I-VII bzw. HIPSiC I und II bezeichnet. Unter den gesinterten Werkstoffen befinden sich sowohl (Al,C)- als auch (B,C)-dotierte Qualitäten. Das Al wurde im Falle des SSiC I als  $Al_4C_3$ , im Falle des SSiC II als AlN eingebracht. Für die (B,C)-

BRD	Elektroschmelzwerk Kempten GmbH
BRD	Feldmühle AG vorm. Annawerk GmbH
USA	Carborundum Corp.
USA	General Electric Comp.
Japan	Kyocera International Inc.

Tab. 2: Hersteller der Versuchsmaterialien

dotierten Materialien III-VII ist nicht bekannt, ob das sinterfördernde B elementar oder in Form von Verbindungen zugesetzt wurde. Die HIPSiC-Werkstoffe wurden als hochrein und undotiert spezifiziert. Laut Herstellerangaben soll es sich bei den SSiC-Materialien I-VI und beiden HIPSiC-Werkstoffen um reines  $\alpha$ -SiC handeln. Dagegen liegt SSiC VII nach Aussage des Produzenten in der kubischen  $\beta$ -Modifikation vor. Die Formgebung der SSiC-Materialien erfolgte mit Ausnahme des spritzgegossenen SSiC VI durch kaltisostatisches Pressen. Das SSiC-Probenmaterial lag plattenförmig oder in Form prismatischer Biegestäbchen vor, die Anlieferung der HIPSiC-Materialien erfolgte in Form größerer Zylinder bzw. Quader. Zusammenfassend sind die wichtigsten Ausgangskriterien der für die Untersuchungen zur Verfügung stehenden Werkstoffe in Tab. 3 aufgelistet.

Material	Modifikation	Formgebung	Dotierung
SSiC I	$\alpha$	kaltisostat. gepreßt	$Al_4C_3 + C$
SSiC II	$\alpha$	kaltisostat. gepreßt	$AlN + C$
SSiC III	$\alpha$	kaltisostat. gepreßt	B + C
SSiC IV	$\alpha$	kaltisostat. gepreßt	B + C
SSiC V	$\alpha$	kaltisostat. gepreßt	B + C
SSiC VI	$\alpha$	spritzgegossen	B + C
SSiC VII	$\beta$	kaltisostat. gepreßt	B + C
HIPSiC I	$\alpha$	heißisostat. gepreßt	undot.
HIPSiC II	$\alpha$	heißisostat. gepreßt	undot.

Tab. 3: Übersicht der Versuchsmaterialien

## 5.2. Chemische Analysen

Den Erfordernissen der vorliegenden Arbeit entsprechend wurden chemische Analysen prioritär zur Feststellung der Dotierungsgehalte im Sinterkörper sowie der auftretenden Verunreinigungselemente durchgeführt. Als problematisch muß dabei das zur Analyse bestimmter Elemente notwendige Überführen von SiC in Lösung bezeichnet werden, das durch dessen hohe Beständigkeit gegenüber den meisten chemischen Agenzien erschwert wird. Im einzelnen wurde die Bestimmung der typischen Dotierungs- und Verunreinigungselemente B, Al, N, O, Mg, Ca, Fe sowie die Bestimmung von  $C_{\text{gesamt}}$  und  $C_{\text{frei}}$  wie folgt vorgenommen:

### Bor

Die zerkleinerte Probe (Partikelgröße  $d$  im Untersiebbereich) wird mit Natriumperoxid im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gelöst. Anschließend wird B als Trimethylester destilliert und photometrisch als Farbkomplex bestimmt.

### Aluminium

Die zerkleinerte Probe (Partikelgröße  $d$  im Untersiebbereich) wird in einer alkalischen Schmelze im Pt-Tiegel gelöst. Anschließend erfolgt die Bestimmung atomabsorptionsspektrometrisch. Bei Al-Gehalten  $< 0,1$  Gew.% erfolgt die Bestimmung photometrisch als Farbkomplex.

### Stickstoff und Sauerstoff

Die zerkleinerte Probe (Partikelgröße  $d \leq 1$  mm) wird mit Pd als Badmaterial im C-Tiegel bei  $2300^\circ\text{C}$  im Vakuum aufgeschmolzen. Dabei reagiert der Sauerstoff der Probe mit dem Tiegel. Im extrahierten Gasgemisch aus gebildetem CO und Reststickstoff wird CO selektiv durch Ultrarotabsorption und Stickstoff durch Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Vergleich mit definierten Gasgemischen.

### Magnesium, Calcium und Eisen

Die Bestimmung erfolgt analog der Al-Analyse atomabsorptions-spektrometrisch.

### Kohlenstoff

a)  $C_{ges}$ : Die zerkleinerte Probe (Partikelgröße  $d \leq 0,1$  mm) wird mit Kupfer (I)-oxid als Zuschlagstoff im  $O_2$ -Strom verbrannt. Das dabei gebildete  $CO_2$  wird infrarotspektrometrisch bestimmt.

b)  $C_{frei}$ : Die zerkleinerte Probe (Partikelgröße  $d \leq 0,1$  mm) wird mit einem Kaliumperchlorat/Salpetersäure-Gemisch behandelt. Dabei wird  $C_{frei}$  selektiv gelöst. Anschließend erfolgt eine erneute  $C_{ges}$ -Bestimmung. Aus der Differenz zwischen  $C_{ges}$  (unbehandelt) und  $C_{ges}$  (behandelt) ergibt sich  $C_{frei}$ .

Der  $Si_{ges}$ -Gehalt kann nur näherungsweise als errechneter Differenzbetrag zu 100% angegeben werden.

Die jeweilige Dotierung der Ausgangspulver und die chemische Analyse der Sinterkörper geht aus Tab. 4 hervor. Es ist ersichtlich, daß alle SSiC-Qualitäten ungeachtet ihrer Herkunft Verunreinigungselemente enthalten. Insgesamt ist der Verunreinigungsgehalt der Materialien allerdings niedrig und bewegt sich auf ähnlichem Niveau. Neben  $C_{frei}$  als Hauptfremdbestandteil zeigen die SSiC-Werkstoffe deutliche Gehalte der Elemente Ca und Fe. Gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien treten vor allem im Stickstoff- und Sauerstoffgehalt auf, insbesondere weist SSiC II eine drastisch erhöhte, auf das verwendete Sinteradditiv AlN zurückzuführende Stickstoffkonzentration aus. Der B-Gehalt (B,C)-dotierter Materialien variiert um einen Faktor  $> 2$  und umfaßt somit ein breites Spektrum. Im Hinblick auf die vorgenannten SSiC-Dotierungsarten ist auch der B- bzw. Al-Nachweis im jeweils andersartig dotierten Werkstoff augenfällig.

Die chemische Analyse der undotierten HIPSiC-Materialien geht ebenfalls aus Tab. 4 hervor. Die Anlieferung beider

HIPSiC-Sorten in Form größerer Blöcke wurde bei der chemischen Bestimmung durch Vergleichsproben verschiedener Entnahmestellen berücksichtigt. Ein nennenswerter Einfluß, etwa zwischen Innen- und Außenkörper, konnte dabei nicht festgestellt werden. Die ermittelten Werte zeigen, daß auch die nach ihrer Spezifikation hochreinen HIPSiC-Werkstoffe noch deutliche Verunreinigungsmengen enthalten. Namentlich konnten die üblicherweise im SSiC auftretenden Verunreinigungselemente nachgewiesen werden. Sehr auffällig ist vor allem die unverhältnismäßig hohe Fe-Konzentration im HIPSiC I. Der Ursprung dieser Verunreinigung darf in der Aufbereitung der Primärpulver vermutet werden. Bei HIPSiC-Materialien neuesten Datums soll der Fe-Gehalt laut Hersteller auf Konzentrationen < 500 ppm reduziert worden sein. Darüberhinaus ist zu vermerken, daß auch in diesen als undotiert spezifizierten Qualitäten nachweisbare Gehalte der konventionellen Sinterhilfsmittel B und Al auftreten. Im Vergleich aller Versuchsmaterialien wurden für beide HIPSiC-Werkstoffe die niedrigsten  $C_{\text{ges}}$ -Werte ermittelt. Dagegen ist die  $C_{\text{frei}}$ -Konzentration nur im Falle des HIPSiC II gegenüber den übrigen Versuchsmaterialien erniedrigt.

### 5.3. Physikalische Analysen

Im Rahmen physikalischer Charakterisierungsmaßnahmen wurden Dichtebestimmungen und röntgenographische Polytypenanalysen durchgeführt. Außerdem wurde die elektrische Leitfähigkeit und die Raumtemperaturfestigkeit der Versuchsmaterialien gemessen.

#### Dichte

Die Dichtebestimmungen erfolgten an prismatischen Probekörperchen mit geschliffener Oberfläche nach der Auftriebsmethode in Wasser. Die Absolutwerte der gemessenen Dichten sind aus Tab. 5 ersichtlich, die zugrunde gelegte theoretische Dichte von SiC liegt bei  $3,214 \text{ g/cm}^3$ . Mit Ausnahme des spritzgegossenen SSiC VI sind alle untersuchten Materialien weitgehend verdichtet. Zwischen den erzielten

Material	Elemente in Gew.%									
	B	Al	N	O	Mg	Ca	Fe	C <sub>ges</sub>	C <sub>frei</sub>	Si <sub>ges</sub> *
SSiC I	<0,1	0,40	0,07	0,10	<0,01	<0,05	<0,1	29,5	0,5	69,2
SSiC II	<0,1	0,58	0,29	0,07	<0,01	<0,05	<0,1	31,1	0,6	67,0
SSiC III	0,25	0,10	0,03	0,08	<0,01	<0,05	<0,1	30,9	0,7	67,8
SSiC IV	0,34	0,05	0,06	<0,01	<0,01	<0,05	0,05	30,4	0,5	68,6
SSiC V	0,23	0,02	0,01	0,02	<0,01	<0,02	0,07	29,9	0,8	68,9
SSiC VI	0,55	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	30,6	1,1	67,7
SSiC VII	0,44	0,01	0,03	0,01	<0,01	<0,01	0,04	29,7	0,6	69,2
HIPSiC I	0,06	0,03	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,26	29,0	0,6	70,0
HIPSiC II	0,05	0,02	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,07	28,9	<0,3	70,7

\* Si<sub>ges</sub> als Differenz zu 100 %

Tab. 4: Chemische Analysen der Versuchsmaterialien

Dichten (Al,C)-und (B,C)-dotierter Materialien konnte kein spezifischer Unterschied festgestellt werden, auffallend niedrig verdichtet ist die erwähnte spritzgegossene Qualität. Der beobachtete Dichteunterschied zwischen den einzelnen SSiC-Werkstoffen einschließlich Material VI beträgt  $0,15 \text{ g/cm}^3$ , entsprechend etwa 5% der theoretischen Dichte. Die HIPSiC-Werkstoffe zeichnen sich gegenüber den SSiC-Materialien durch eine wesentlich höhere Dichte aus. Beide untersuchten Sorten können nahezu als theoretisch dicht bezeichnet werden.

Material	Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	Dichte (% TD)
SSiC I	3,11	96,8
SSiC II	3,09	96,1
SSiC III	3,13	97,4
SSiC IV	3,15	98,0
SSiC V	3,09	96,1
SSiC VI	3,00	93,3
SSiC VII	3,12	97,1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
HIPSiC I	3,20	99,6
HIPSiC II	3,21	99,9

Tab. 5: Dichten der Versuchsmaterialien

### Polytypen

Die quantitative Polytypenanalyse mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde nach einem von Bartram /88/ vorgeschlagenen und von Ruska u.M. /89/ verbesserten Näherungsverfahren durchgeführt. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß nur die im SiC am häufigsten vorkommenden Polytypen 3 C, 4 H, 6 H und 15 R /25/ zu 100% in den zu analysierenden Materialien enthalten sind. Das Vorhandensein weiterer, in der Regel in geringer Konzentration auftretender /88/ und hier nicht berücksichtigter Polytypen führt zwangsläufig zur Verfälschung der Ergebnisse. Insofern ist das eingesetzte Verfahren lediglich als Abschätzung der in den Versuchsmaterialien hauptsächlich auftretenden Polytypen anzusehen, auch weil die diffraktometrische Bestimmung

durch die Koinzidenz verschiedener Polytypen erschwert wird und andererseits die zur Kalibrierung notwendigen Standardpulver reiner Polytypen nicht zur Verfügung stehen.

Zur Durchführung des Näherungsverfahrens werden die zerkleinerten Versuchsmaterialien monochromatisierter Cu-K $\alpha$ -Strahlung ausgesetzt und als Meßgröße die Peakflächen der im Winkelbereich  $2 \theta = 30^\circ$  bis  $45^\circ$  ausgeprägt auftretenden Reflexe bestimmt. Die Volumenanteile der genannten Polytypen können über die Bestimmung normierter Intensitäten nach einem vorgegebenen Gleichungssystem errechnet werden. Für die vorliegenden Versuchsmaterialien sind die Ergebnisse der Polytypenanalyse in Tab. 6 wiedergegeben. Entgegen den Herstelleraussagen konnten in sämtlichen  $\alpha$ -Materialien geringe Anteile <10 Vol.% der kubischen  $\beta$ -Phase nachgewiesen werden. Dagegen konnte SSiC VII im Rahmen der angewendeten Methode als reines  $\beta$ -Material bestätigt werden. Dominierend tritt in den (Al,C)-dotierten SSiC- und beiden HIPSiC-Materialien der 4 H-Polytyp auf, während in den (B,C)-dotierten Materialien III-VI vorwiegend der 6 H-Polytyp vorliegt. 15R-SiC konnte in den SSiC-Materialien nicht und in den HIPSiC-Sorten in geringem Maße nachgewiesen werden.

Material	Polytypen in Vol.%			
	3 C	4 H	6 H	15 R
SSiC I	5	72	23	-
SSiC II	5	77	18	-
SSiC III	8	11	81	-
SSiC IV	6	18	76	-
SSiC V	9	5	86	-
SSiC VI	5	21	74	-
SSiC VII	100	-	-	-
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
HIPSiC I	7	56	32	5
HIPSiC II	5	68	22	5

Tab. 6: Polytypenanalysen der Versuchsmaterialien



### Elektrische Leitfähigkeit

Die Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Versuchsmaterialien stellt für den geplanten Einsatz mikroanalytischer Nachweisverfahren ein wichtiges Anwendbarkeitskriterium dar. Aus diesem Anlaß wurden mit Hilfe einer Wheatstone-Brücke Messungen der spezifischen elektrischen Widerstände der Versuchsmaterialien durchgeführt. Die bei Raumtemperatur ermittelten Werte beruhen auf jeweils mindestens 5 Einzelbestimmungen und gehen aus Tab. 7 hervor. Generell besitzen (B,C)-dotierte SSiC-Materialien sehr hohe spezifische Widerstände und leiten elektrisch entsprechend schlecht. Dagegen zeigen (Al,C)-dotierte SSiC-Materialien niedrigere Widerstandswerte. Die spezifischen elektrischen Widerstände beider HIPSiC-Materialien liegen zwischen den ermittelten Werten (Al,C)- bzw. (B,C)-dotierter SSiC-Materialien.

Material	spez. el. Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
SSiC I	$5,4 \times 10^3$
SSiC II	$3,1 \times 10^3$
SSiC III	$> 10^7$
SSiC IV	$> 10^7$
SSiC V	$> 10^7$
SSiC VI	$3,5 \times 10^6$
SSiC VII	$6,5 \times 10^6$
<hr/>	
HIPSiC I	$2,5 \times 10^5$
HIPSiC II	$2,3 \times 10^5$

Tab. 7: Spezifische elektrische Widerstände der Versuchsmaterialien

### Raumtemperaturfestigkeit

Die Raumtemperaturfestigkeit der Versuchsmaterialien wurde im kontrollierten 4-Punkt-Biegeversuch gemessen. Zur Durchführung wurden Probestäbchen der Abmessungen  $3,5 \times 4,5 \times 45$  mm verwendet. Die Stützweiten der Auflager betragen 20 mm und 40 mm. Aus Tab. 8 gehen die ermittelten Ergeb-

nisse nebst zugehöriger Standardabweichung hervor. Alle Angaben basieren auf mindestens 3 Einzelbestimmungen. Die niedrigste Raumtemperaturfestigkeit wurde für das niedrig verdichtete (vgl. Tab. 5), spritzgegossene SSiC VI gemessen. Ein gegenüber den SSiC-Versuchsmaterialien deutlich erhöhtes Festigkeitspotential konnte für beide HIPSiC-Werkstoffe verbucht werden. Die festgestellten Raumtemperaturfestigkeiten aller Versuchsmaterialien liegen im Bereich der aus der Literatur hervorgehenden Daten, die für SSiC mit 300-500 MPa /44,46,72,86,90/ und für HIPSiC mit 400-650 MPa /85-87/ angegeben werden.

Material	RT-Festigkeit (MPa)	Standardabweichung (MPa)
SSiC I	282	19,6
SSiC II	348	22,8
SSiC III	389	49,0
SSiC IV	288	37,4
SSiC V	322	28,7
SSiC VI	241	19,1
SSiC VII	351	56,9
-----		
HIPSiC I	454	62,4
HIPSiC II	498	54,3

Tab. 8: Raumtemperaturfestigkeiten der Versuchsmaterialien

#### 5.4. Keramographische Analysen

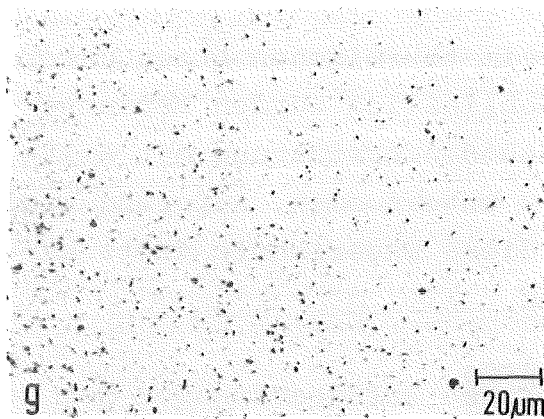
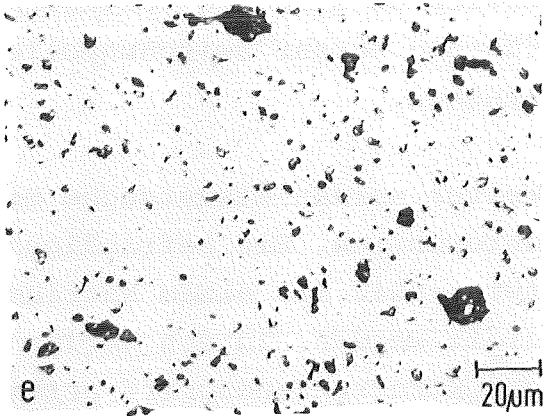
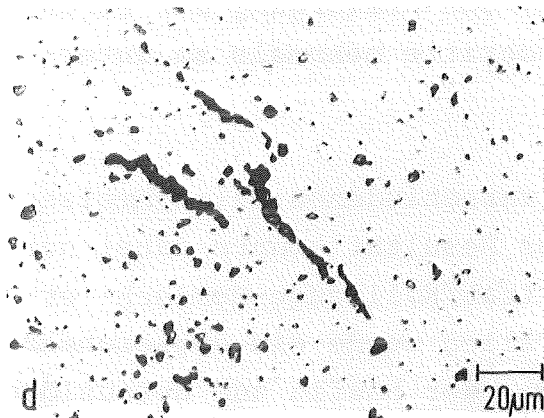
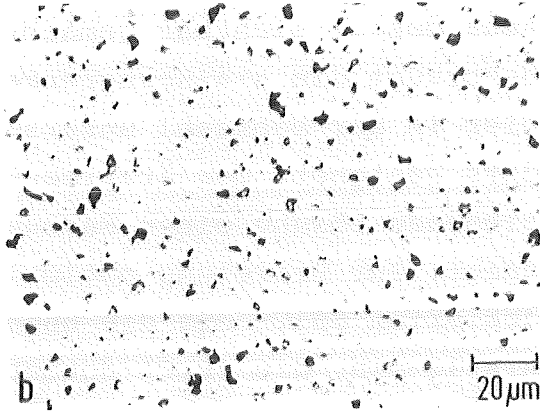
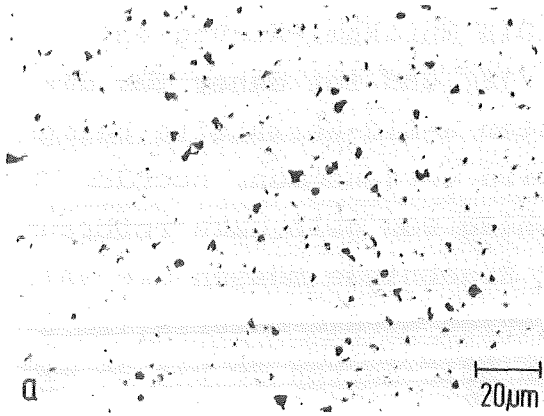
Die sorgfältige Optimierung keramographischer Präparationsverfahren förderte bereits an ungeätzten Schliffflächen der Versuchsmaterialien charakteristische Materialfehler und -eigenarten zutage. Typische Beispiele für den lichtmikroskopischen Nachweis derartiger Charakteristika sind in Abb. 3 dargestellt. In den SSiC-Materialien treten Poren und Einschlüsse (sämtliche Sorten), gerichtete Porosität (SSiC IV und SSiC VI) und inhomogene Bereiche mit Dichtegradienten (SSiC III und SSiC VII) auf. Dagegen zeichnen sich die HIPSiC-Werkstoffe durch dichte, beinahe makellose Schliffflächen aus.

Die Korngrenzen der Versuchsmaterialien wurden durch Kornflächenätzung polierter Proben in siedender Murakami-Lösung (10 g Kaliumhexacyanoferrat und 10 g Natronlauge auf 100 ml Aqua dest.) sichtbar gemacht. Die Murakami-Ätzung entwickelt bevorzugt die  $\alpha$ - $\alpha$ -Korngrenzen /18/ und ist daher für die hier in der Mehrzahl untersuchten  $\alpha$ -SiC-Werkstoffe besonders geeignet. Der Ätzprozeß wird vorgenommen, nachdem die siedende Lösung einen Farbumschlag von gelb nach rotbraun zeigt. Zur Erzielung optimaler Ergebnisse müssen die (Al,C)-dotierten SSiC- und die undotierten HIPSiC-Materialien 8 bis 12 min, die (B,C)-dotierten SSiC-Sorten 20 bis 25 min in der Lösung verbleiben. Für die zuletzt genannten, keramographisch insgesamt schwieriger zu handhabenden Materialien erwies es sich als vorteilhaft, den Ätzvorgang zur Durchführung kurzer Zwischenpolierschritte mehrmals zu unterbrechen.

Weiter wurden Ätzversuche mit verschiedenen Salzschmelzen unternommen. Ein befriedigendes Resultat konnte dabei nur für  $\beta$ -SSiC mit einem Natriumnitrat/Kalilauge-Gemisch erzielt werden. In den übrigen Fällen wurde ein ungleichmäßiger Korngrenzenangriff erreicht, der häufig zum Herauslösen einzelner Körner oder ganzer Kornverbände führte, während in benachbarten Bereichen kein Ätzangriff zu verzeichnen war.

Ähnliche Effekte traten auch beim thermischen Ätzen unter Ar- oder N<sub>2</sub>-Atmosphären auf. Schließlich wurden Versuche zur Gefügeentwicklung durch Kathodenzerstäubung mit Hilfe einer Glimmentladungslampe /91/ unternommen. Aufgrund vielfacher Schwierigkeiten mußten diese Experimente trotz erster Erfolge abgebrochen werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen der geätzten Versuchsmaterialien sind in Abb. 4 dargestellt. Neben vereinzelt auftretenden Ausbrüchen ist zu erkennen, daß die Kornoberflächen im geätzten Schliff in unterschiedlicher Tiefe vorliegen. Wahrscheinlich ist dieser Befund auf selektiven, mit der lokalen Kristallorientierung verknüpften Ätzangriff zurück-



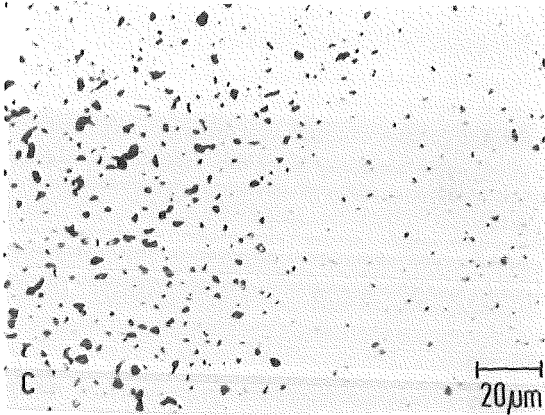
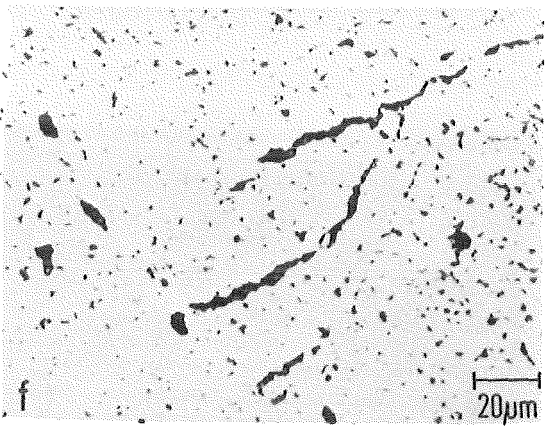


Abb. 3: Lichtmikroskopische Gefügebildungen der ungeätzten Versuchsmaterialien

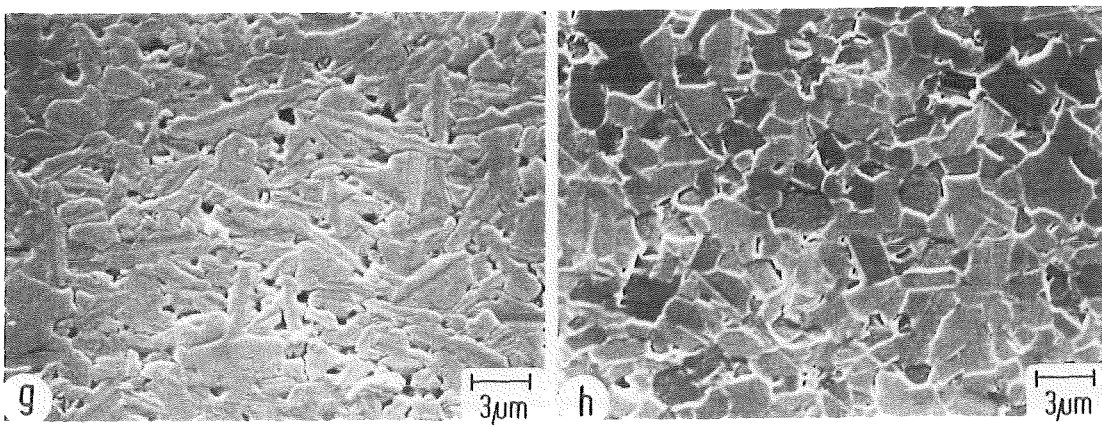
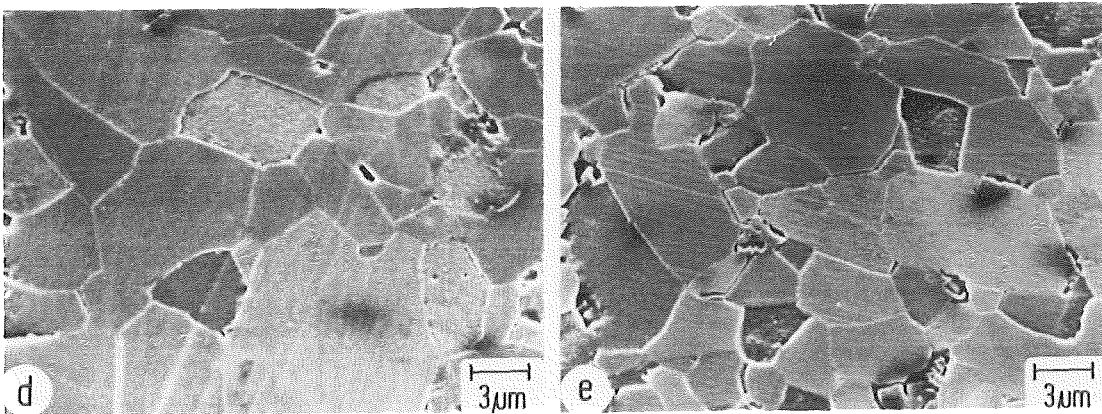
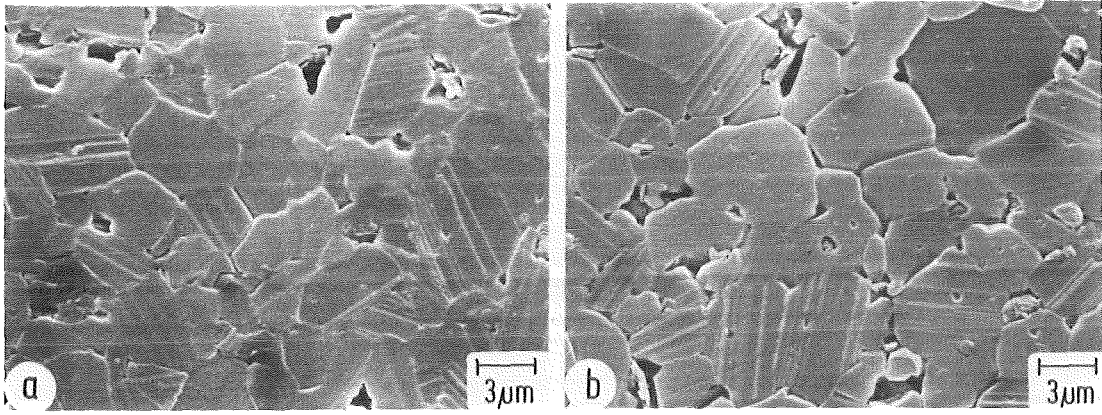
- a) SSiC I
- b) SSiC II
- c) SSiC III



- d) SSiC IV
- e) SSiC V
- f) SSiC VI



- g) SSiC VII
- h) HIPSiC I
- i) HIPSiC II



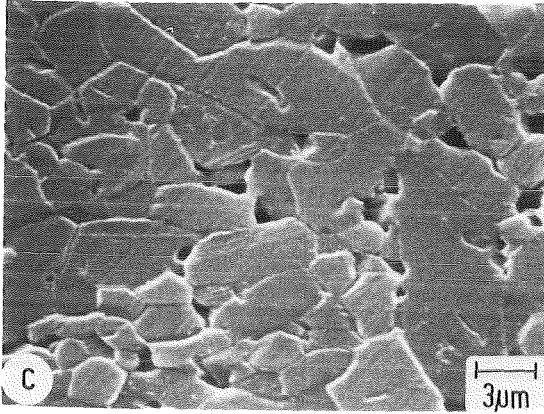
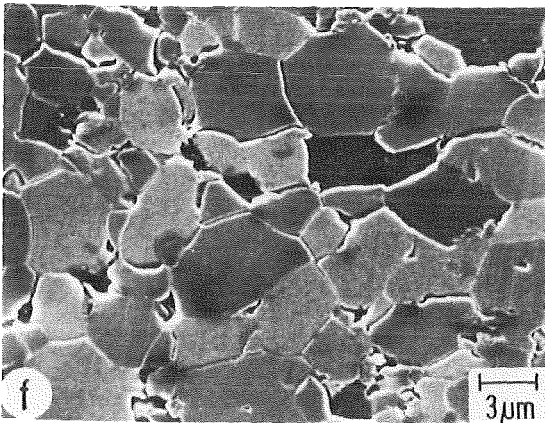
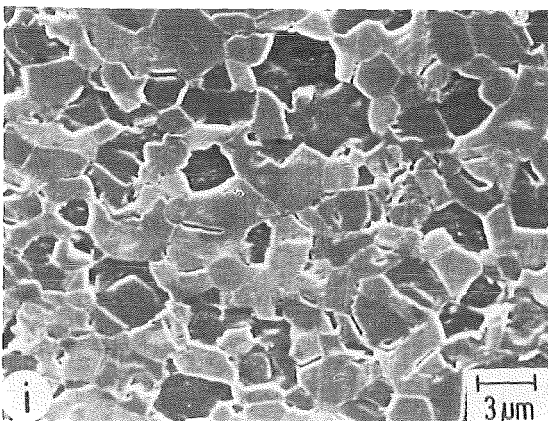


Abb. 4: Rasterelektronen-  
mikroskopische Gefüge-  
aufnahmen der geätzten  
Versuchsmaterialien

- a) SSiC I
- b) SSiC II
- c) SSiC III



- d) SSiC IV
- e) SSiC V
- f) SSiC VI



- g) SSiC VII
- h) HIPSiC I
- i) HIPSiC II

zuföhren. Darüberhinaus können zwischen den verschiedenen Materialtypen charakteristische Unterscheidungsmerkmale wahrgenommen werden. Während die Kornform der (B,C)-dotierten SSiC- und der undotierten HIPSiC-Werkstoffe stark variiert und insgesamt unregelmäßig und zerklüftet erscheint, sind die Körner der (Al,C)-dotierten SSiC-Materialien von einigermaßen gleichmäßig elliptischer Gestalt. Als weiteres Charakteristikum treten in den (Al,C)-dotierten Materialien teilweise schon lichtmikroskopisch erkennbare Trennlinien in einzelnen Körnern auf. Es handelt sich dabei um Stapelfehler, die allein in den genannten Materialien beobachtet wurden. Stapelfehler deuten auf eine beim Sinterprozeß stattgefundene  $\beta$ - $\alpha$ -Phasentransformation hin; die morphologische Entwicklung der  $\alpha$ -Modifikation aus geringen  $\beta$ -Anteilen (vgl. Polytypenanalyse) wird durch die Bildung und Ausbreitung der Stapelfehler verursacht /18,92,93/.

Zur Bestimmung der mittleren Korngrößen und der Korngrößenverteilungen der Versuchsmaterialien wurden lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen geätzter Schlitze geeignet nachvergrößert und mit einem Raster paralleler Linien versehen. Durch Vermessen der Sehnen von jeweils mehr als 500 Körnern ergaben sich die in Tab. 9 aufgeführten Werte sowie die aus Abb. 5 ersichtlichen Häufigkeitsverteilungen. Die größten mittleren Korngrößen mit breiten Verteilungsspektren wurden für die SSiC-Materialien IV und V ermittelt.  $\beta$ -SSiC VII sowie beide HIPSiC-Materialien sind durch außerordentlich feinkörnige Gefüge gekennzeichnet. Die mittlere Korngröße der  $\alpha$ -SSiC-Materialien variiert um einen Faktor  $< 2$ , diejenige aller Versuchsmaterialien um einen Faktor  $< 4$ . Die Häufigkeitsmaxima liegen für die  $\alpha$ -SSiC-Materialien zwischen 2 und 5  $\mu\text{m}$ , für  $\beta$ -SSiC VII und beide HIPSiC-Sorten zwischen 1 und 2  $\mu\text{m}$ . Gegenüber den  $\alpha$ -SSiC-Materialien zeichnen sich die zuletzt genannten feinkörnigen Werkstoffe durch sehr enge Verteilungsspektren aus. Ausgesprochenes Riesenkornwachstum wurde in keinem Fall beobachtet, allerdings treten Korngrößen im Bereich  $1 \mu\text{m} \geq d \geq 10 \mu\text{m}$  in den Spektren sämtlicher Versuchsmaterialien auf.



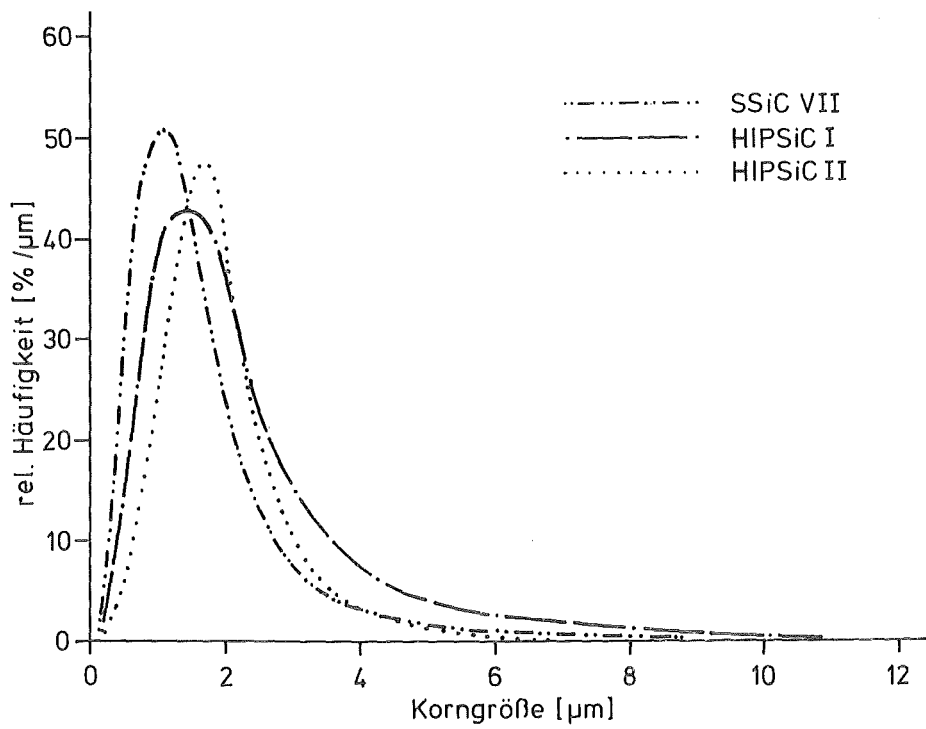
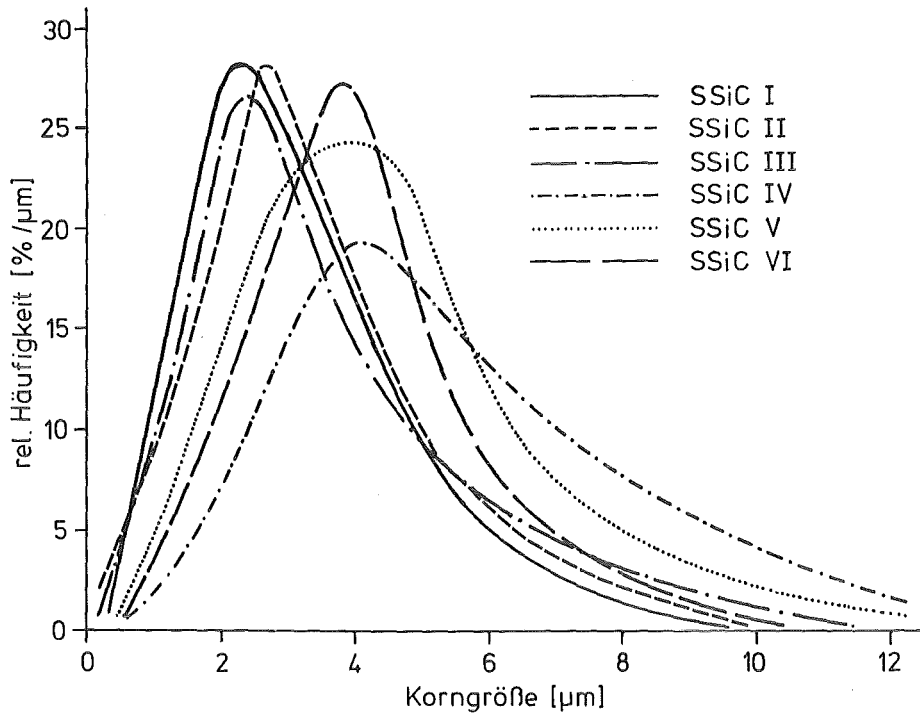


Abb. 5: Korngrößenverteilungen der Versuchsmaterialien

Material	mittlere Korngröße ( $\mu\text{m}$ )	Standardabweichung ( $\mu\text{m}$ )
SSiC I	3,4	1,8
SSiC II	3,5	1,8
SSiC III	3,7	2,2
SSiC IV	5,6	2,7
SSiC V	4,6	2,1
SSiC VI	3,7	2,0
SSiC VII	1,6	0,9
HIPSiC I	2,3	1,7
HIPSiC II	2,5	1,1

Tab. 9: Mittlere Korngrößen der Versuchsmaterialien

### 5.5. Fraktographische Analysen

Zur Bestimmung der im Einzelfall vorherrschenden Brucharten der Versuchsmaterialien wurden größere Serien fraktographischer Analysen durchgeführt. Dabei blieben aus der Anschauung nicht zweifelsfrei zuzuordnende Fälle unberücksichtigt. Die elektro-nenoptische Darstellung charakteristischer Bruchoberflächen ist Kap. 6.6.4 zu entnehmen.

In erster Näherung kann das Verhältnis zwischen transkristal-linem und interkristallinem Bruchflächenanteil für die (Al,C)-dotierten SSiC-Materialien mit 2:1 angegeben werden. Im Falle der übrigen (B,C)-dotierten  $\alpha$ -SSiC-Materialien sowie der HIPSiC-Werkstoffe bilden freie Korngrenzen eher die Ausnahme. Das entsprechende Verhältnis der Brucharten ist hier mit 5:1 bis 10:1 anzugeben. Der  $\beta$ -SSiC-Werkstoff VII schließlich deutet auf rein transkristallines Bruchverhalten hin.

Vom Auftreten charakteristischer Bruchanteile abgesehen un-terscheiden sich die Bruchflächen der einzelnen Materialien nicht wesentlich voneinander. Neben den zerklüftet wirkenden Brüchen (Al,C)-dotierter SSiC-Materialien erscheinen die Bruchoberflächen (B,C)-dotierter Sorten in Konsequenz ihrer dominierenden Trennbruchanteile glatter und weniger unter-teilt. Augenfälliges Merkmal beider HIPSiC-Qualitäten ist

in diesem Zusammenhang ein hoher Homogenitätsgrad der Gefügeausbildung. Insgesamt zeichnen sich die HIPSiC-Werkstoffe durch feinkörnige, die (B,C)-dotierten SSiC-Materialien IV und V durch sehr grobkörnige Bruchoberflächen aus. Ferner treten Mikroporen und vor allem im SSiC auf die Anwesenheit von Restkohlenstoff hindeutende Einschlüsse auf.

## 6. Mikroanalytische Untersuchungen

Den analytischen Erfordernissen der Werkstoffcharakterisierung kann heute in zunehmendem Maße mit einer Vielzahl leistungsfähiger Verfahren entsprochen werden. Es existieren allerdings kaum universell einsetzbare Methoden, die dem weiten Feld werkstoffseitiger Problemstellungen allein gerecht werden können. Häufig sind gerade die Schwächen eines Analysenverfahrens die Stärken eines anderen. Zudem besitzen viele der leistungsfähigsten Verfahren nur sehr geringe Anwendungsbreiten. In Fällen differenzierter Mikrobereichscharakterisierung ist es daher unumgänglich, mehrere ergänzende Nachweismethoden einzusetzen um erzielte Einzelergebnisse zum analytisch fundierten Gesamtbild zu erheben.

Besonders hohe Anforderungen an das analytische Nachweismethoden stellt die Charakterisierung von Grenzflächen und Grenzschichten, wie z.B. Korngrenzen. Dabei treten Fragestellungen auf, die neben hohem Tiefen- und Ortsauflösungsvermögen hohe Nachweisempfindlichkeiten erfordern. Hinzu kommt häufig der Ruf nach gewährleisteter Quantifizierbarkeit. Reine Matrixverfahren, die ausschließlich auf der Messung von Volumeneffekten beruhen, können aufgrund ihrer großen Informationstiefe zur Analyse dünner Grenzschichten nicht eingesetzt werden. Der Informationsgehalt der interessierenden Tiefe würde in diesem Fall entweder gar nicht erfaßt oder unweigerlich von den Signalen der Matrix überdeckt werden. Zur analytischen Erfassung ultradünner Bereiche ist es daher notwendig, oberflächensensitive Methoden sehr geringer Informationstiefen heranzuziehen.

In der Absicht, den SiC-spezifischen Fragestellungen nach Gefügeinhomogenitäten und Korngrenzenzuständen gerecht zu werden, muß zunächst zwischen den prinzipiell zur Verfügung stehenden Nachweismethoden differenziert werden. Die den etablierteren Untersuchungsverfahren der analytischen Elektronenmikroskopie /94-97/ und Röntgenmikroanalyse /98-100/ zugrunde liegenden Wechselwirkungsprozesse bzw. physikalischen Meßprinzipien werden dabei im folgenden als bekannt vorausgesetzt.

#### 6.1. Kriterien zur Verfahrensauswahl

Werden im Vakuum befindliche Festkörperoberflächen mit Elektronen, Ionen, Röntgenquanten oder Licht beaufschlagt, so finden unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse statt, die ihrerseits zur sekundären Emission charakteristischer Elektronen, Ionen, Röntgen- oder Lichtquanten führen. Je nach Bauart der eingesetzten Detektoren können verschiedene Antwortreaktionen der Festkörperoberflächen herangezogen werden, um analytische Informationen über das vorliegende Material zu erhalten. Zur möglichst genauen und umfassenden Charakterisierung einer interessierenden Probenstelle und zur entsprechenden Auswahl dafür geeigneter Untersuchungsverfahren wurde für die durchzuführenden Mikrobereichsanalysen hochwertiger SiC-Werkstoffe folgender Fragenkatalog erarbeitet:

- Welche chemischen Elemente können qualitativ und/oder quantitativ in welcher chemischen Konzentration nachgewiesen werden?
- Welche laterale Auflösung kann bei vorgegebener Problemstellung und Analysenbedingung erzielt werden?
- Welche Informationstiefe liegt bei vorgegebener Problemstellung und Analysenbedingung vor?
- Welche praktischen Nachweisgrenzen und -empfindlichkeiten werden erreicht?

- Mit welcher Genauigkeit können quantitative Aussagen getroffen werden?
- Können Tiefenprofilanalysen erstellt werden (Abtrag)?
- Können Konzentrationsprofile erstellt werden (Fokus, Raster)?
- Können Aussagen über vorliegende chemische Bindungszustände erhalten werden?
- Treten Koinzidenzen von Elementsignalen auf und falls ja, welche?
- Welche Probenform wird benötigt (Präparation, Kontamination)?

Da die SiC-spezifischen Problemstellungen den Nachweis sehr geringer Konzentrationen leichter Elemente (Sinterhilfsmittel u.a.) umfassen und für fraktographische Analysen hohe Orts- und Tiefenauflösung notwendig ist, mußten sich in ihrer Aussagekraft teilweise ergänzende analytische Methoden herangezogen werden:

- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM/STEM)
- Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse (WDX)
- $\alpha$ -Mikroautoradiographie
- Auger-Elektronenspektroskopie (AES)
- Hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie (HRAES)

In Ausführungen unterschiedlicher Leistungsklassen wurden vor allem AES- und HRAES-Systeme eingesetzt.

Die typischen Arbeitsbereiche mikroanalytischer Untersuchungsverfahren sind ungeachtet der verwendeten Primäranregung in Abb. 6 schematisch dargestellt. Vor allem die Matrixverfahren, wozu die röntgen- und autoradiographischen Methoden zählen, zeichnen sich aufgrund ihrer großen Informationstiefe durch

eine relative Unempfindlichkeit gegenüber den durch Punkte stilisierten Umgebungs- bzw. Kontaminations- und Präparationseinflüssen aus. Ähnliches gilt, bei in der Regel ionenstrahlbehandelter Objektoberfläche, in abgeschwächter Form für die transmissionselektronenmikroskopischen Methoden der Dünnschichtanalyse, nicht jedoch für die reinen Oberflächenanalysenverfahren AES bzw. HRAES u.a. Aufgrund sehr kleiner Informationstiefen im Bereich weniger nm wirken sich hier bereits minimale Umgebungseinflüsse drastisch auf die Unter-

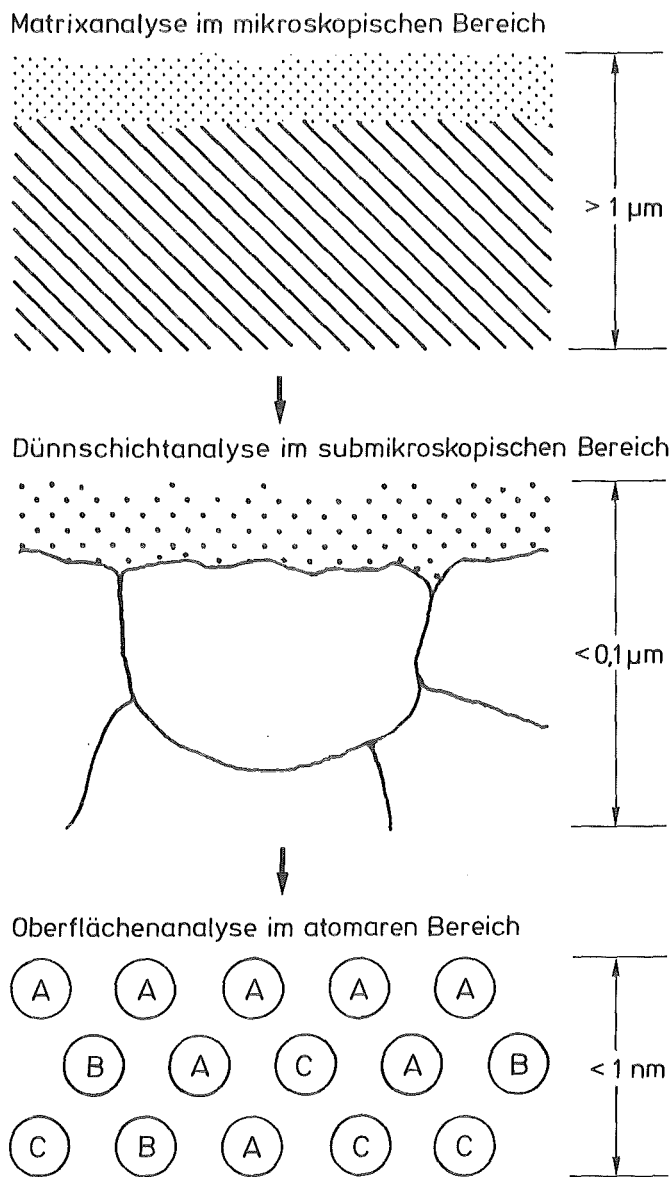


Abb. 6: Schematische Darstellung der typischen Arbeitsbereiche und Informationstiefen mikroanalytischer Charakterisierungsverfahren

suchungsergebnisse aus. UHV-Bedingungen höchster Güte  $< 10^{-8}$  Pa sind daher unabdingbare Voraussetzungen zur Durchführung oberflächensensitiver Analysen.

Eine ebenfalls schematische Übersicht über die tatsächlich eingesetzten Untersuchungsverfahren unter Berücksichtigung deren spezifischer Einsatzgebiete ist in Abb. 7 dargestellt. Die dem Einsatz dieser speziellen Verfahren vorausgehende Charakterisierung mit eher konventionellen Methoden (vgl. Kap. 5) sowie die eigentliche Zielsetzung der vorliegenden Arbeit sind ebenfalls ersichtlich. Die den einzelnen Verfahren zugrunde liegende theoretische Leistungsfähigkeit ist in Tab. 10 zusammengestellt. Auf die tatsächlichen, von einer Vielzahl geräte- und probenspezifischer Einflußfaktoren abhängigen Leistungsgrenzen wird im Einzelfall verwiesen.

## 6.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Studien wurden zur Untersuchung von Mikro-Einschlüssen ( $< 0,1 \mu\text{m } \emptyset$ ), Stapelfehlern und Versetzungen in den Versuchsmaterialien durchgeführt. Außerdem wurden Versuche unternommen, durch Feinstruktur-Elektronenbeugung die Strukturen der vorliegenden Polytypen zu identifizieren. Zur Untersuchung gelangten vorwiegend SSiC-Materialien, die Herstellung durchstrahlbarer Folien  $< 100$  nm Dicke erfolgte durch Ar-Ionenstrahlätzung mechanisch vorgedünnter Proben.

Insgesamt erbrachten die durchgeführten Durchstrahlungen nur wenig aussagekräftige Ergebnisse. Die tatsächliche Ortsauflösung der eingesetzten 120 und 200 kV TEM- bzw. STEM-Mikroskope lag für die hier untersuchten Folien zwischen 5 und 10 nm. Korngrenzenphasen wurden bei dieser Auflösung in keinem Fall beobachtet, die Korngrenzen der Versuchsmaterialien zeigen in der Regel einen ideal geradlinigen Verlauf.

Einzelergebnisse der durchgeführten Durchstrahlungsuntersuchungen gehen aus den Abbgn. 8, 9 und 10 hervor. Abb. 8

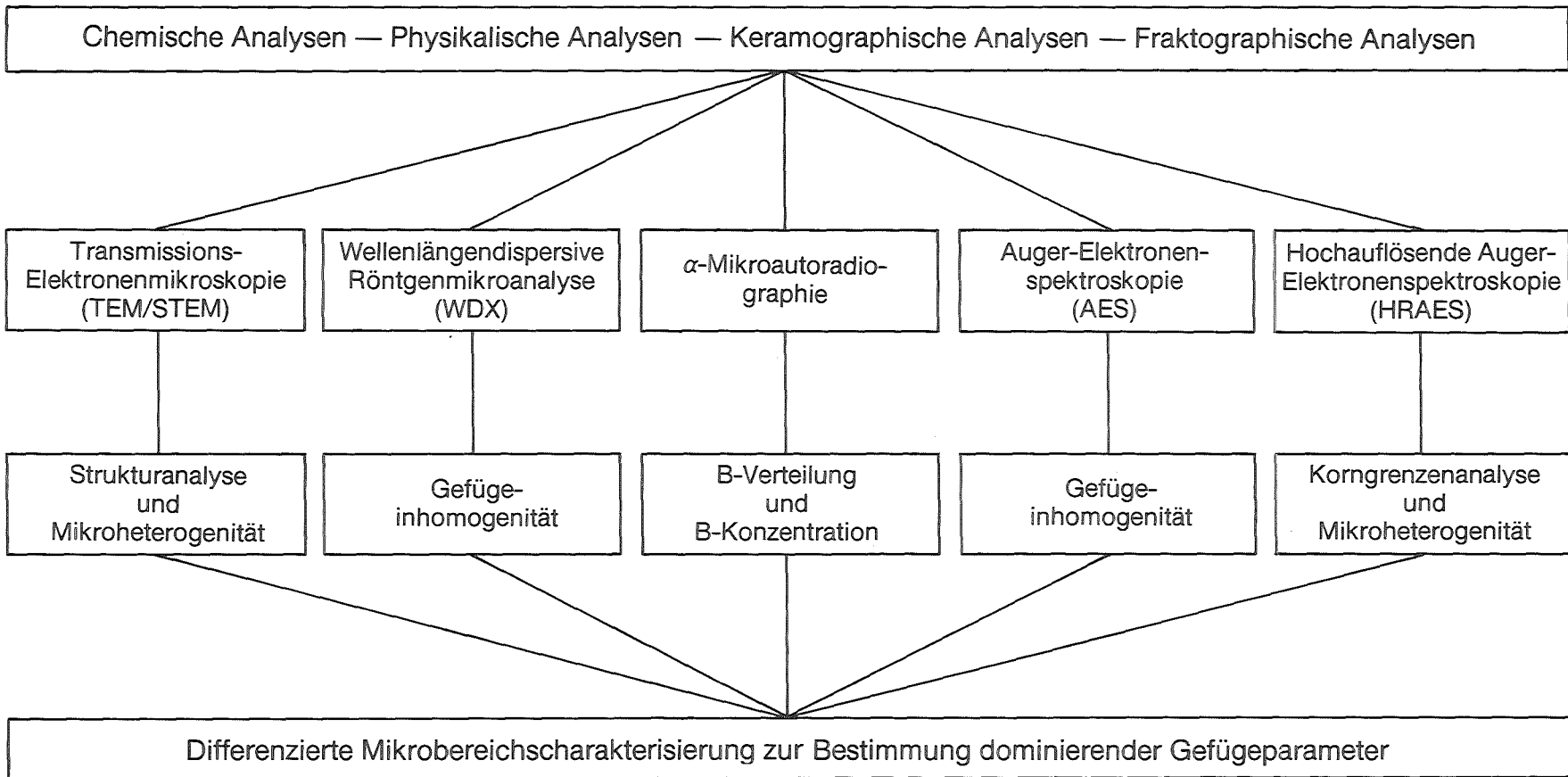


Abb. 7: Schematische Darstellung der eingesetzten Mikrobereichsverfahren unter Berücksichtigung spezifischer Einsatzgebiete



Verfahren Kriterium	TEM/STEM	WDX	$\alpha$ -Mikroauto- radiographie	AES	HRAES
Prinzip: Anregung Emission	Elektronen	Elektronen Photonen	Neutronen $\alpha$ -Teilchen	Elektronen Elektronen	Elektronen Elektronen
Erfaßbare Elemente	-	$Z \geq \text{Be}$	B	$Z \geq \text{Li}$	$Z \geq \text{Li}$
Lateralauflösung	1 - 10 nm	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\sim 3 \mu\text{m}$	$\geq 1 \mu\text{m}$	$< 25 \text{ nm}$
Informationstiefe	Foliendicke	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\sim 3 \mu\text{m}$	$\leq 3 \text{ nm}$	$< 3 \text{ nm}$
Nachweisgrenze	-	$10^2 - 10^3 \text{ ppm}$	$< 10^1 \text{ ppm}$	$10^3 \text{ ppm}$	$10^3 \text{ ppm}$
Quantifizierbarkeit	-	gegeben	bed. gegeben	bed. gegeben	bed. gegeben
Tiefenanalyse	-	nicht gegeben	nicht gegeben	gegeben	gegeben
Elementverteilung	-	b. niedr. Vergr. gegeben	b. niedr. Vergr. gegeben	b. niedr. Vergr. gegeben	auch b. hoher Vergr.gegeben
Probenform	Dünnschliff	Schliff	Schliff	Bruch o. Schliff	UHV-Bruch

Tab. 10: Leistungsvergleich ausgesuchter Mikrobereichsverfahren

zeigt einen mit Stapelfehlern und Fremdeinschlüssen in den Tripelpunkten behafteten Kornverband im (Al,C)-dotierten SSiC I. Durch Elektronenbeugung konnten die Tripelpunkteinschlüsse nicht identifiziert werden. Der hexagonale bzw. rhomboedrische Gitteraufbau sowie die Polytypenvielfalt im  $\alpha$ -SSiC führen je nach Kristallorientierung zu diffusen Beugungsbildern großer Reflexzahl. Eine gesicherte Auswertung im Falle auftretender Zweitphasen ist somit in der Regel nicht möglich. Versuche zur Bestimmung vorhandener Fremdeinschlüsse mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenanalysators am 120 kV STEM-Mikroskop verliefen mangels analysierbarer Masse und/oder nicht erfaßbarer Ordnungszahl  $Z \leq 11$  ebenfalls ohne Erfolg. Die Reflexe nichtdiffuser Beugungsbilder geeignet orientierter singulärer Körner können dagegen mit einiger Sicherheit den Netzebenenabständen  $d$  der SiC-Matrix zugeordnet werden. Desöfteren konnte in den (Al,C)-dotierten SSiC-Materialien I und II die Gitterkonstante  $c_0$  der hier dominierend auftretenden 4 H-Polytype (vgl. Tab. 6) nachgewiesen werden. Beugungsreflexe der kubischen  $\beta$ -Modifikation wurden in diesem Zusammenhang in den  $\alpha$ -SSiC-Materialien nicht beobachtet.

Abb. 9 zeigt bei hoher Vergrößerung ein Einzelkorn im (B,C)-dotierten SSiC IV. Der ebenfalls nicht identifizierbare Einschluß in der oberen Bildhälfte ist der Ausgangspunkt deutlich erkennbarer Versetzungslinien, die im übrigen nur ganz vereinzelt in den Versuchsmaterialien beobachtet wurden.

Von Stapelfehlern hoher Dichte durchsetzte Körner im  $\beta$ -SSiC VII sind in Abb. 10 dargestellt. Die einzelnen Stapelfehler sind stark ausgeprägt und ziehen sich jeweils durch die gesamten Kornquerschnitte.

Größere Fremdeinschlüsse, wie sie mit den übrigen Untersuchungsmethoden nachgewiesen wurden, konnten transmissionselektronenmikroskopisch nicht festgestellt werden. Es ist anzunehmen, daß dieser Sachverhalt zum einen auf die wenigen

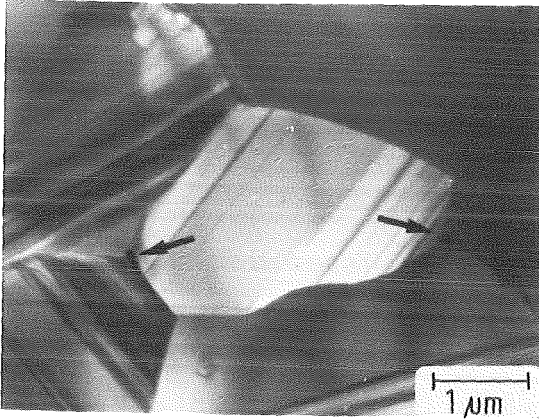


Abb. 8: Tripelpunkteinschlüsse  
im (Al,C)-dotierten  
SSiC I

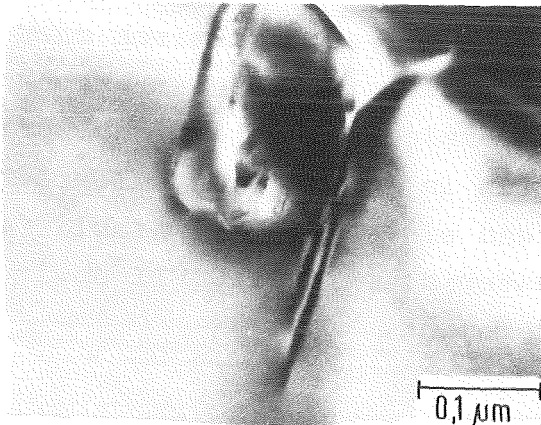


Abb. 9: Einschluß und Ver-  
setzungslinien im  
(B,C)-dotierten  
SSiC IV



Abb. 10: Stapelfehler im  
(B,C)-dotierten  
 $\beta$ -SSiC VII

hinreichend dünnen Bereiche der Proben zurückzuführen ist, und andererseits bei der gegebenen Präparationstechnik mit selektiver Ätzwirkung des Tonenstrahls auf unterschiedliche Gefügebestandteile gerechnet werden muß.

### 6.3. Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse

WDX-Analysen wurden zum Nachweis größerer Gefügeinhomogenitäten, hauptsächlich in Form von Einschlüssen der Sinterhilfsmittel, durchgeführt. Aufgrund der notwendigen Einhaltung WDX-spezifischer Fokussierungsbedingungen können mit der Methode prinzipiell nur ebene Schliffflächen untersucht werden. Neben Kontaminationseffekten sind deshalb die unvermeidbar auftretenden Präparationseinflüsse bei der Analyse zu berücksichtigen. Auf "Korngrenzenanalysen" chemisch oder physikalisch angeätzter Proben wurde in diesem Zusammenhang nach entsprechenden Vorversuchen verzichtet. Untersucht wurden ausschließlich SSiC-Materialien in Form diamantpolierter und anschließend elektrisch leitend eingebetteter Anschliffe. Die ausgesprochen feinkörnigen Materialien  $\beta$ -SSiC VII sowie HIPSiC I und II wurden nicht untersucht.

In der Summe zeugen die durchgeführten WDX-Analysen von einer beträchtlichen Heterogenität der Versuchsmaterialien. Insbesondere scheint die homogene Verteilung der Sinteradditive Al und B in den entsprechend dotierten Qualitäten nicht gewährleistet zu sein. Darüberhinaus wurden erhebliche Verunreinigungs-konzentrationen in den einzelnen Versuchsmaterialien festgestellt. Aussagen bezüglich erwarteter  $C_{\text{frei}}$ -Ausscheidungen konnten andererseits im Rahmen der vorzuziehenden Untersuchungsparameter und dadurch bedingter Nachweisschwierigkeiten nicht erzielt werden. Die tatsächliche Lateralauflösung des eingesetzten Untersuchungssystems lag unter den herrschenden Bedingungen zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$ , weshalb interessierende Gefügedetails nur in unbefriedigender Qualität bei niedriger Vergrößerung abgebildet werden konnten.

Für die Versuchsmaterialien typische WDX-Ergebnisse gehen aus den Abbgn. 11, 12, 13 und 14 hervor. Probenstrom-Abbildungen der Schliffflächen (Al,C)-dotierter Materialien zeigen helle, meist lamellenartig ausgeprägte Ausscheidungen von 3 bis 10  $\mu\text{m}$  Breite und bis zu 70  $\mu\text{m}$  Länge. Linien- und integrale Flächenanalysen weisen im Bereich derartiger Ausscheidungen neben Si und C deutliche Al- und O-Anreicherungen nach. Beispielhaft für SSiC I ist dieser Befund anhand der Elementverteilungsaufnahmen von Al und O in Abb. 11 dargestellt.

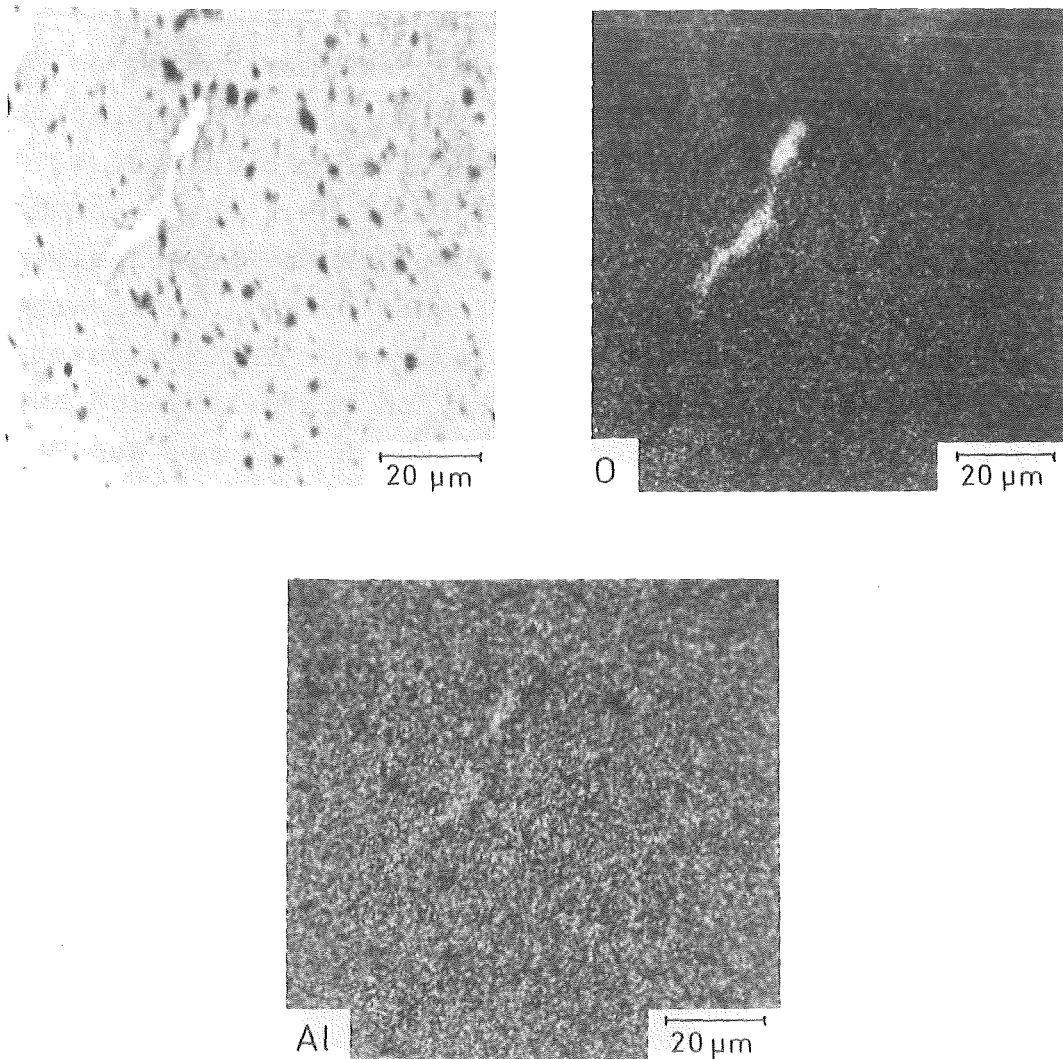


Abb. 11: Al-O-reiche Ausscheidung im SSiC I

Durch Punktanalysen über Flächenelemente von 7 bis 20  $\mu\text{m}^2$  wurden die Al-Matrixkonzentrationen für SSiC I und SSiC II quantitativ bestimmt. Demnach beträgt die Al-Konzentration im  $(\text{Al}_4\text{C}_3, \text{C})$ -dotierten SSiC I 0,55 Gew.%, im  $(\text{AlN}, \text{C})$ -dotier-

ten SSiC II 0,65 Gew.%. Beide Ergebnisse stimmen gut mit den auf chemischem Wege ermittelten Gehalten überein (vgl. Tab. 4). Im Bereich der in Abb. 11 gezeigten Ausscheidung liegt eine Al-Konzentration von 2,8 Gew.% vor.

Al konnte darüberhinaus als Verunreinigungselement in den (B,C)-dotierten SSiC-Materialien III, IV und VI nachgewiesen werden. In der Regel handelt es sich dabei um Al-O- oder Al-O-C-reiche Ausscheidungen mit bis zu 15  $\mu\text{m}$   $\varnothing$ , deren Al-Konzentrationen zwischen 0,2 und 4,2 Gew.% liegen.

In den Gefügen der (B,C)-dotierten Versuchsmaterialien wurden außerdem B-reiche Einschlüsse teilweise  $>5 \mu\text{m}$   $\varnothing$  beobachtet. Beispielhaft für SSiC IV ist dieses Ergebnis in Abb. 12 dargestellt. Die im Probenstrom-Gefügebild hell erscheinenden Einschlüsse korrelieren mit der zugehörigen Linienanalyse, deren Verlauf im Gefüge gekennzeichnet wurde. Die B-angereicherten Gefügeeinschlüsse verschiedener Versuchsmaterialien enthalten nach WDX-Punktanalysen offensichtlich nur wenig C, während die Si-Konzentration in etwa mit den Matrixgehalten übereinstimmt. Da geeignete Eichsubstanzen nicht beschafft werden konnten, mußte in diesem Zusammenhang auf die Quantifizierung B-reicher Gefügeeinschlüsse leider verzichtet werden.

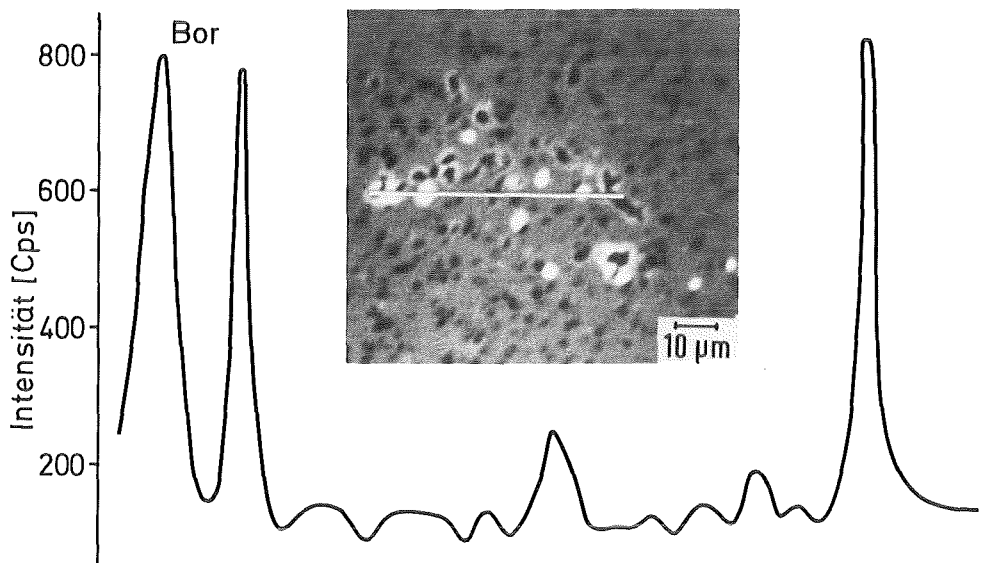


Abb. 12: B-reiche Einschlüsse im SSiC IV

Neben den in inhomogener Verteilung vorliegenden Anreicherungen der Sinteradditive Al und B wurden in den Versuchsmaterialien oxidische Einschlüsse teilweise hoher Konzentration hauptsächlich der Elemente Ca, Mg und Si nachgewiesen. Die Konzentration derartiger Verunreinigungselemente beträgt im Einzelfall  $> 30$  Gew.% bei drastisch erniedrigter Si- bzw. C-Matrixkonzentration.

Einschlüsse aus reinem  $\text{SiO}_2$   $< 5 \mu\text{m}$   $\varnothing$  wurden hauptsächlich im SSiC III nachgewiesen. Die Probenstrom-Abbildung eines derartigen Einschlusses nebst zugehöriger Linienanalyse und charakteristischem Stromverlauf ist in Abb. 13 dargestellt. Weitere Elemente konnten im Bereich des  $\text{SiO}_2$ -Einschlusses nicht nachgewiesen werden.

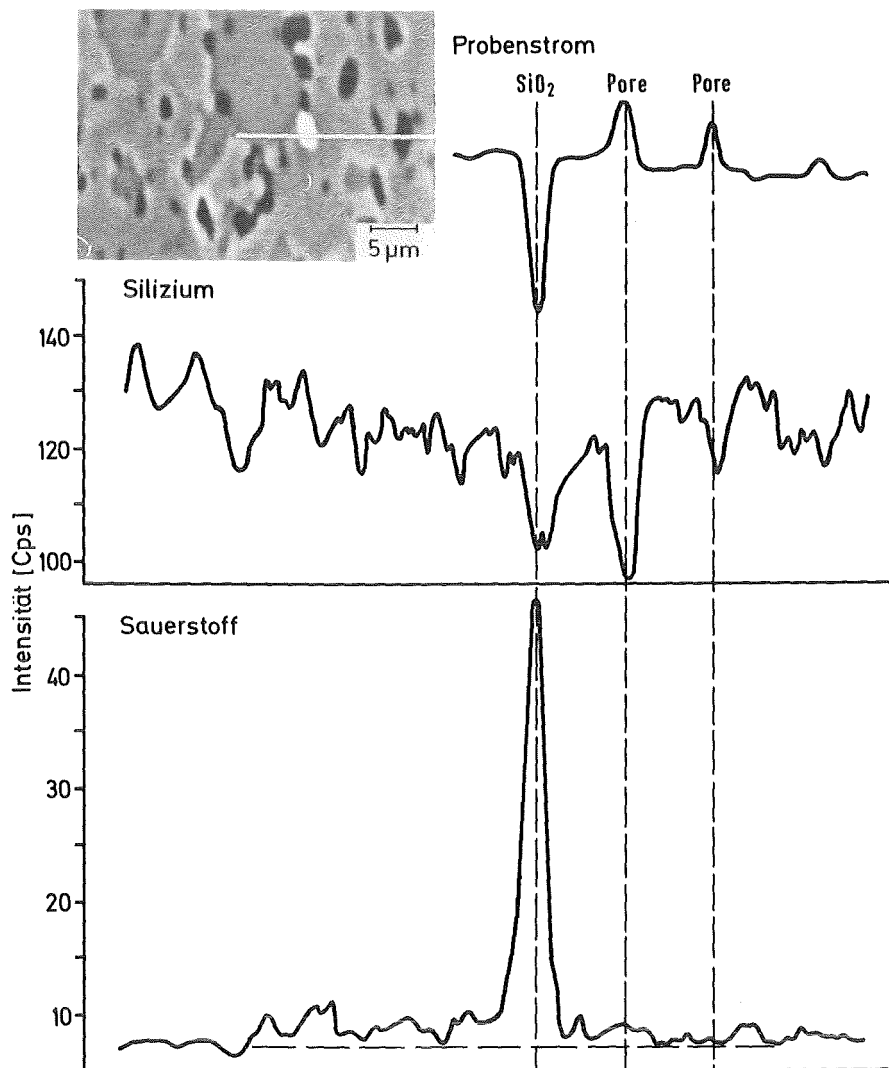


Abb. 13:  $\text{SiO}_2$ -Einschluß im SSiC III

Einschlüsse aus CaO wurden dagegen in den Gefügen aller SSiC-Versuchsmaterialien beobachtet. Die quantitative Bestimmung der Ca-Konzentration ergab Maximalgehalte um 18 Gew.%. Die örtliche Ausdehnung der in unterschiedlicher Dichte vorliegenden Einschlüsse umfaßt in der Regel den Bereich zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$   $\varnothing$ , im hauptsächlich betroffenen SSiC V wurden CaO-Anreicherungen mit bis zu 30  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  nachgewiesen. Weitere Elemente treten nach der WDX-Methode nicht auf. Beispielhaft zeigt Abb. 14 einen charakteristischen CaO-Einschluß im SSiC V. Die Ca- bzw. O-Intensitätszunahme im Bereich des Einschlusses geht aus den entsprechenden Elementverteilungen hervor. Die lokale Intensitätsabnahme der Si-Matrixkonzentration ist aus der Si-Verteilung ersichtlich.

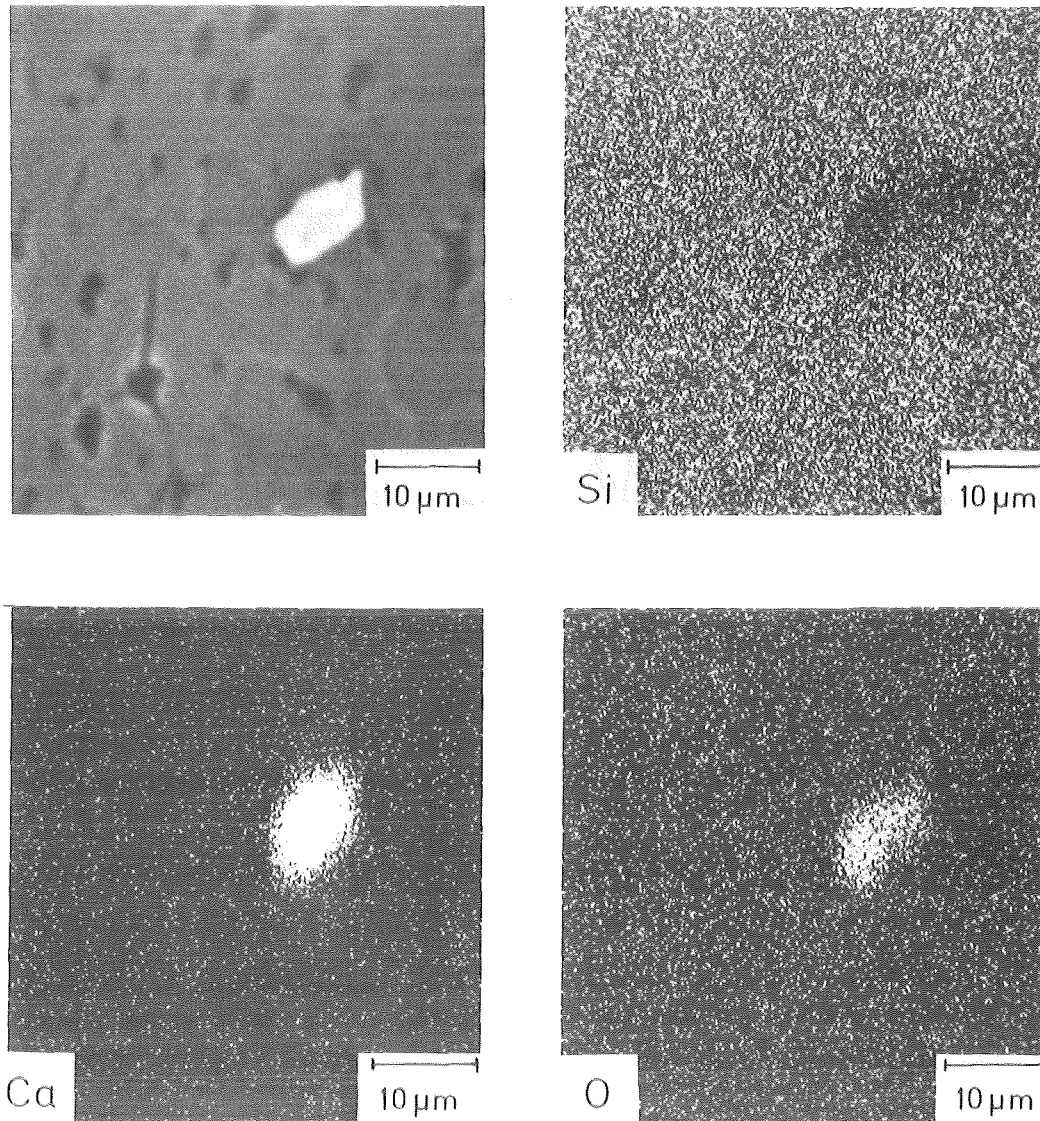


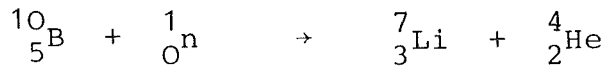
Abb. 14: CaO-Einschluß im SSiC V



#### 6.4. $\alpha$ -Mikroautoradiographie

Mit Hilfe neutronenautoradiographischer Verfahren wurde die Homogenität der B-Verteilung in den (B,C)-dotierten SSiC-Materialien III - VII untersucht. Außerdem wurde die zugehörige mittlere B-Konzentration bestimmt und als Maß für die Festkörperlöslichkeit die örtliche B-Konzentration der Matrices abgeschätzt. Da die Grundlagen autoradiographischer Methoden ausführlich aus der Fachliteratur/101-105/ hervorgehen, soll an dieser Stelle den Erfordernissen der vorliegenden Arbeit entsprechend nur eine kurze Einführung hauptsächlich unter experimentellen und SiC-spezifischen Gesichtspunkten gegeben werden.

Die autoradiographische Abbildung der Mikroverteilung von B beruht auf dessen außerordentlich hohem Wirkungsquerschnitt gegenüber thermischen Neutronen. Entsprechend der Kernreaktion



entstehen  $\alpha$ -Teilchen und Lithiumionen, die mit Kernspurdetektoren nachgewiesen werden können. Während die Lithiumionen nur eine kurze Reichweite besitzen, dringen die  $\alpha$ -Teilchen mehrere  $\mu\text{m}$  in eine während der Bestrahlung auf der polierten Probenoberfläche engaufliegende Kernspurdetektorfolie ein, wobei diese Schädigung durch einen nachfolgenden Ätzprozeß entwickelt werden kann. Das Verfahren erlaubt dann eine halbquantitative Aussage über die Konzentration und räumliche Verteilung der  $\alpha$ -Teilchen emittierenden Nuklide. Obwohl die Nachweisgrenze dieser speziellen Methode nicht eindeutig festlegbar ist /106/, muß in jedem Fall von deren ppm-Empfindlichkeit /107-110/ ausgegangen werden. Die Nachweisgrenze ist maßgeblich abhängig von der Reinheit des thermischen Neutronenflusses, von den zusätzlich in Probenmaterial oder Einbettmasse vorkommenden Elementen und von der Empfindlichkeit der zur Registrierung verwendeten Detektorfolien /106/.

Die Bestrahlungsexperimente wurden im mittlerweile stillgelegten Forschungsreaktor 2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe und im TRIGA-Mark II-Reaktor in Ljubljana durchgeführt. Der vorgegebene Neutronenfluß  $\phi$  der Reaktoren betrug  $2,3 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>·sec bzw.  $1,7 \times 10^8$  n/cm<sup>2</sup>·sec. Als Kernspurdetektoren wurden Cellulose-Acetatfolien sowie Allyl-Diglycolcarbonatfolien verwendet. Die Versuchsmaterialien wurden in hochreines Acrylglas eingebettet. Ein enger, gleichmäßiger Kontakt zwischen Probe und Detektorfolie wurde durch den Einbau in Spezialkassetten gewährleistet. Zur Ermittlung der durch Neutronen hervorgerufenen Untergrundkernspurdichte wurde ein SiC-Einkristall als Standard herangezogen.

#### 6.4.1. Homogenität der Borverteilung

Die optimale Neutronenfluenz  $\Phi = \phi \cdot t$  zur Erzielung von Autoradiographien hoher Ortsauflösung wurde für die jeweiligen Gegebenheiten experimentell durch Vorgabe der Bestrahlungszeit  $t$  bestimmt und lag entsprechend der im Einzelfall vorherrschenden B-Konzentration zwischen  $10^{11}$  und  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>. Nach der Bestrahlung wurden die Detektorfolien 40 min in 25%-iger Natronlauge bei 70°C geätzt und anschließend unter dem lichtoptischen Durchstrahlungsmikroskop ausgewertet.

Typische  $\alpha$ -Mikroautoradiographien (B,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe sind in Abb. 15 dargestellt. B-reiche Regionen erscheinen darin dunkel, verarmte Zonen entsprechend hell. Der unterschiedliche Homogenitätsgrad der einzelnen Versuchsmaterialien ist offensichtlich, die gleichmäßige Verteilung des sinterfördernden Additivs B zumindest für die  $\alpha$ -SSiC-Materialien III-VI nicht gewährleistet. Während großflächige Heterogenitätsbereiche sowohl hoher als auch niedriger B-Konzentration hauptsächlich im SSiC IV auftreten, zeichnet sich SSiC V bei vergleichsweise homogener Matrixkonzentration durch ausgeprägte Verarmungszonen aus. Extrem inhomogen verteilt liegt das B im SSiC VI vor, wo in enger Nachbarschaft und hoher Dichte Zonen unterschiedlichster B-Konzentration

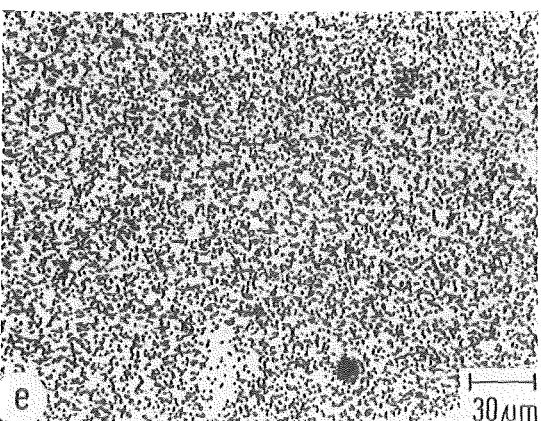
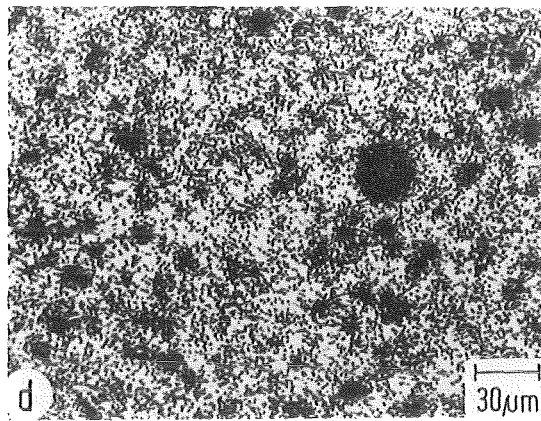
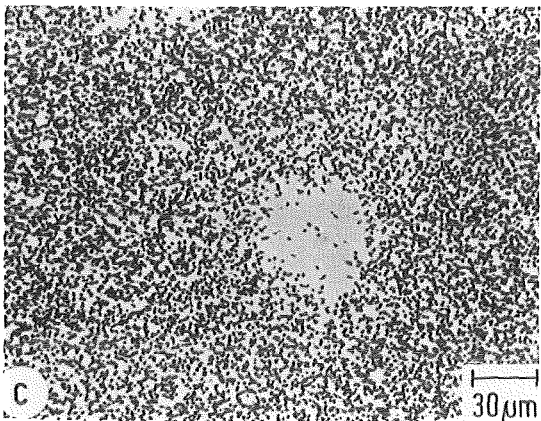
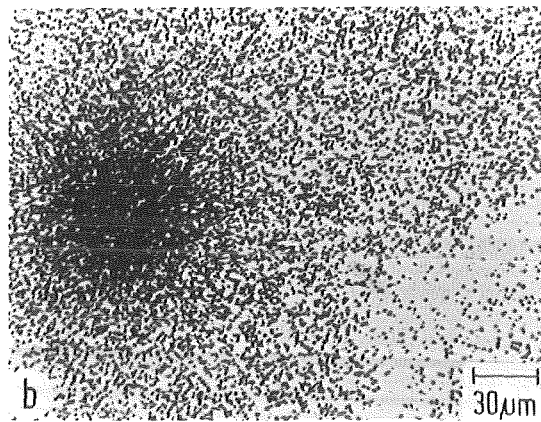
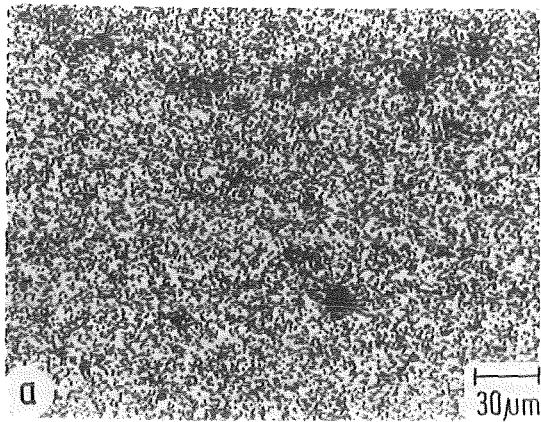


Abb. 15:  $\alpha$ -Autoradiographien  
(B,C)-dotierter SSiC-Ver-  
suchsmaterialien

- a) SSiC III
- b) SSiC IV
- c) SSiC V
- d) SSiC VI
- e) SSiC VII

auftreten. In homogener Verteilung liegt das B dagegen im  $\beta$ -SSiC VII vor, obgleich auch in diesem Material kleinere Unregelmäßigkeiten zu verzeichnen waren.

An Korngrenzen oder in einzelnen Körnern konnten im Rahmen parallel durchgeführter Untersuchungen schwach nach Murakami (vgl. Kap. 5.4) angeätzter Proben keine B-Anreicherungen nachgewiesen werden. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß Autoradiographien chemisch geätzter Proben keinesfalls repräsentative Ergebnisse liefern können und sowohl Entstehungs- als auch Unschärfebereich der emittierten Nuklide mit den mittleren Korngrößen der Versuchsmaterialien korrelieren. Die autoradiographische Abbildung mikrostruktureller Details feinkristalliner Werkstoffe ist daher nur begrenzt bzw. im vorliegenden Fall nicht möglich. Im übrigen wurden die Kernspuren im Bereich B-reicher Zonen beim chemischen Ätzen häufig überentwickelt, sodaß deren lichtmikroskopische Separierung Schwierigkeiten bereitete. Der Optimierung der Detektor-Ätzzeiten ist in diesem Zusammenhang prioritäre Bedeutung hinsichtlich der Interpretation autoradiographischer Untersuchungen beizumessen.

#### 6.4.2. Mittlere Borkonzentration

Zur quantitativen Bestimmung der integralen B-Konzentration wurden die Proben in einem gewissen Abstand ( $\sim 0,5$  mm) vom Kernspurdetektor angeordnet. Dadurch wurde ein beabsichtigter Verlust an räumlicher Auflösung erreicht.

Ziel dieser Maßnahme war die Einstellung annähernd homogener Kernspurdichten  $\rho_m$ . Die Neutronenfluenz wurde so gewählt, daß sich experimentell bewährte Kernspurdichten von  $10^4$  bis  $10^6$  Spuren/cm<sup>2</sup> ergaben. Die Proben wurden daher gleichzeitig einer Fluenz von  $2,09 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Nach erfolgter Bestrahlung wurden die Kernspuren nach 2 verschiedenen Ätzzeiten (40 bzw. 120 min) unter dem Lichtmikroskop ausgezählt. Die erhaltenen Kernspurdichten sind der B-Konzentration und der Fluenz thermischer Neutronen direkt proportional /105,109,

111-113/. Die mittlere B-Konzentration  $C_B$  ergibt sich aus der Beziehung

$$C_B \text{ (At.}\%) = \frac{\rho}{K \cdot \phi} \cdot 100$$

wobei  $K = 8,59 \times 10^3$  Spuren/n das Ansprechverhalten des Allyl-Diglycolcarbonatdetektors gegenüber  $^{10}\text{B}$  (n, $\alpha$ )-Reaktionsprodukten ausdrückt. Die Bestimmungsgröße  $\rho$  ergibt sich aus

$$\rho = \rho_m - \rho_b$$

wobei  $\rho_m$  die gemessene Kernspurdichte und  $\rho_b$  die Untergrundkernspurdichte

$$\rho_b = \rho_o + \rho_{ni} = \rho_o + K_{ni} \cdot \phi$$

darstellen.  $\rho_o = 2,7 \times 10^3$  Spuren/cm<sup>2</sup> ist die Kernspurdichte des unbestrahlten Detektors (im wesentlichen verursacht durch die Anwesenheit von Rn-Gas),  $\rho_{ni}$  die durch Neutronen hervorgerufene Kernspurdichte und  $K_{ni}$  das Ansprechverhalten des Detektors gegenüber geladenen Teilchen (im wesentlichen Rückstoßkerne der in der Detektorfolie vorhandenen leichten Elemente). Durch Bestrahlung von reinem SiC wurde festgestellt, daß  $K_{ni}$  für die zugrunde gelegten Ätzzeiten  $2,07 \times 10^7$  bzw.  $2,77 \times 10^7$  Spuren/n beträgt.

Ergebnisse zur quantitativen Bestimmung der mittleren B-Konzentration gehen aus Tab. 11 hervor. Die Berechnung beruht auf gemittelten Kernspurdichten nach beiden Ätzzeiten. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der chemischen Analysen (vgl. Tab. 4) mitaufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen chemisch und autoradiographisch bestimmter B-Konzentration ist gut, die Tendenz letzterer zu niedrigeren Werten ist auf das lichtoptische Auszählverfahren zurückzuführen.

Material	$\Phi$ (n/cm <sup>2</sup> )	$\rho^*$ (Spuren/cm <sup>2</sup> )	$C_B$ (Gew.%)
SSiC III	$2,09 \times 10^{11}$	$6,93 \times 10^5$	0,21 (0,25 <sup>+</sup> )
SSiC IV	$2,09 \times 10^{11}$	$9,03 \times 10^5$	0,27 (0,34 <sup>+</sup> )
SSiC V	$2,09 \times 10^{11}$	$5,78 \times 10^5$	0,17 (0,23 <sup>+</sup> )
SSiC VI	$2,09 \times 10^{11}$	$1,39 \times 10^6$	0,42 (0,55 <sup>+</sup> )
SSiC VII	$2,09 \times 10^{11}$	$1,24 \times 10^6$	0,37 (0,44 <sup>+</sup> )
Standard	$1,14 \times 10^{13}$	$2,76 \times 10^6$	< 0,0015

\* Mittelwert aus 2 Ätzzeiten (40 und 120 min)

+ Klammerwerte entsprechen der chemischen Analyse

Tab. 11:  $\alpha$ -Autoradiographische Bestimmung der mittleren B-Konzentration (B,C)-dotierter SSiC-Versuchsmaterialien.

#### 6.4.3. Örtliche Borkonzentration

$\alpha$ -Mikroautoradiographien hoher Ortsauflösung (vgl. Kap. 6.4.1) können durch Auswertung nur lokaler Bereiche zur Abschätzung von Festkörperlöslichkeiten dienen /107,109,114/. Die B-Konzentration der Matrices wird dabei durch Auszählen der Kernspurdichten ausgewählter, d.h. an- bzw. abreicherungsfreier Zonen eingegrenzt. Auf diesem Wege erhaltene Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die B-Konzentration der Matrices mit der Zunahme der mittleren B-Konzentration (vgl. Tab. 11) ebenfalls ansteigt. Sehr wahrscheinlich ist dieser Effekt auf die zugrunde liegende Bestimmungsgröße  $\rho$  zurückzuführen. SSiC VI, das aufgrund extrem inhomogener B-Verteilung (vgl. Abb. 15) zur Durchführung des Näherungsverfahrens nicht geeignet ist, wurde hier nur vollständigshalber aufgeführt. Die in diesem Material in enger Nachbarschaft vorliegenden Einschlüsse erschweren die realistische Bestimmung lokaler Kernspurdichten und täuschen dadurch überhöhte Festkörperlöslichkeit vor. In allen übrigen Fällen zeigen die autoradiographisch ermittelten Festkörperlöslichkeiten eine gute Übereinstimmung mit bekannt-

gewordenen Literaturergebnissen/75-77/, die für elementares B mit 0,1 - 0,2 Gew. % angegeben werden (vgl. Kap. 4.3.2). Die dennoch zwischen einzelnen Qualitäten festgestellten Konzentrationsunterschiede sind erheblich.

Material	$\phi$ (n/cm <sup>2</sup> )	$\rho$ (Spuren/cm <sup>2</sup> )	C <sub>B</sub> (Gew. %)
SSiC III	6,64 x 10 <sup>11</sup>	6,0 x 10 <sup>6</sup>	0,06
SSiC IV	2,37 x 10 <sup>11</sup>	6,0 x 10 <sup>6</sup>	0,16
SSiC V	6,64 x 10 <sup>11</sup>	1,3 x 10 <sup>7</sup>	0,12
SSiC VI	2,37 x 10 <sup>11</sup>	1,3 x 10 <sup>7</sup>	0,35
SSiC VII	6,64 x 10 <sup>11</sup>	2,0 x 10 <sup>7</sup>	0,19

Tab. 12:  $\alpha$ -Autoradiographische Bestimmung der örtlichen B-Konzentration (B,C)-dotierter SSiC-Versuchsmaterialien.

#### 6.5. Auger-Elektronenspektroskopie

Bei der mikroanalytischen Untersuchung von Festkörperoberflächen ist man vor allem an Informationen interessiert, die aus den äußeren Atomlagen der Präparate stammen. Oberflächensensitive Untersuchungsverfahren gründen darauf, daß mit Primärteilchen bestimmter Energie angeregte Festkörper neben charakteristischen Matrixsignalen auch oberflächenspezifische Antwortreaktionen aussenden, die nach ihrer Energie-, Massen- oder Winkelverteilung detektiert werden können. Auger-Analysen nehmen unter den oberflächenspezifischen Untersuchungsverfahren eine herausragende Position hinsichtlich dargebotener Leistungsfähigkeit und Aussagekraft ein. Ausgehend von der Tatsache, daß die Sekundärelektronenspektren elektronenstrahl-angeregter Festkörper schwach ausgeprägte, von der Primärenergie unabhängige Intensitätsmaxima zeigen, beruht das Verfahren auf dem spektroskopischen Nachweis der diesen Maxima elementspezifisch zugrunde liegenden Auger-Elektronen. Eine Reihe ausgezeichnete Übersichtsartikel über das Verfahren liegt vor /115-120/, sodaß im folgenden nur auf die wichtigsten Grundlagen eingegangen werden soll.

### 6.5.1. Grundlagen

Auger-Effekte beruhen auf der Deexzitation von in inneren Elektronenschalen ionisierten Atomen. Dabei ausgelöste Sekundärelektronen übertragen die durch Elektronenübergänge freiwerdende Energie - in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenzemission - in strahlungslosen Prozessen auf energetisch benachbarte Elektronen, die die Herkunftsatome als charakteristische Auger-Elektronen mit definierter kinetischer Energie verlassen. Die Indizierung emittierter Auger-Elektronen erfolgt anhand der am jeweiligen Entstehungsprozeß beteiligten Elektronenschalen, ihre kinetische Energie kann in guter Näherung als Funktion der Ordnungszahl bestimmt werden. Nach der Auger-Emission bleiben die Herkunftsatome zweifach ionisiert zurück. Damit sind am Auger-Einzelprozeß mindestens 2 Rumpfpotentiale und 3 Elektronen beteiligt. Die Elemente H und He können deshalb keine Auger-Elektronen emittieren.

Im hier interessierenden engeren Sinne bilden Auger-Effekte die physikalische Grundlage zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Zur Primäranregung werden dabei in der Regel Elektronenquellen verwendet, die den Vorteil guter Fokussierbarkeit besitzen und deren Intensität leicht zu variieren ist. Die vom Objekt emittierten Auger-Elektronen werden üblicherweise im Energiebereich zwischen 25 und 2000 eV analysiert, wobei die notwendige Abtrennung des dominierenden Sekundärelektronenuntergrundes durch elektronische Differentiation vorgenommen wird. Aufgrund der im Festkörper durch inelastische Verluste begrenzten mittleren freien Weglänge der Auger-Elektronen tragen nur wenige oberflächennahe Atomlagen zum Auger-Signal bei. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit erfordert notwendigerweise ausgezeichnete Vakuumbedingungen, um jegliche Umgebungseinflüsse während der Analyse zu unterbinden. Qualitative Aussagen können unter Zuhilfenahme elementspezifischer Empfindlichkeits- oder unabhängiger Eichfaktoren quantifiziert werden. Chemische Informationen über vorliegende Bindungszustände der nachgewiesenen Elemente sind dagegen nur in Ausnahmefällen zu gewinnen. Die Anwendung des Rasterprinzips gestattet Abbildungen ober-



flächlicher Elementverteilungen. Räumliche Elementverteilungen können durch Kombination mit Ionenstrahlätzverfahren erzielt werden. Im dann vorliegenden Spezialfall wird die Intensität der Auger-Elektronen in Abhängigkeit von der abgetragenen Schichtdicke gemessen.

In einfacher Ausführung bestehen AES-Systeme aus einem (guten) Vakuumsystem, einer Elektronenquelle zur Primäranregung und einem Energieanalysator mit zugehöriger Datenverarbeitung. Hinzu kommen eine Ionenquelle zur Aufnahme von Tiefenprofilen und ein Manipulator zur Objektjustierung. Heute übliche Analysatorkonzepte und wichtigere Einflußfaktoren gehen aus dem folgenden hervor.

#### 6.5.2. Analysatoren

Als Energiedetektoren moderner Auger-Systeme haben sich hemisphärische Gegenfeldanalysatoren (RFA) und Zylinderspiegelanalysatoren (CMA) durchgesetzt /121-123/. Aufgrund der herausragenden Bedeutung der Analysatorbauart, insbesondere für die Durchführung fraktographischer Analysen, werden im folgenden die wesentlichen Merkmale beider Konzepte umrissen.

Hauptsächlich unterscheiden sich RFA- und CMA-Analysatoren durch die konstruktive Art und Weise der der Auger-Emission zugrunde liegenden Primäranregung. Während RFA-Analysatoren grundsätzlich durch externe Elektronenquellen gekennzeichnet sind, zeichnen sich CMA-Analysatoren in der Regel durch koaxial integrierte Elektronenkanonen aus. Beide Konzepte bieten Vor- und Nachteile, wobei die erzielbare Transmission und das Signal/Rausch-Verhältnis die prägnanten Kenngrößen darstellen. Während RFA-Analysatoren die Signale weiter Objektbereiche erfassen, arbeiten CMA-Analysatoren aus geometrisch-elektronenoptisch bedingten Ursachen wesentlich selektiver. Die konstruktive Schwierigkeit beim Bau von CMA-Analysatoren besteht darin, die gesamte Elektronenoptik einschließlich notwendiger Fokussierungslinsen im Analysatorgehäuse unterzubringen.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Durchführung von Bruchflächenanalysen ist die geometrische Anordnung zwischen Objektoberfläche, anregender Elektronenquelle und Analysator. Für CMA-Analysatoren mit koaxial integrierter Elektronenquelle und koaxialer Analysatoröffnung spricht die Tatsache, daß sämtliche zur Auger-Emission angeregten Objektregionen im Akzeptanzbereich des Analysators liegen. Beträgt der Einfallswinkel zwischen Elektronenstrahl und Objektoberfläche zudem  $90^\circ$ , so werden topographisch bedingte Abschattungen rauher Oberflächen minimiert. Dagegen werden beim RFA-Analysator durch zwangsläufig streifende Primäranregung selektive Objektbereiche entweder nicht angeregt oder bei geneigtem Analysator nicht erfaßt.

Um Abschattungseffekte zu umgehen, wurden sämtliche Bruchflächenanalysen der vorliegenden Arbeit an HRAES-CMA-Systemen vollzogen. Ein AES-RFA-System wurde lediglich im Rahmen notwendiger Voruntersuchungen eingesetzt.

### 6.5.3. Einflußfaktoren

Einige grundsätzliche Bemerkungen gelten den möglichen Einflußfaktoren Auger-spektroskopischer Untersuchungen. Unter dem Einfluß der Primäranregung können elektroneninduzierte Desorptions-, Dissoziations- und Segregationsprozesse ablaufen /124/. Zersetzungen sind sowohl im nieder- als auch im hochenergetischen Bereich der Auger-Emission zu beobachten. Die Oberflächentopographie der Präparate und deren geometrische Anordnung beeinflussen den zu berücksichtigenden Intensitätsbeitrag durch Elektronenrückstreuung /125/. Hohe Primärelektronenstrahlstromdichten können zur Strahlenschädigung der Präparate führen. Tiefenanalysen können durch hohe Ionenstrahlstromdichten Oberflächendiffusion und -segregation auslösen /126/. Bruchstücke zerschlagener Verbindungen können dabei rekombinieren und ursprünglich nicht vorhandene Verbindungen synthetisieren.

Fehlinterpretationen beruhen hauptsächlich auf Abweichungen von der charakteristischen Peaklage, Peakform und Peakbreite. Derartige, vorwiegend auf Aufladungs- und Matrixeffekte zurückzuführende, zusätzliche Informationen beinhaltende Peakmodifikationen treten bei SiC-Analysen häufiger auf und werden vom Unerfahrenen oft falsch eingeschätzt oder übersehen. Nicht zuletzt deshalb wurden umfangreiche, im folgenden nur punktuell dargelegte Voruntersuchungen durchgeführt, deren Erkenntnisse den eigentlichen AES- und HRAES-Analysen eine analytisch fundierte Ausgangsbasis zugrunde legen.

#### 6.5.4. Voruntersuchungen

Reale Oberflächen unter Atmosphäreneinfluß erzeugter oder entnommener Werkstoffproben sind gekennzeichnet durch umgebungsbedingt verursachte Adsorptions- und Kontaminationseffekte, vorwiegend der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff. Häufig folgen Oxidschichten mitunter passivierender Wirkung oder, noch vor dem eigentlichen Grundwerkstoff, die oberflächeneigenschaften beeinflussende Anreicherungsschichten. Im Falle der vorliegenden SiC-Versuchsmaterialien deuten AES-Tiefenprofilanalysen aufgrund der energetischen Lage des niederenergetischen Si-Peaks (92 eV  $\rightarrow$  76 eV) auf die Ausbildung extrem dünner Oberflächen-Oxidschichten aus SiO<sub>2</sub> hin. Als Konsequenz müssen vor Beginn der eigentlichen Auger-Analysen an Luft exponierter SiC-Materialien deren oberflächliche Kontaminationsschichten durch Sputtern mit Inertgasen im UHV des AES-Systems beseitigt werden /127/.

Darüberhinaus wurde im Rahmen der Voruntersuchungen festgestellt, daß als Maß für die chemische Homogenität der Versuchsmaterialien das Verhältnis der Intensitäten I von C und Si herangezogen werden kann. Die untersuchten Bruch- oder Schliffflächen aller Versuchsmaterialien weisen in hinreichendem Abstand ( $\sim$  10nm) zu ihrer Realoberfläche das gleiche, in etwa konstante Verhältnis

$$\frac{I_C (272 \text{ eV})}{I_{Si} (92 \text{ eV})} = 0.5 \pm 0,05$$

auf. Beispielhaft für die Bruchflächen der SSiC-Materialien I-V zeigt Abb. 16 den Vergleich dieses Verhältnisses in Abhängigkeit von der Sputtertiefe. Der Einfluß der beschriebenen SiO<sub>2</sub>-Kontaminationsschicht ist nach wenigen Atomlagen fast gänzlich überwunden. Mit fortschreitender Sputtertiefe strebt das I<sub>C</sub> (272 eV)/I<sub>Si</sub> (92 eV)-Verhältnis dem genannten Grenzwert für stöchiometrisches SiC entgegen. Die Kenntnis dieses Grenzwertes ermöglicht simultane Homogenitätsbetrachtungen am beliebigen Analysenort und leistet im Rahmen der nachfolgenden AES- und HRAES-Untersuchungen wertvolle Dienste als häufig benötigte Bezugsgröße.

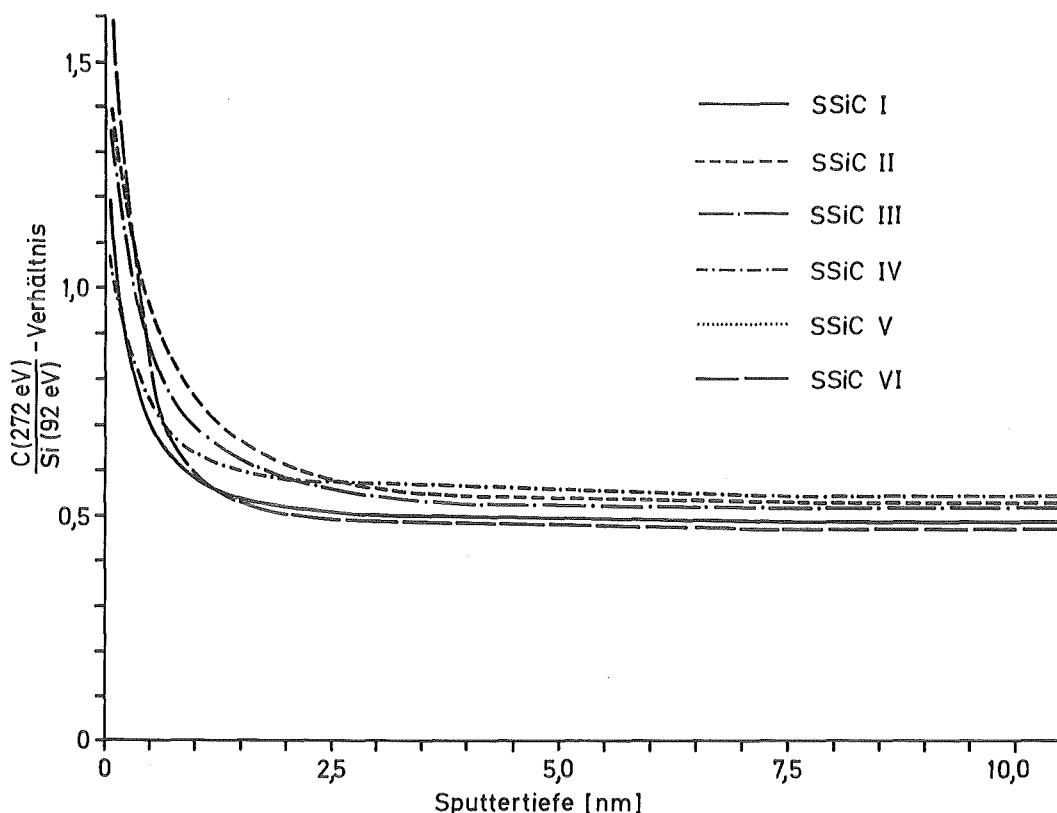


Abb. 16: I<sub>C</sub> (272 eV)/I<sub>Si</sub> (92 eV)-Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputtertiefe für verschiedene SSiC-Versuchsmaterialien

#### 6.5.5. Gefügeinhomogenität

AES-Analysen wurden ergänzend zur WDX-Charakterisierung der Versuchsmaterialien zum Nachweis größerer Gefügeinhomogenitäten in Form von Einschlüssen und Ausscheidungen der Dotierungs- und Verunreinigungselemente durchgeführt. Dabei erzielte Ergebnisse stehen trotz der unterschiedlichen Informationsvolumina und spezifischen Leistungskriterien beider Verfahren im Einklang. Die tatsächliche Ortsauflösung der eingesetzten AES-Systeme lag unter den für den Einzelfall zu optimierenden Betriebsbedingungen (5 bis 8 kV, 0,2 bis 3,5  $\mu\text{A}$ ) zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$ , weshalb auch hier wie schon bei der WDX-Methode nur unbefriedigende Abbildungen interessierender Gefügedetails möglich waren. Untersucht wurden die SSiC-Materialien I-VI in Form an Luft bei Raumtemperatur erzeugter Bruchflächen. Der sprichwörtliche Auger-Vorteil hoher Oberflächenempfindlichkeit konnte insofern aufgrund auftretender Kontaminationseinflüsse sowie zur Grenzflächenanalyse unzureichender Lateralaufklärung nur bedingt ausgenutzt werden. Die feinkörnigen Materialien  $\beta$ -SSiC VII und HIPSiC I und II wurden unter anderem deshalb nach negativ verlaufenen Voruntersuchungen nicht weiter analysiert.

Insgesamt weisen auch die durchgeführten AES-Untersuchungen auf ausgeprägte Inhomogenitätsbereiche in den einzelnen Versuchsmaterialien hin. Fremdphasen und Einschlüsse der Sinterzusätze wurden in sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Ausdehnung in den Gefügen aller untersuchten SSiC-Materialien festgestellt. Insbesondere konnte in diesem Zusammenhang die offensichtlich inhomogene Verteilung der Sinteradditive Al und B entsprechend dotierter Qualitäten analytisch fundiert werden. Charakteristische Aussagen wurden dabei im Rahmen parallel durchgeführter WDX-Messungen bestätigt. Transgranulare Bruchflächenbereiche zeigen in der Regel stöchiometrische  $I_{\text{C}} (272 \text{ eV})/I_{\text{Si}} (92 \text{ eV})$ -Verhältnisse, sofern deren Unterscheidung abbildungstechnisch möglich war. Darüberhinaus deuten erste Hinweise auf in ebenfalls inhomogener Verteilung vorliegende  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen hin. Im

Hinblick auf die differenzierte Analyse von  $C_{\text{frei}}$ -Einschlüssen wird an dieser Stelle auf den Einsatz der leistungsfähigeren HRAES-Methode (vgl. Kap. 6.6) verwiesen.

Beispiele ausgewählter AES-Untersuchungsergebnisse gehen aus den Abbgn. 17 und 18 hervor. So wurden in den Gefügen der (Al,C)-dotierten Materialien SSiC I und SSiC II Al-reiche Gebiete unterschiedlicher Größe und heterogener Verteilung beobachtet. Dreidimensionale Tiefenanalysen derartiger Anreicherungszone weisen auf konstante Al-Gehalte hoher Tiefenausdehnung hin. Die AES-Tiefenanalyse einer Al-Anreicherungszone extremer Ausdehnung  $> 1 \text{ mm}^2$  ist in Abb. 17 dargestellt. Dabei wurde unter Zugrundelegung einer Ar-Sputterrate von 12 nm/h eine nahezu konstante Al-Konzentration bis in 1,4  $\mu\text{m}$  Tiefe nachgewiesen. Gleichzeitig liegt ein gegenüber stöchiometrischem SiC abgereichertes  $I_C$  (272 eV)/ $I_{Si}$  (92 eV)-Verhältnis vor. In Oberflächennähe beeinflussen Kontaminationseffekte den Verlauf der Konzentrationsprofile bis in 100 nm Tiefe. Die rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Anreicherungszone konnte im vorliegenden Spezialfall aufgrund der charakteristischen Morphologie und Ausdehnung nachträglich erzeugt werden.

Größere Anteile der untersuchten Bruchflächen zeigen darüber hinaus in heterogener Kombination und Konzentration auftretende Anreicherungen der Elemente B, N, O, Na, Al, S, K, Ca, Cr, Fe, Ni und Cu. Beispielhaft für das (B,C)-dotierte SSiC IV zeigt Abb. 18 die Auger-Verteilung der Elemente B, K, Na und O sowie charakteristische AES-Punktanalysen heterogener Anreicherungszone. Die inhomogene Verteilung der Verunreinigungselemente und Sinteradditive ist ersichtlich. In einigen Fällen war es aufgrund der Oberflächensensitivität des Verfahrens nicht möglich, im Bereich charakteristischer Inhomogenitäten die Matrixelemente Si oder C überhaupt nachzuweisen. O-reiche Einschlüsse in den Versuchsmaterialien enthalten vereinzelt Al und weitaus häufiger Na, K oder Ca als Begleit-elemente. Insbesondere die Alkalimetalle liegen mitunter in

so hoher Konzentration vor, daß hinsichtlich des hier nicht in adsorbierter Form vorliegenden O-Gehaltes mit dem Auftreten silikatischer Phasen gerechnet werden kann.

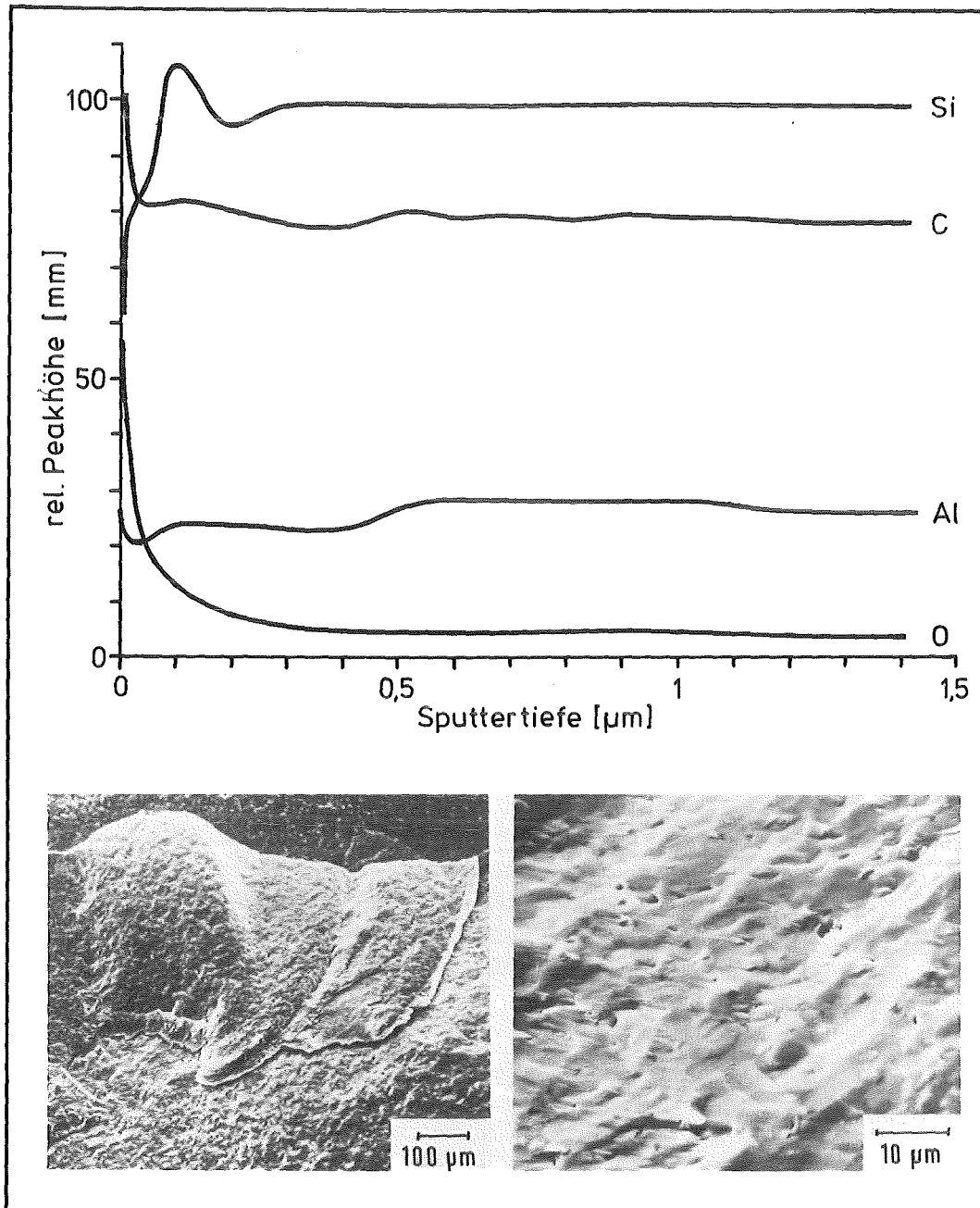


Abb. 17: Tiefenanalyse einer Anreicherungszone im SSiC I und rasterelektronenmikroskopische Abbildung nach Ionenstrahlabtrag.

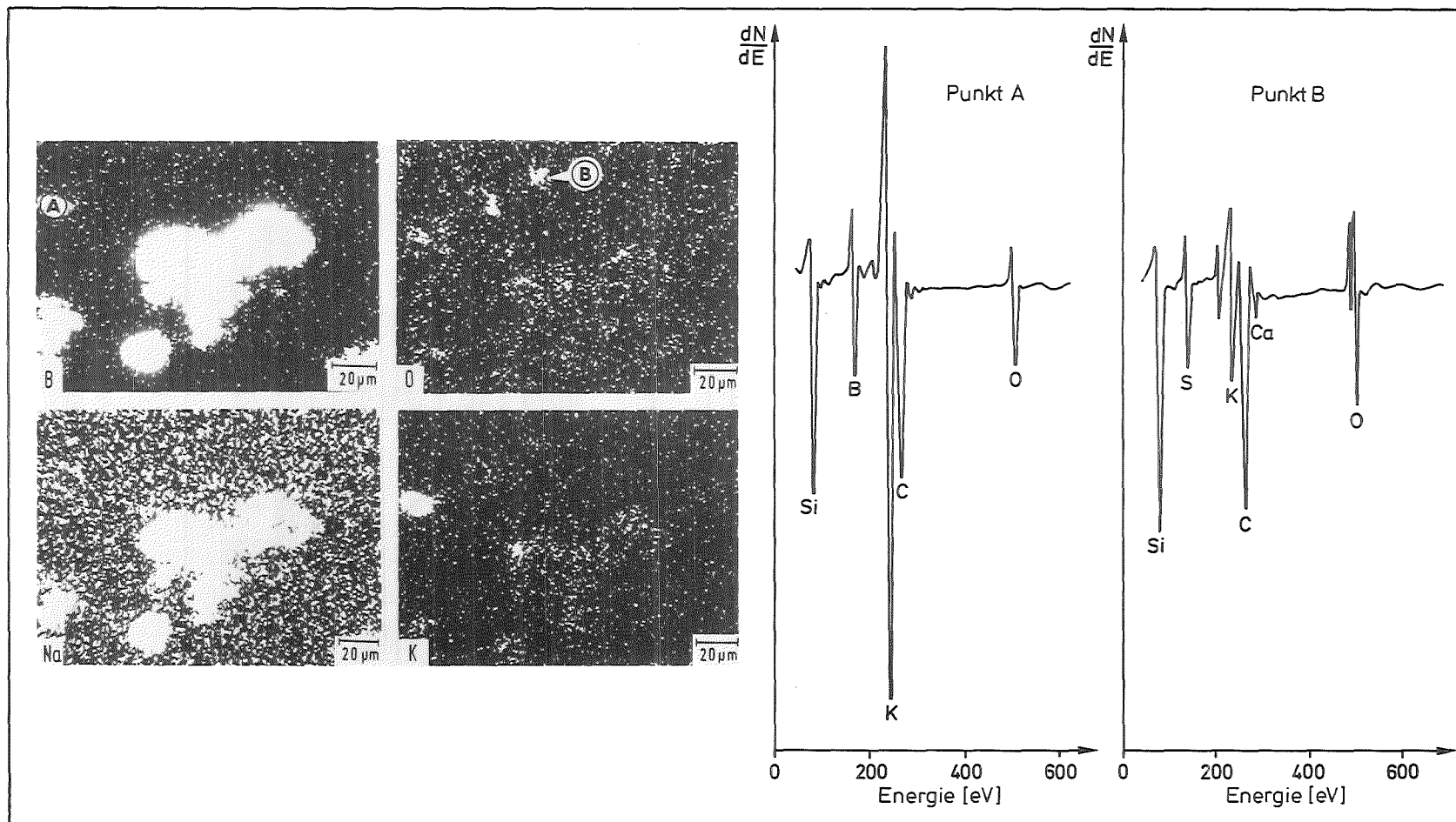


Abb. 18: Punktanalysen und Elementverteilungen inhomogener Anreicherungs-zonen im SSiC IV



## 6.6. Hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie

Neben der AES- und WDX-Charakterisierung größerer Gefügeinhomogenitäten wurden zur Identifizierung von Mikroheterogenitäten und Beschreibung von Korngrenzenzuständen abbildende HRAES-Untersuchungen durchgeführt. Fortgeschrittene HRAES-Systeme bieten aufgrund hoher Lateralaufklärung bei Auger-spezifischer Tiefen- und Nachweisempfindlichkeit gegenüber konventionellen AES-Spektrometern wesentliche Vorteile bezüglich der Zugriffsmöglichkeit auf singuläre Gefügedetails. Korngrenzenanalysen können dabei an im UHV-erzeugten Bruchflächen unter Vermeidung schädlicher Kontaminationseinflüsse vollzogen werden. Grundsätzliche Anmerkungen zur Lateralaufklärung und in situ Erzeugung kontaminationsfreier Oberflächen werden im folgenden gegeben.

### 6.6.1. Lateralaufklärung

Die Fähigkeit, dicht benachbarte Objektbereiche getrennt erfassen zu können, ist von ausschlaggebender Bedeutung. Im Gegensatz zu elektronenstrahlangeregten Matrixverfahren, deren laterale Auflösung durch das Elektroneneindringvolumen bestimmt wird, ist für das Ortsauflösungsvermögen oberflächensensitiver Verfahren die geringe Austrittstiefe der Sekundärsignale verantwortlich. Als ortsauflösungsbestimmende Kenngröße der HRAES-Methode ist in diesem Zusammenhang der Durchmesser des anregenden Primärelektronenstrahls anzusehen. Im Bemühen, die Primärstrahldurchmesser zu verringern, müssen wegen der gleichzeitigen Intensitätsabnahme Elektronenquellen hoher Richtstrahlwerte eingesetzt werden. Dabei können heute mit  $\text{LaB}_6$ -Einkristall- oder Feldemissionskathoden Strahldurchmesser  $< 25$  nm erzielt werden. Abbildende HRAES-Systeme können somit hinsichtlich ihres Ortsauflösungsvermögens durchaus mit herkömmlichen Elektronenmikroskopen, die bekanntlich mit wesentlich höheren, präparatbeeinflussenden Beschleunigungsspannungen arbeiten, konkurrieren.

### 6.6.2. UHV-Brucherzeugung

Zur Erzeugung kontaminationsfreier Bruchoberflächen wurde eine Zusatzvorrichtung eingesetzt, die es gestattet innerhalb der HRAES-Vakuumapparatur Präparate bestimmter Geometrie in situ zu brechen. Bewährt hat sich die Verwendung zylindrischer Probestäbchen, deren typische Durchmesser bei Höhen von 18 bis 25 mm zwischen 1,5 und 3,5 mm liegen. Zur Erleichterung des Bruchvorganges und zur Erzielung möglichst ebener Bruchflächen werden die Probestäbchen mittig angekerbt und gegebenenfalls über die Probenhalterung durch ein geschlossenes System mit flüssigem  $N_2$  gekühlt. Die dabei erreichbare Minimaltemperatur der zu brechenden Objekte liegt zwischen  $-120$  und  $-150^{\circ}C$ . Bei tiefen Temperaturen wurde gegenüber Raumtemperaturversuchen auch für die vorliegenden Versuchsmaterialien eine Tendenz zum verstärkt auftretenden Korngrenzenbruch beobachtet.

Nach dem Brechen wird die im Probenhalter verbleibende Stäbchenhälfte im UHV in die Arbeitsposition vor dem CMA-Analysator transferiert. Durch simultane Sekundärelektronenabbildung kann entschieden werden, ob interkristalliner, transkristalliner oder duktiler Bruchmodus vorliegt. Selektierte Details, wie z.B. Mikroheterogenitäten und offenliegende Korngrenzen, können dabei kontaminationsfrei durch Punktanalysen hoher Ortsauflösung identifiziert werden.

### 6.6.3. $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität

Die eigentliche Mikroheterogenität vor allem der SSiC-Versuchsmaterialien umfaßt charakteristische, die Gefügemorphologien beherrschende Anreicherungen freien Restkohlenstoffs. Abgesehen von einigen ersten Hinweisen /4-6,8,72/ konnten  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen im Rahmen bisheriger, insbesondere rasterelektronenmikroskopischer Charakterisierungsmaßnahmen aufgrund ungenügenden Phasenkontrastes nur bedingt erkannt bzw. analytisch nicht erfaßt werden. Dagegen wurde durch den Einsatz der abbildenden HRAES-Methode erstmals eine

differenzierte Charakterisierung der typischen  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität vorgenommen.

HRAES-Ergebnisse in situ erzeugter Bruchoberflächen deuten auf Einschlüsse des als Desoxidierungshilfe verwendeten C-Zusatzes hin. Unter Berücksichtigung der charakteristischen C (272 eV)-Peakform /118/ entsprechender Punktanalysen sowie diffraktometrischer Vergleichsbestimmungen tritt die  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität in graphitischer Form auf. Im Inneren der  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen wurden charakteristische Begleitelemente bzw. Zweitphasen nachgewiesen und morphologische Unterscheidungsmerkmale festgestellt. Die begleitenden Elemente sind ausschließlich Sinteradditive, Kombinationen mit Verunreinigungselementen wurden mit einer Ausnahme nicht beobachtet. Die Durchmesser typischer  $C_{\text{frei}}$ -Einschlüsse liegen im Bereich zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$ , vereinzelt wurden vorwiegend in (B,C)-dotierten Versuchsmaterialien singuläre Agglomerate  $> 10 \mu\text{m} \varnothing$  festgestellt. Im Widerspruch zu den chemischen Analysen (vgl. Tab. 4) entstand der Eindruck, daß (B,C)-dotierte Versuchsmaterialien  $C_{\text{frei}}$ -reicher als (Al,C)-enthaltende sind. Unter Berücksichtigung der der chemischen Bestimmung zugrundeliegenden Differenzmethode (vgl. Kap. 5.2) ist in diesem Zusammenhang nicht auszuschließen, daß die gewählte Vorgehensweise insbesondere im Falle der in stärkerem Maße (vgl. Kap. 5.5) transgranular brechenden (B,C)-dotierten Qualitäten nicht unbedingt zur vollständigen  $C_{\text{frei}}$ -Herauslösung führt. Stereologische  $C_{\text{frei}}$ -Bestimmungen aus HRAES-Verteilungsanalysen von Schliffflächen können andererseits aufgrund unvermeidbarer Verfälschung durch Präparationseffekte nicht durchgeführt werden. Abschätzungen aus Verteilungsanalysen der Bruchoberflächen zeigen in erster Näherung eine befriedigende Übereinstimmung zwischen chemisch und stereologisch ermittelter Konzentration.

Zur Quantifizierung  $C_{\text{frei}}$ -begleitender Zweitphasen wurden elementspezifische Empfindlichkeitsfaktoren herangezogen /128-130/. Die resultierende Berechnung vorliegender Kon-

zentrationen beinhaltet relative Genauigkeiten zwischen 10 und 30% /130,131/. Als Fehlerursachen sind u.a. Oberflächenrauigkeiten, Peakmodifikationen im Falle geänderter chemischer Bindungsverhältnisse sowie unbekannte Einflußgrößen mittlerer freier Weglängen und Rückstreufaktoren zu benennen /129/. In den Spektren durchgeführter Punktanalysen neben  $C_{\text{frei}}$  in geringer Konzentration auftretende Si-Gehalte sind auf im Umfeld und/oder Untergrund miterfaßtes Si der SiC-Matrices zurückzuführen.

#### 6.6.3.1. (Al,C)-dotiertes SSiC

Die  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität der (Al,C)-dotierten SSiC-Versuchsmaterialien I und II umfaßt vorwiegend zerklüftete Einschlüsse  $< 3 \mu\text{m } \varnothing$ . Im Inneren der charakteristischen  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen wurden durch HRAES-Punktanalysen für beide Qualitäten geringe, nicht auf Korngrenzennähe (vgl. Kap. 6.6.4.1) zurückzuführende Al-Konzentrationen  $< 3 \text{ At.}\%$  nachgewiesen. Der analytisch identische Befund beider Materialien ist beispielhaft für SSiC I in Abb. 19 dargestellt. Entsprechend der auftretenden Si-Intensität kann unter Ansehung genannter Matrixeinflüsse die Bildung ternärer Si-Al-C-Verbindungen neben graphitischem Restkohlenstoff seitens der Nachweismethode nicht ausgeschlossen werden.

#### 6.6.3.2. (B,C)-dotiertes SSiC

(B,C)-dotierte  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien zeichnen sich hinsichtlich typischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität in charakteristischer Weise durch begleitend auftretende B-Gehalte und im Einzelfall vorliegende B-Verbindungen aus. Die jeweilige Zusammensetzung ist als Materialcharakteristikum anzusehen. Die Durchmesser der Anreicherungen liegen im Bereich zwischen 2 und 5  $\mu\text{m}$ , vorwiegend im SSiC IV auftretende gestreckte Einschlüsse zeigen typische Aspektverhältnisse  $< 3$ . Darüberhinaus wurden größere  $C_{\text{frei}}$ -Agglomerate  $> 10 \mu\text{m } \varnothing$  ausschließlich in den Gefügen (B,C)-dotierter  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien beobachtet.

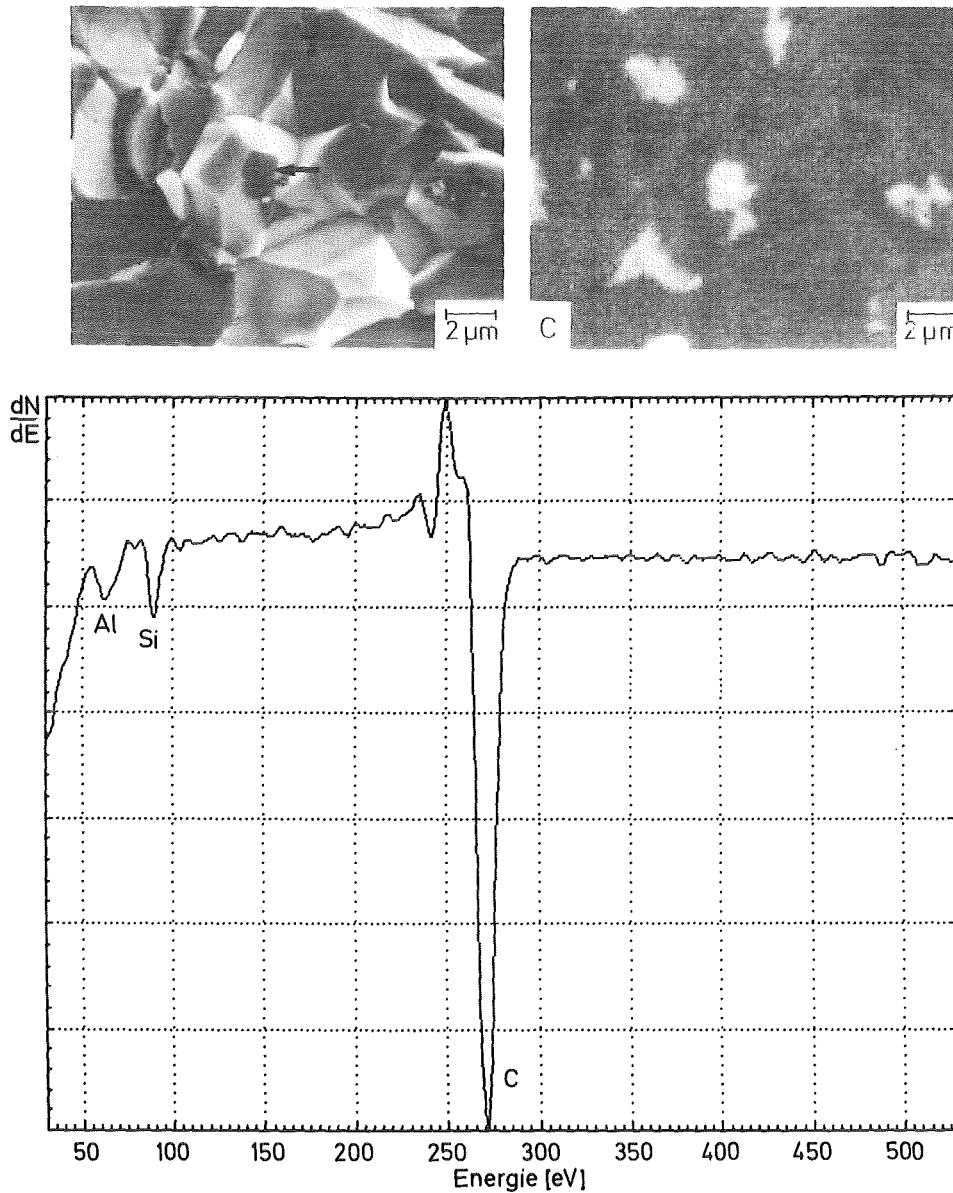


Abb. 19:  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität im (Al,C)-dotierten SSiC I

Im einzelnen gehen die analytischen Befunde (B,C)-dotierter  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien aus den Abbgn. 20, 21 und 22 hervor. Abb. 20 zeigt neben grundsätzlich beobachteter B-Konzentration < 6 At.% den Nachweis von stöchiometrischem BN im SiC III. Die festgestellte N-Konzentration liegt als Verunreinigung vor, BN wurde nicht als Additiv eingesetzt.

Einphasige  $C_{\text{frei}}$ -begleitende B-Anreicherungen treten in den Versuchsmaterialien SSiC IV und SSiC V auf. Der analytisch identische Befund beider Werkstoffe ist beispielhaft für

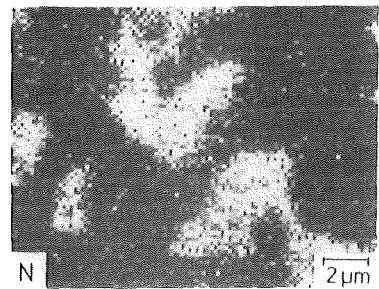
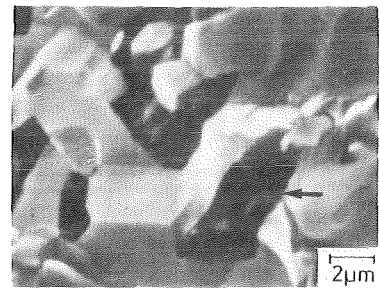
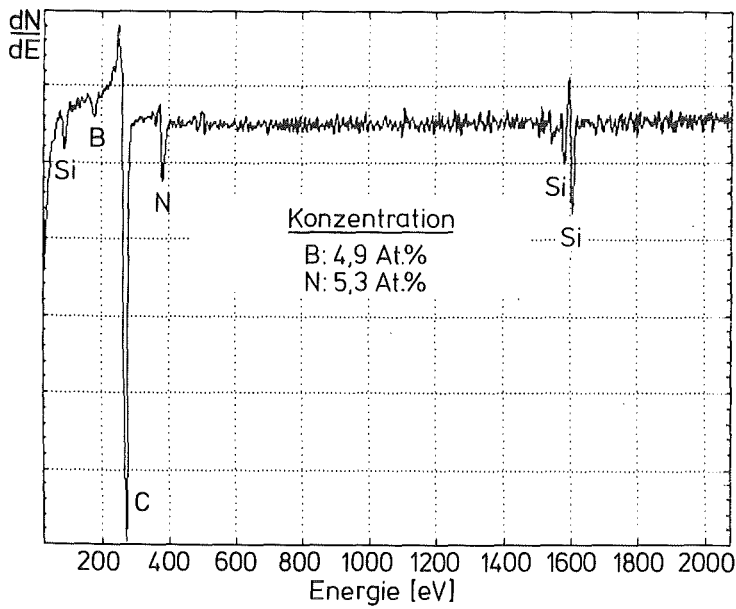
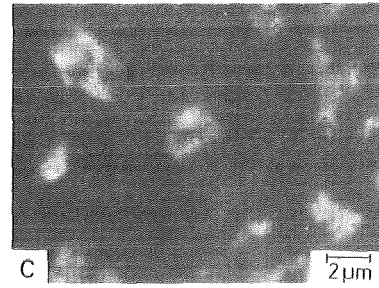
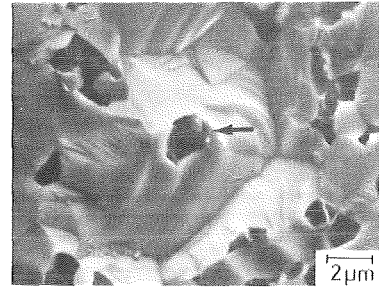
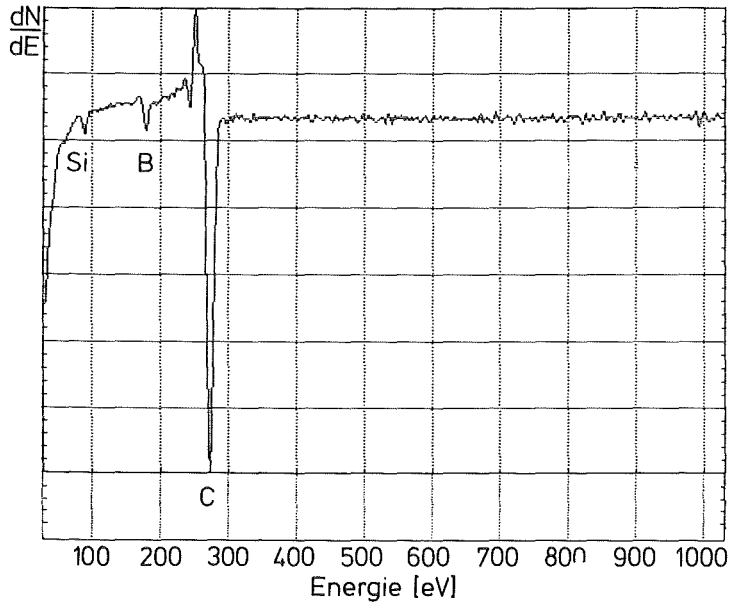


Abb. 20:  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität und Nachweis von BN im (B,C)-dotierten SSiC III

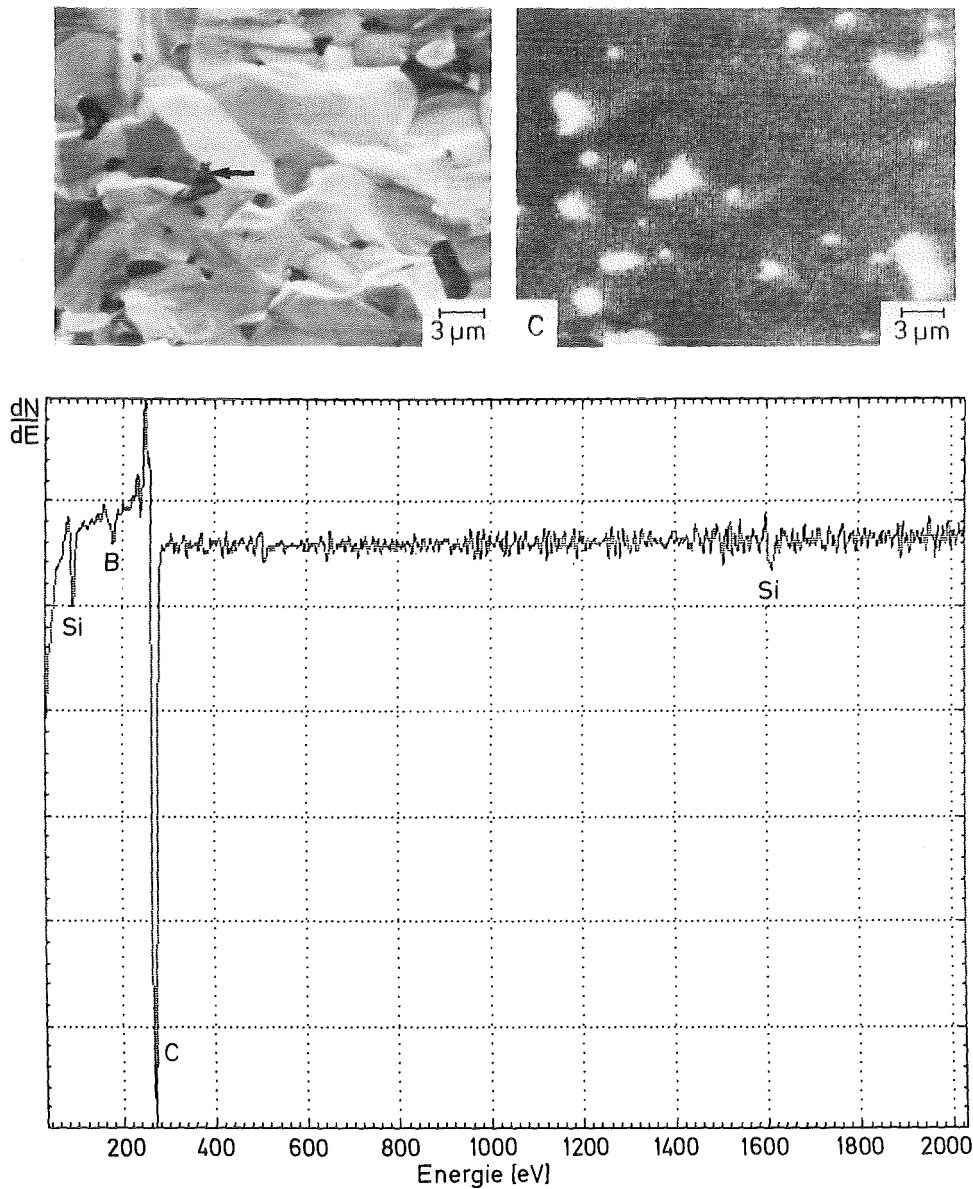


Abb. 21:  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität im (B,C)-dotierten SSiC IV

SSiC IV in Abb. 21 dargestellt, die innerhalb der  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität nachgewiesene B-Konzentration beträgt  $< 5$  At.%.

$C_{\text{frei}}$ -Agglomerate  $> 10 \mu\text{m } \varnothing$  treten vorwiegend im spritzgegossenen SSiC VI auf. Abb. 22 zeigt neben grundsätzlich beobachteter B-Anreicherung den Nachweis von stöchiometrischem  $B_4C$  im Randbereich charakteristischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität. Hier aufgrund hoher B-Konzentration durchführbare Verteilungsanalysen gestatten im elektronenoptischen Abbild detaillierte Zuordnungen.

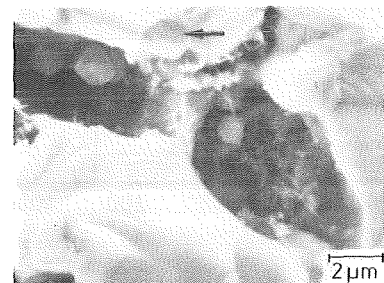
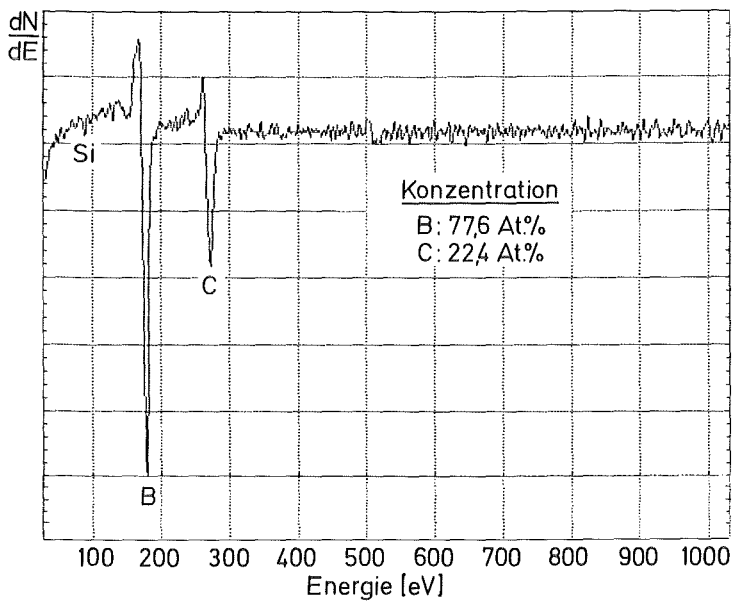
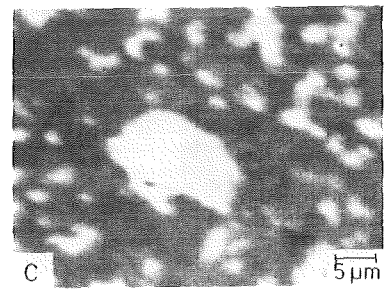
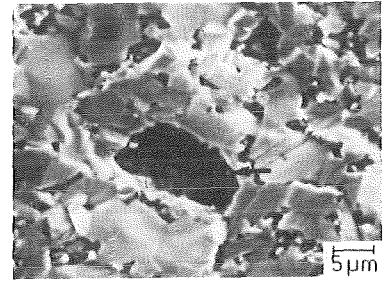
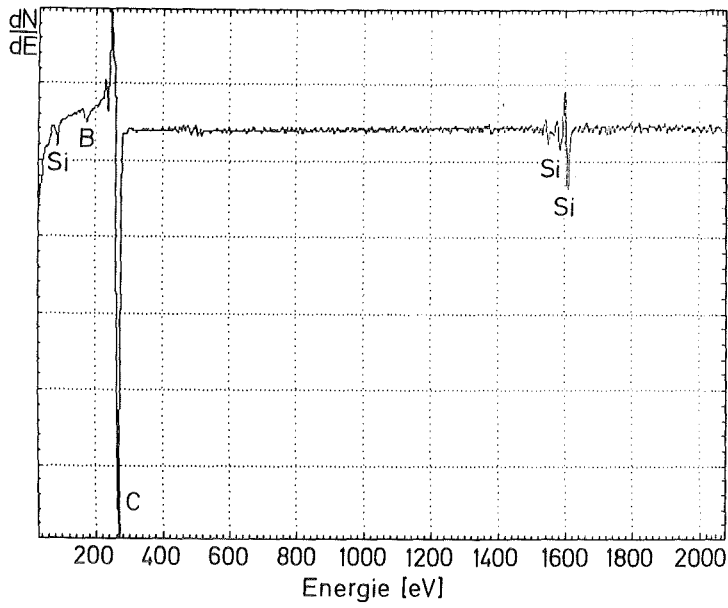


Abb. 22: C<sub>frei</sub>-Mikroheterogenität und Nachweis von B<sub>4</sub>C im (B,C)-dotierten SSiC VI



Im Gegensatz zu (B,C)-dotierten  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffen treten  $C_{\text{frei}}$ -begleitende B-Anreicherungen im  $\beta$ -SSiC VII nicht auf. Die vorliegende  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität zeichnet sich durch außerordentlich gleichmäßige Verteilung gleichförmiger Partikel  $< 2 \mu\text{m} \varnothing$  aus. Die reine  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität geht aus Abb. 23 hervor, im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit ( $< 0,2 \text{ At.}\%$ ) wurde B in keinem Fall festgestellt.

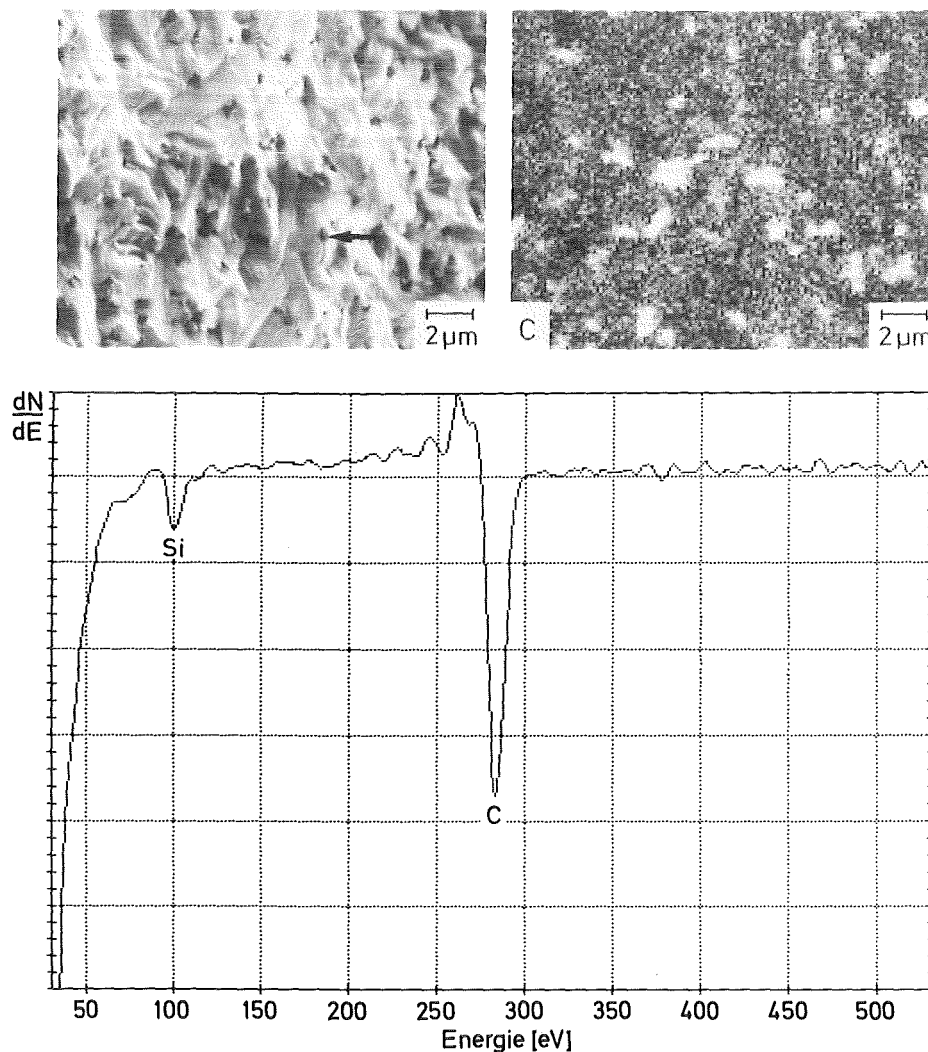


Abb. 23:  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität im (B,C)-dotierten  $\beta$ -SSiC VII

#### 6.6.3.3. HIPSiC

In Analogie zum analytischen Befund der SSiC-Versuchsmaterialien wurden ausschließlich im HIPSiC I ebenfalls  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen festgestellt. Dagegen ist die Existenz freien

Restkohlenstoffs im HIPSiC II nach umfangreichen Untersuchungen auszuschließen (vgl. Tab. 4).

HRAES-Verteilungsanalysen weisen für HIPSiC I eine vergleichsweise unregelmäßige Konzentration zerklüfteter  $C_{\text{frei}}$ -Einschlüsse  $< 2 \mu\text{m } \varnothing$  nach. Größere  $C_{\text{frei}}$ -Agglomerate wie im Falle der SSiC-Versuchsmaterialien wurden nicht beobachtet, die Dichte der vorliegenden  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität entspricht derjenigen (Al,C)-dotierter SSiC-Qualitäten. Die Spektren zugehöriger Punktanalysen zeigen, wie aus Abb. 24 hervorgeht, neben dem erwähnten Si-Matrixeffekt keine weitere Fremdintensität. Die dargestellte Verteilungsanalyse entstammt einer Zone geringerer Einschlußdichte, die Gefügezuordnung im elektronenoptischen Abbild ist in diesem Zusammenhang noch durchführbar.

Der Nachweis graphitischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität im als zusatzfrei spezifizierten HIPSiC I läßt, auch im Vergleich mit bisher untersuchten SSiC-Morphologien, eindeutige Schlußfolgerungen zu. Während die Herstellung von HIPSiC I offensichtlich wie bei der konventionellen Drucklossinterung den Einsatz desoxidierender C-Zusätze beinhaltet, erfolgt die Verdichtung von HIPSiC II anscheinend ohne C-Zugabe. Resultierende HIPSiC II-Produktgefüge zeichnen sich daher durch Abwesenheit SSiC-typischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität aus. Anhand der Untersuchungen zum Korngrenzenzustand beider HIPSiC-Versuchsmaterialien werden die getroffenen Aussagen im folgenden erneut aufgegriffen und ihre Richtigkeit durch weitere oberflächenspezifische Ergebnisse bestätigt.

#### 6.6.4. Korngrenzenzustand

Die mikrochemische Charakterisierung der Korngrenzenbereiche als eine der zentralen Fragestellungen der vorliegenden Arbeit umfaßt abbildende HRAES-Punktanalysen ausschließlich in situ erzeugter Bruchoberflächen unter Quantifizierung nach-

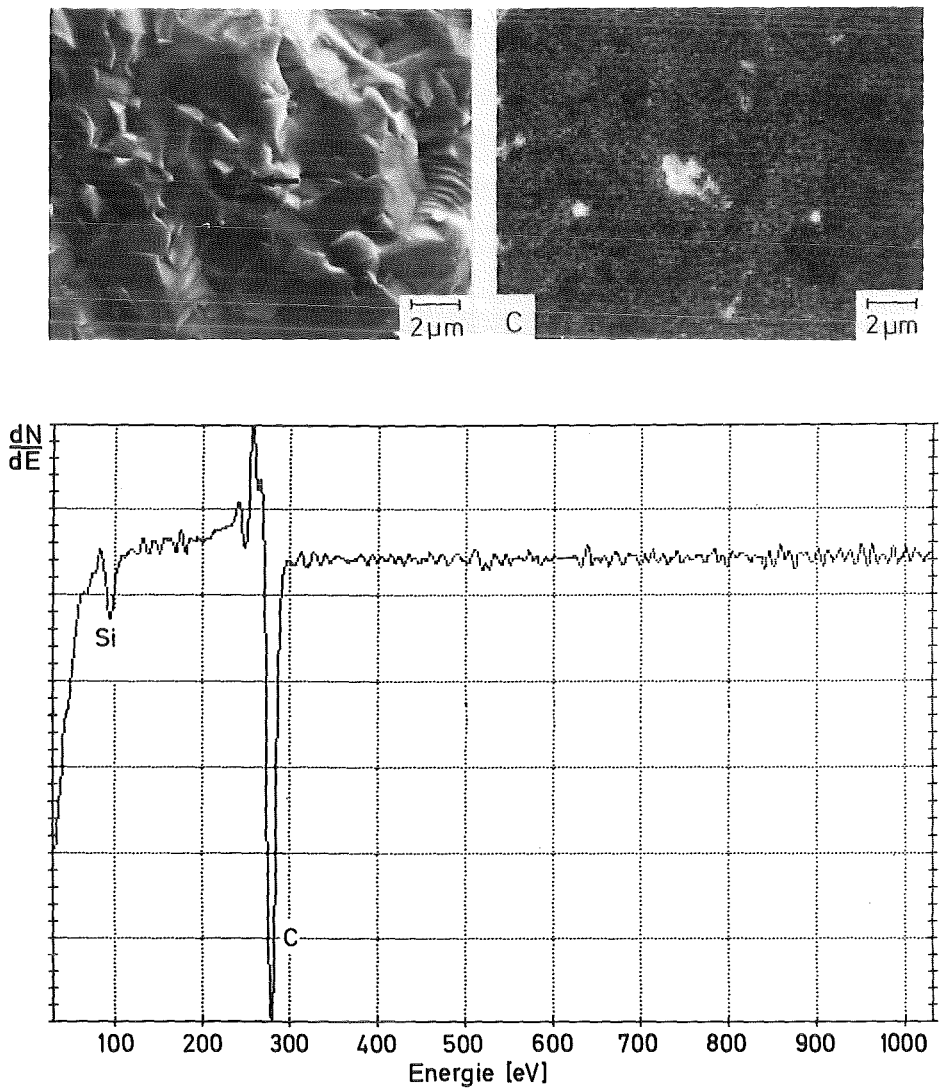


Abb. 24:  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität im HIPSic I

gewiesener Segregationsphänomene und Berücksichtigung nicht grundsätzlich auszuschließender Adsorptionseinflüsse. Schichtdickenbestimmungen ultradünner Bereiche wurden unter Zugrundelegung bekannter  $Ta_2O_5$ -Sputterraten unter streifendem Ar-Abtrag (2 kV,  $15^\circ$ , 30 sec) vorgenommen, selektiver Angriff kann dabei für SiC-Matrices ausgeschlossen werden /127/. Die Konzentrationen auftretender Segregationsschichten wurden wie zuvor unter Zugrundelegung elementspezifischer Empfindlichkeitsfaktoren /128-130/ errechnet.

#### 6.6.4.1. (Al,C)-dotiertes SSiC

Bedingt durch hohen Intergranularbruchanteil (vgl. Kap. 5.5) und vergleichsweise günstige elektrische Leitfähigkeit (vgl. Tab. 7) (Al,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe können HRAES-Korngrenzenuntersuchungen auch maximaler Ortsauflösung ohne Einschränkung zeitraubender Detailselektierung ( $\rightarrow$  Kontamination) oder Ergreifung besonderer Maßnahmen, z.B. zur Unterbindung von Aufladungseffekten ( $\rightarrow$  Peakmodifikation), unter senkrechter 10 kV-Primäranregung durchgeführt werden. Im Einzelspektrum andeutungsweise nachgewiesene O-Intensität kann dabei im Rahmen geeigneter Vergleichsanalysen inter- bzw. transkristalliner Bereiche in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Bruchvorgang grundsätzlich auf reine Restgaskontamination zurückgeführt werden. Unter der gegebenen Vakuumbüte ( $< 10^{-8}$  Pa, N<sub>2</sub>-Kühlfalle, Ti-Sublimation) wurde selektive Kontamination auch im Falle vorliegender Getterelemente, was für den weiteren Verlauf der Untersuchungen (Al,C)-dotierter SSiC- sowie undotierter HIPSiC-Versuchsmaterialien Bedeutsamkeit erlangt, nicht beobachtet. Zur Absicherung dieser Feststellung wurden u.a. Untersuchungen an reinem Al durchgeführt und entsprechende Kontaminationskinetiken aufgenommen.

Typische HRAES-Korngrenzenanalysen gehen aus den Abbgn. 25, 26 und 27 bzw. 28 und 29 hervor, die Punktanalysen zugrundeliegenden Objektbereiche wurden gekennzeichnet. Abb. 25 zeigt den Korngrenzenzustand im (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, C)-dotierten SSiC I, die Anreicherung der grundsätzlich gemeinsam auftretenden Elemente Al und B ist ersichtlich. Integrale B-Gehalte (Al, C)-dotierter Sorten betragen nach der chemischen Analyse  $< 0,2$  At.% (vgl. Tab. 4). Die äußerst geringe Tiefenausdehnung der nachgewiesenen Korngrenzenbelegung geht aus der Zusammenstellung expandierter Spektren in Abb. 26 hervor. Der Korngrenzenzustand nach der Schichtdickenbestimmung unter Ar-Abtrag  $< 1$  nm ist mit dem analytischen Befund transgranularer Bereiche unmittelbar vergleichbar, das stöchiometrische C (272 eV)/Si (92 eV)-Verhältnis der Matrix wie-

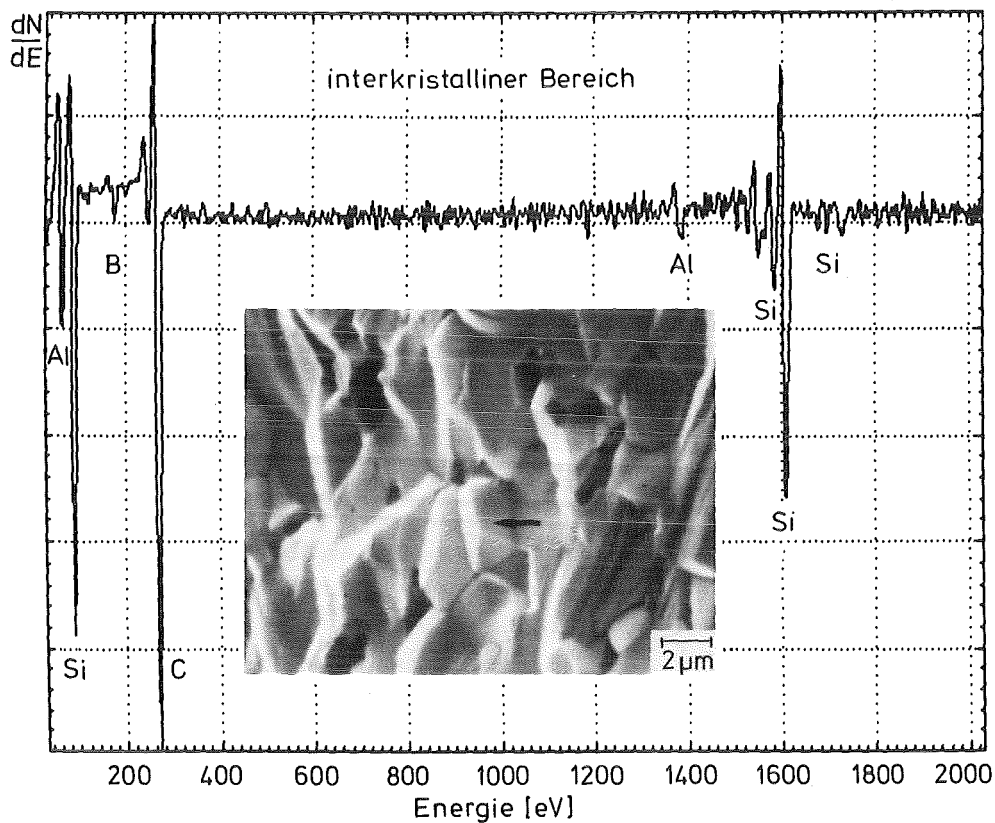


Abb. 25: Korngrenzenzustand im  $(\text{Al}_4\text{C}_3, \text{C})$ -dotierten SSiC I

derhergestellt. Die Al-Konzentration dieser Grenzflächen- bzw. Korngrenzensegregation beträgt zwischen 5 und 6 At.%, der B-Gehalt liegt zwischen 4 und 5 At.% (vgl. Anmerkungen im folgenden). Abbildende Darstellungen der Grenzflächenbelegung sind im Einzelfall günstig gearteter Objektbereiche möglich, das Beispiel einer Al-Verteilungsanalyse ist aus Abb. 27 ersichtlich.

Der Korngrenzenzustand für das  $(\text{AlN}, \text{C})$ -dotierte Versuchsmaterial SSiC II geht aus Abb. 28 hervor, neben Anreicherungen der Elemente Al und B beinhalten die Spektren durchgeführter Punktanalysen geringe, auf das verwendete Additiv AlN zurückzuführende N-Gehalte. Wie im Falle des SSiC I treten die segregierten Elemente grundsätzlich gemeinsam auf. Die geringe Tiefenausdehnung der Anreicherungsschichten ist aus Abb. 29 ersichtlich, der Korngrenzenzustand nach Abtrag weniger Atomlagen  $< 1 \text{ nm}$  zeigt ausschließlich die Matrixelemente Si und C in wiederhergestellter Stöchiometrie. Die errechnete Al-Konzentration in den Korngrenzen

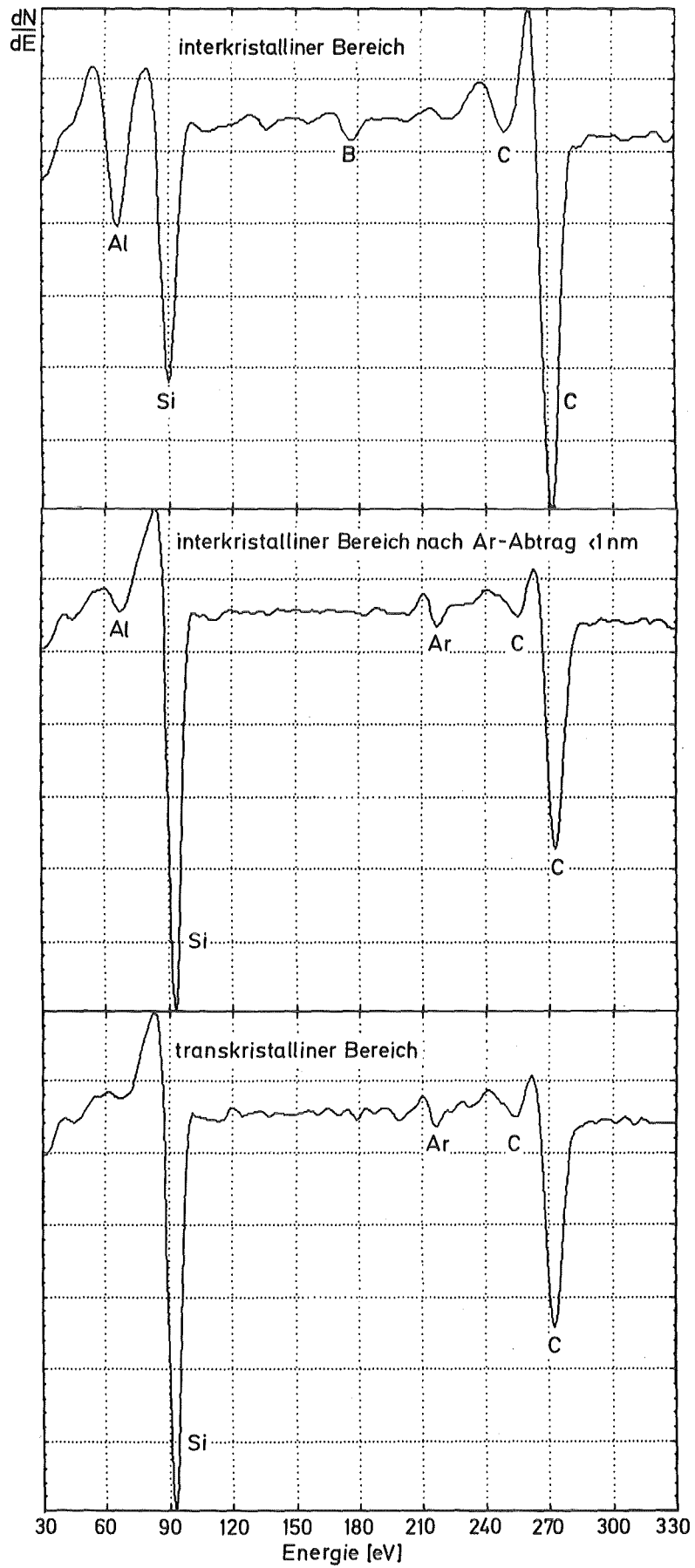


Abb. 26: Korngrenzenzustand im  $(Al_4C_3, C)$ -dotierten SSiC I vor und nach Ar-Abtrag im Vergleich zur Matrix

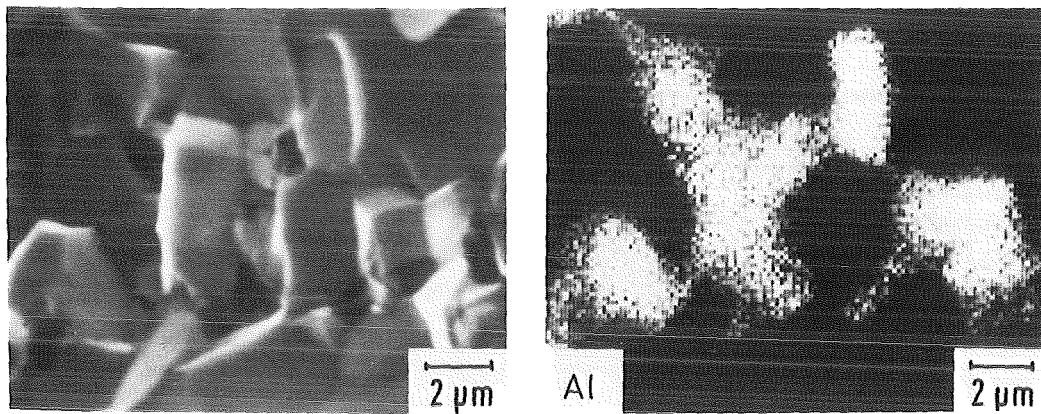


Abb. 27: Al-Korngrenzenkorrelation im  $(Al_4C_3,C)$ -dotierten SSiC I

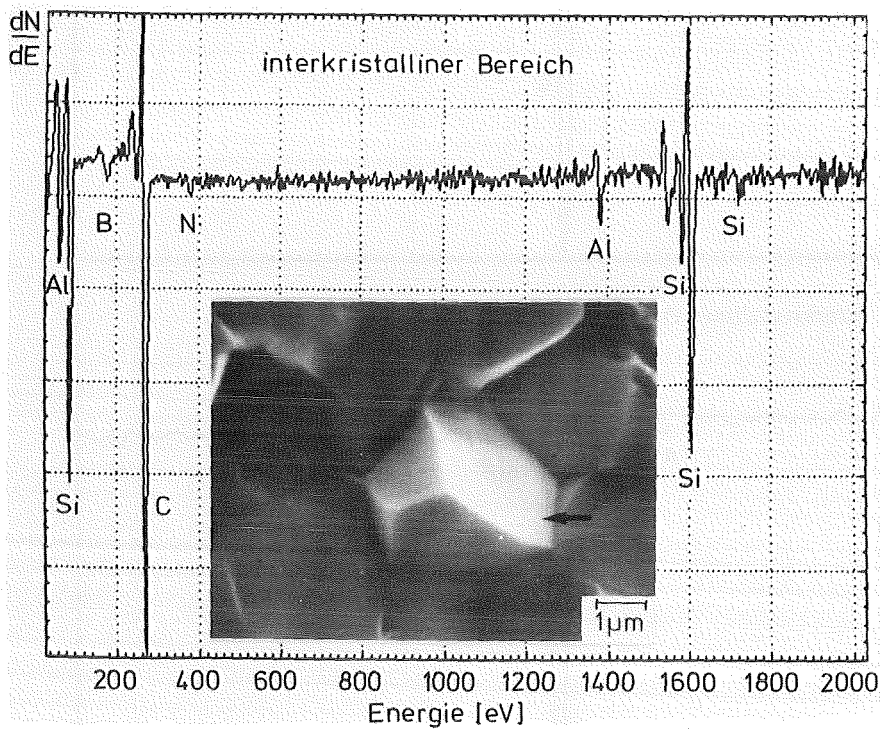


Abb. 28: Korngrenzenzustand im  $(AlN,C)$ -dotierten SSiC II

beträgt zwischen 4 und 5 At.%, die B-Konzentration zwischen 3 und 4 At.%. Die zusätzlich nachgewiesene N-Intensität beruht auf Konzentrationen zwischen 1,5 und 2,5 At.%.

Unter Berücksichtigung der spezifischen Informationstiefe niederenergetischer Si (92 eV)-Intensität sowie tatsächlicher Tiefenausdehnung der vorliegenden Grenzflächensegregation (max. 3 nm /118/, < 1 nm) ergeben sich gegenüber

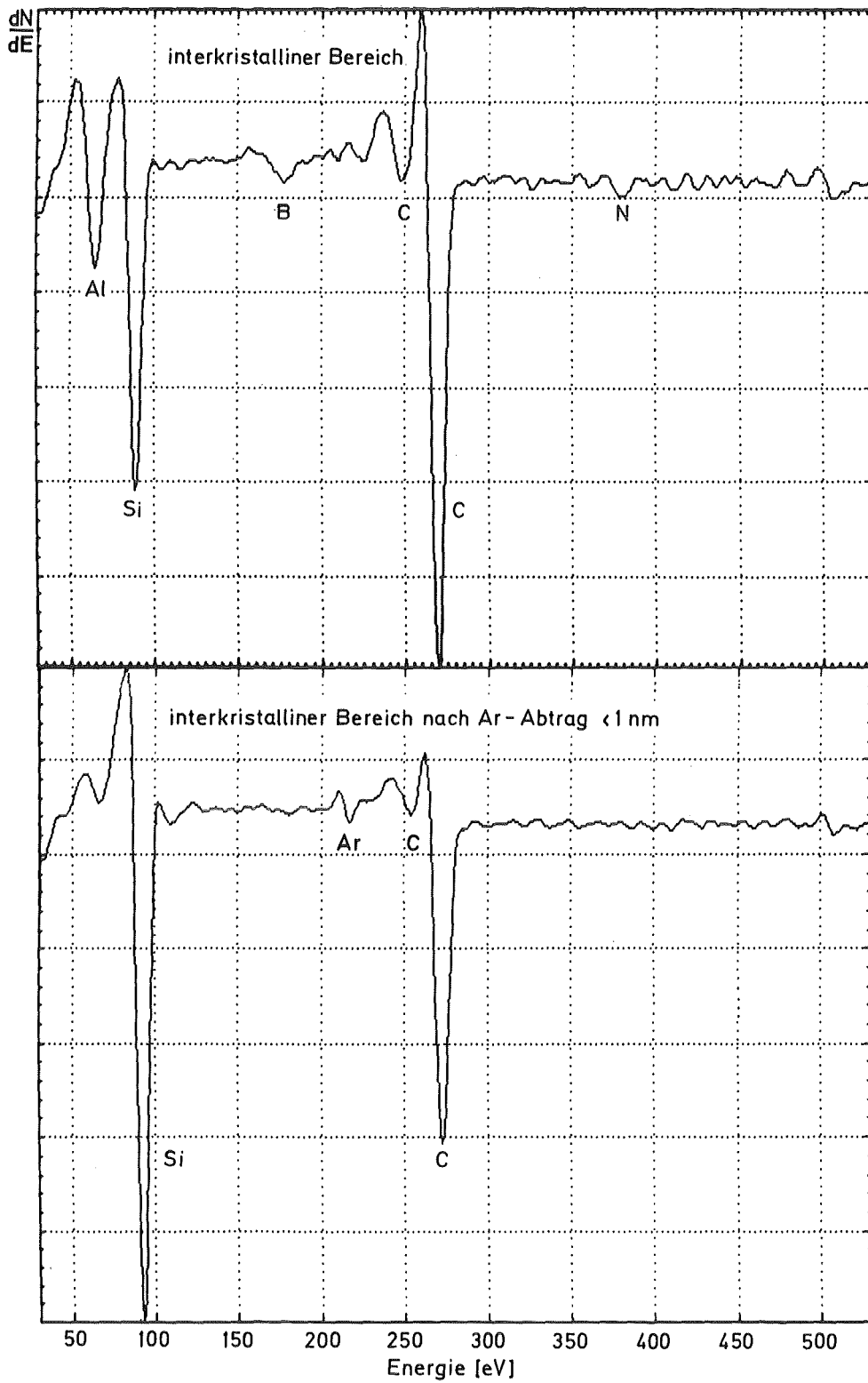


Abb. 29: Korngrenzenzustand im (AlN,C)-dotierten SSiC II vor und nach Ar-Abtrag



errechneten Konzentrationsangaben deutlich höhere Realgehalte. Aufgrund der Tatsache, daß mehr als die Hälfte primärangeregter Auger-Emission der äußeren ("top-outermost") Atomlage entstammt /115, 118-120/, wird für die auf totaler Informationstiefe basierenden Segregationskonzentrationen ein Multiplikationsfaktor um 2,0 vorgeschlagen. Die korrigierte Al-Konzentration in den Korngrenzen beider Versuchsmaterialien würde demnach  $> 8$  At.%, die entsprechende B-Konzentration  $> 6$  At.% betragen. Al in gelöster Form wurde unter Zugrundelegung elementspezifischer Nachweisempfindlichkeit ( $< 0,3$  At.%) nicht festgestellt.

#### 6.6.4.2. (B,C)-dotiertes SSiC

Im Falle (B,C)-dotierter SSiC-Versuchsmaterialien gestaltet sich die Selektierung zur Analyse geeigneter Korngrenzenbereiche aufgrund dominierender Transgranularbruchanteile (vgl. Kap. 5.5) vergleichsweise aufwendig und zeitintensiv.  $\beta$ -SSiC VII konnte in diesem Zusammenhang auch im  $N_2$ -gekühlten Zustand aufgrund vollständig transgranularen Bruchverhaltens nicht untersucht werden. (B,C)-dotierte Versuchsmaterialien zeigen darüberhinaus unter dem Einfluß der Primäranregung lokale Aufladungseffekte, im Einzelfall mußte unter Einbüßung lateralen Auflösungsvermögens zu erniedrigten Beschleunigungsspannungen (5 bzw. 3 kV) und geneigten CMA-Positionen übergegangen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen vorliegender Versuchsmaterialien III-VI sowie hier nicht näher bezeichneter Laborqualitäten begründen eindeutige, aus analytischer Sicht auf identischen Befunden beruhende Aussagen. Beispielhaft für (B,C)-dotiertes  $\alpha$ -SSiC zeigen die Abbgn. 30 und 31 charakteristische Punktanalysen interkristalliner Bereiche im SSiC IV und SSiC V. Die Korngrenzen (B,C)-dotierter  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffe sind demnach im Gegensatz zur mikrochemischen Beschaffenheit (Al,C)-enthaltender Qualitäten hochrein, die Existenz einer Korngrenzensegregation oder -phase ist auszuschließen. Spuren von B oder Verunreinigungselementen an

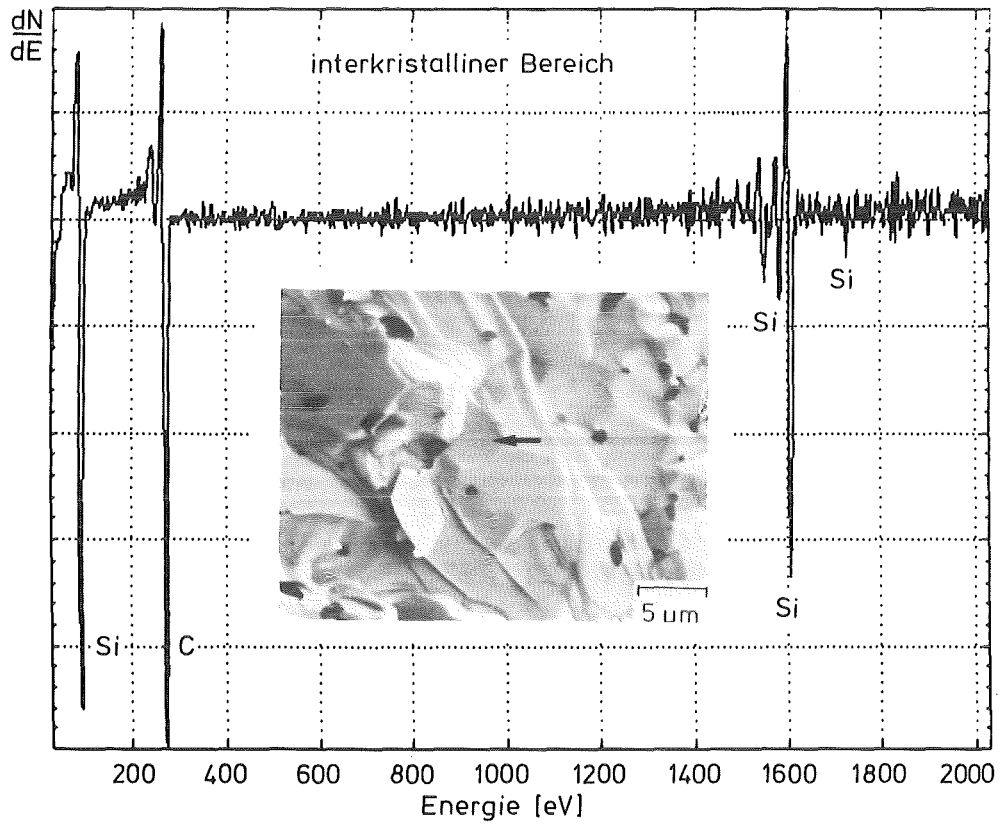


Abb. 30: Korngrenzenzustand im (B,C)-dotierten SSiV IV

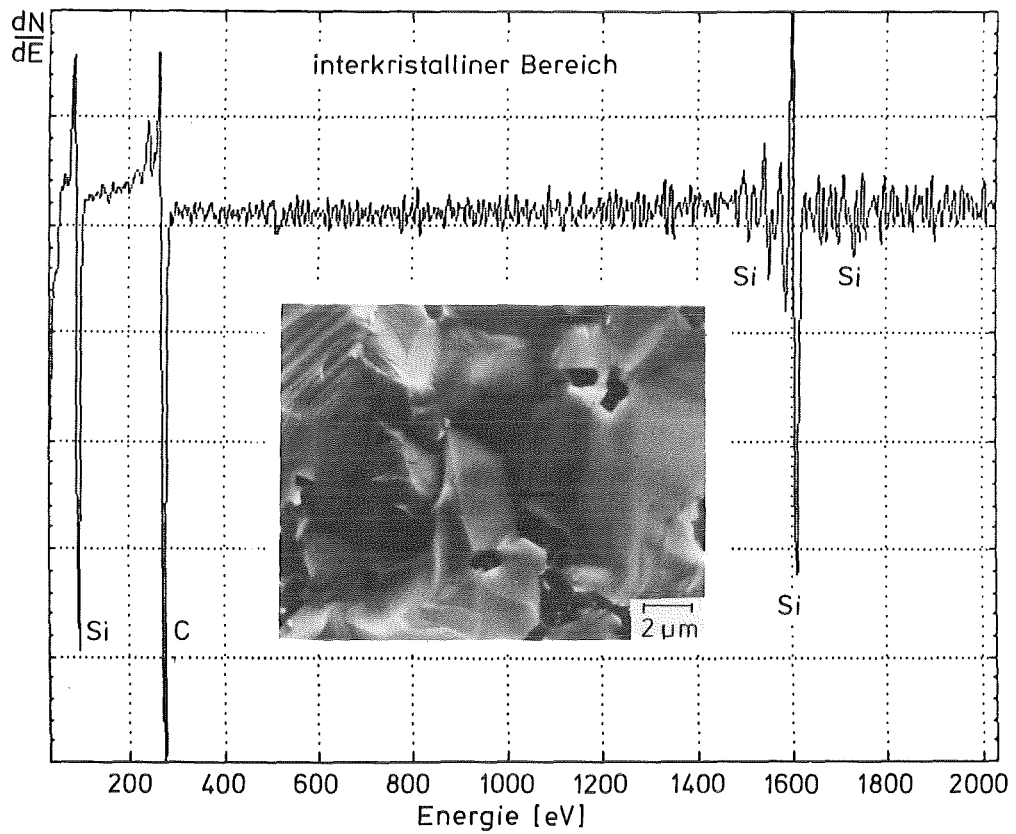


Abb. 31: Korngrenzenzustand im (B,C)-dotierten SSiC V

den Korngrenzen konnten in keinem Fall nachgewiesen werden, die Spektren der Punktanalysen inter- bzw. transkristalliner Bereiche sind grundsätzlich identisch. Stöchiometrieunterschiede zwischen Korngrenzen und Matrices wurden in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht beobachtet.

B wurde in (B,C)-dotierten Versuchsmaterialien ausschließlich im Rahmen integraler Flächenanalysen ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) transgranularer Kornverbände in gelöster Form nachgewiesen. Dabei festgestellte B-Konzentrationen liegen zwischen 0,3 und 0,5 At.% und sind somit in erster Näherung mit autoradiographisch ermittelten Festkörperlöslichkeiten vergleichbar (vgl. Tab. 12).

#### 6.6.4.3. HIPSIC

Gewisse Schwierigkeiten hinsichtlich der Selektierung zur Analyse geeigneter Korngrenzenbereiche bereiten auch die HIPSIC-Versuchsmaterialien I und II. Zum dominierenden Transgranularbruchanteil (vgl. Kap. 5.5) addieren sich aufgrund sehr feinkristalliner Gefüge (vgl. Tab. 9) abbildungs- bzw. erkenntnisstechnische Probleme. Lokale Aufladungseffekte andererseits treten nur vereinzelt auf und sind von untergeordneter Bedeutung ohne einschränkende Auswirkung.

Überraschendes Ergebnis durchgeführter HRAES-Punktanalysen ist der Nachweis unterschiedlich gearteter Segregationsphänomene atypischer Elemente in den Korngrenzen beider HIPSIC-Versuchsmaterialien. Der Korngrenzenzustand im HIPSIC I geht aus Abb. 32 hervor, der eindeutige Nachweis für die Segregation der Elemente B und Al ist offensichtlich. Spuren dieser klassischen SSiC-Additive wurden bereits im Rahmen chemischer Analysen (vgl. Tab. 4) festgestellt, ursächliche Erklärungen ihres Auftretens liegen herstellerseitig nicht vor. Die segregierten Elemente treten wie im Falle (Al,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe gemeinsam auf. B-reiche Korngrenzen sind dabei an Al-verarmt und umgekehrt. Je nach analysiertem Korngrenzenbereich liegen Al-Konzentrationen zwischen  $< 1$

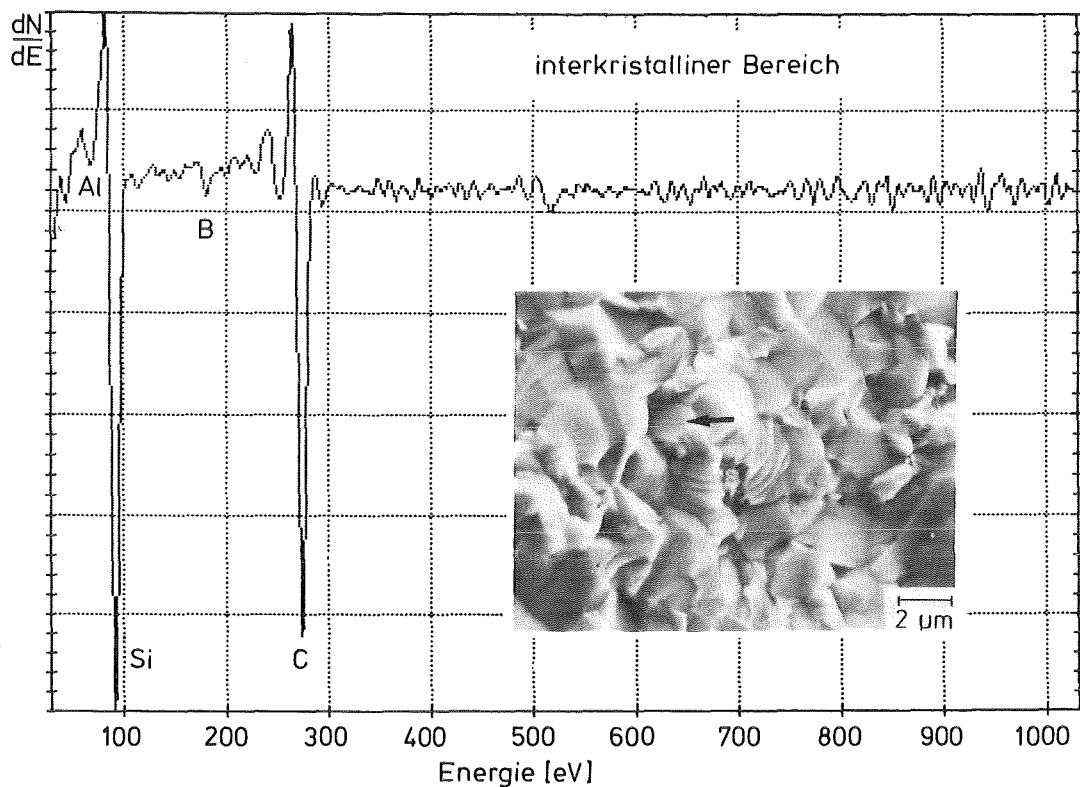


Abb. 32: Korngrenzenzustand im HIPSic I

und 3 At.% vor, während die insgesamt höhere B-Konzentration zwischen 2 und 4 At.% beträgt. Die Tiefenausdehnung  $< 1$  nm umfaßt wenige Monolagen, hinsichtlich notwendiger Korrektur errechneter Konzentrationsangaben gilt das für (Al,C)-dotierte SSiC-Versuchsmaterialien erwähnte.

Während HIPSic I-Korngrenzen gleichviel oder mehr B als Al enthalten, zeigen HIPSic II-Korngrenzen gegenläufige Verhältnisse unter dominierender Al-Segregation. Berechnete Al-Konzentrationen liegen zwischen 2 und 4 At.%, entsprechende B-Gehalte zwischen 1 und 3 At.%. Für die erforderliche Korrektur dieser Angaben gilt analoges.

Zusätzlich wurde in HIPSic II-Korngrenzen Sauerstoff festgestellt. Während transgranulare Regionen unmittelbar nach dem UHV-Bruchvorgang keinen O-Nachweis ergeben, liegen dicht benachbart in den Korngrenzenbereichen O-Konzentrationen um 10 At.% vor. Diesem Ergebnis kommt in zweifacher Hinsicht besondere Bedeutung zu:

- das Fehlen von  $C_{\text{frei}}$ -Einschlüssen im Gefüge deutet auf nicht durchgeführte Desoxidation hin
- die O-Anreicherung in den Korngrenzen ist nicht auf Kontaminationseinflüsse zurückzuführen.

Letztere Aussage beruht auf der Beobachtung charakteristischer O-Intensitätsabnahme unter dem Einfluß der Primäranregung. Als Ursachen dieser Konzentrationsabsenkung kommen konkurrierende, den Bindungszustand vorliegender O-Atome verändernde Prozesse elektronenstimulierter Desorption, Reduktion oder Reaktion unter CO-Bildung in Frage. Im Gegensatz dazu erfahren durch Kontamination hervorgerufene O-Anreicherungen keinerlei durch äußeren Elektronenbeschuß induzierten Veränderungen, bedingt durch hohe Oberflächenaffinität liegen stabile Bindungsverhältnisse vor.

Vergleichende Analysen inter- bzw. transkristalliner Bereiche in Abhängigkeit der Zeitdauer nach dem Bruchvorgang stellen ein weiteres Beweisglied für die Echtheit nachgewiesener O-Korngrenzengehalte dar. Während dabei für intergranulare Bereiche keinerlei O-Kontamination registriert wird, zeigen Spaltbruchflächen eine zeitliche Konzentrationssteigerung. Die Ausbildung O-reicher Korngrenzensegregation unter Abwesenheit SSiC-typischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität ist demnach offensichtlich.

In Konsequenz dargelegter Befunde können unverfälschte Korngrenzenspektren ausschließlich unter Inkaufnahme ungünstiger Signal/Rausch-Verhältnisse aufgenommen werden. Um elektronenstimulierte Prozesse weitgehend auszuschließen ist daher die zur Datenerfassung erforderliche Verweildauer des fokussierten Primärelektronenstrahls auf Korngrenzenflächen gering zu halten. Im Gegensatz zu dieser Einschränkung können O-Verteilungsanalysen im Rahmen hier vorliegender Grenzflächenanreicherung ohne nennenswerte Intensitätsverfälschung aufgenommen werden, die Primärstrahl-Verweildauer pro Bildpunkt (hier: 25600 Einzelsegmente) beträgt dabei nur Bruchteile derjenigen bei der

Erstellung von Punktanalysen. Die gleichzeitig vorliegenden Konzentrationen der segregierten Elemente Al und B reichen in diesem Zusammenhang zur Erstellung von Elementverteilungsanalysen allerdings nicht aus.

Der charakteristische HIPSiC II-Korngrenzenzustand geht aus Abb. 33 hervor, die abbildende Darstellung der O-Anreicherung ist der O-Verteilungsanalyse zu entnehmen. Wie im Falle (Al, C)-dotierter SSiC-Werkstoffe umfaßt die Tiefenausdehnung der

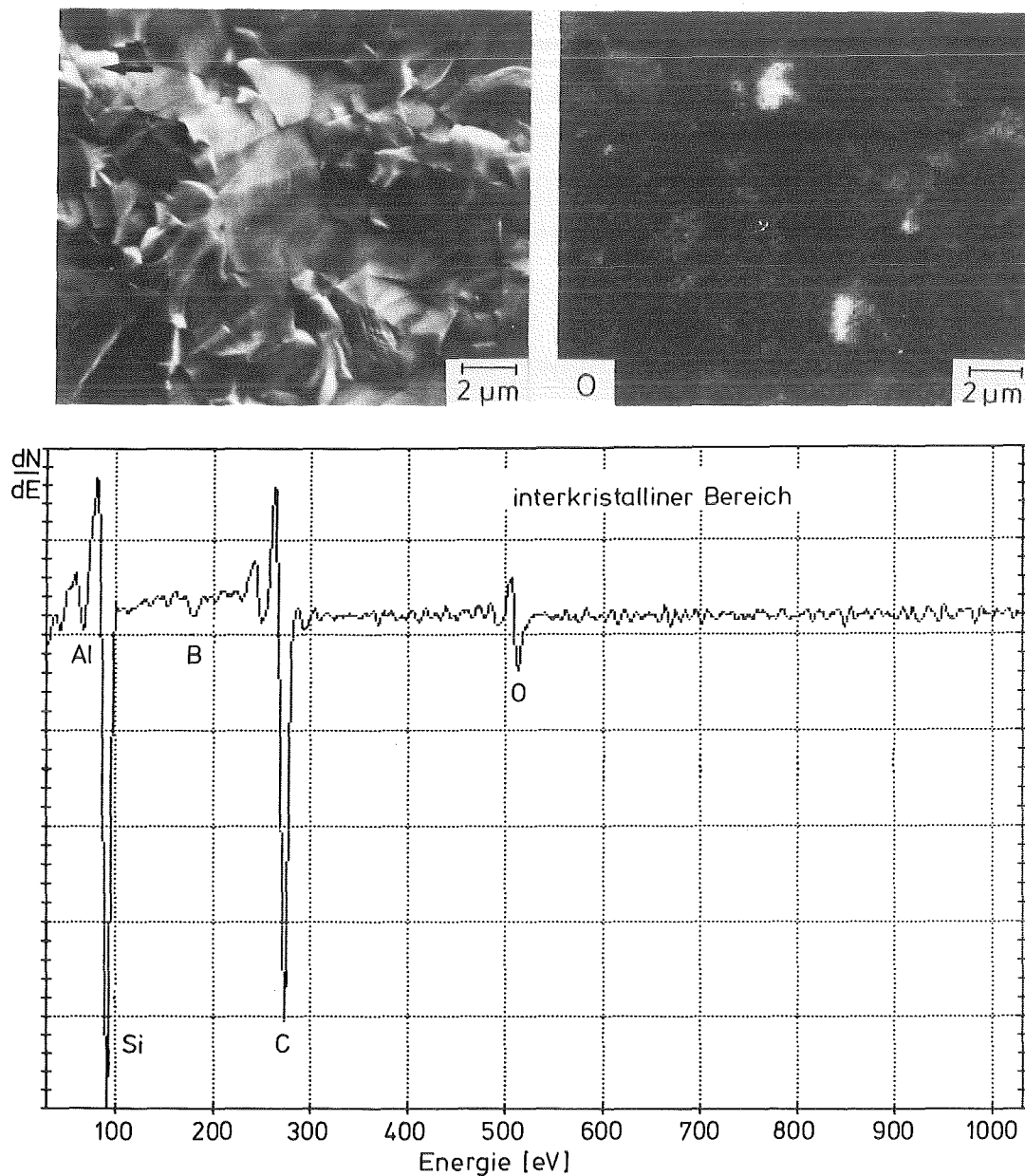


Abb. 33: Korngrenzenzustand und O-Korngrenzenkorrelation im HIPSiC II

Al-B-O-reichen Grenzflächensegregation nur wenige Monolagen, darauf deutet u.a. die unwesentlich beeinflusste Si (92 eV)-Intensität der Untergrund-Matrix hin. Die begleitende Al-Anreicherung der Korngrenzen liegt unter Berücksichtigung nachgewiesener O-Gehalte nicht bzw. nicht vorwiegend in oxidischer Form ( $\rightarrow$  Peakmodifikation) vor. Naheliegender ist dagegen die Ausbildung silikatischer Komplexverbindungen.

## 7. Hochtemperatureigenschaften

Keramische Werkstoffe können im Hochtemperatur-Langzeiteinsatz bereits bei Spannungen versagen, die deutlich unterhalb der Kurzzeitfestigkeit liegen. Als Ursachen dieses Verhaltens sind Kriechprozesse, oxidative Vorgänge sowie das langsame Wachstum vorhandener Risse zu benennen. Um zu untersuchen, ob die Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften der vorliegenden SiC-Werkstoffe einer Beeinflussung durch nachgewiesene Inhomogenitäten, Korngrenzenzustände und Gefügeparameter unterliegen, wurden Oxidations- und Kriechversuche sowie Messungen zur Bestimmung der Zeitstandfestigkeit durchgeführt.

### 7.1. Kriechverhalten

Kriechprozesse stellen ein maßgebendes Anwendbarkeitskriterium keramischer Komponenten dar /132/. Sich einstellende stationäre Kriechgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_{\text{stat}}$  /133/ können dabei durch spezielle Formen der Norton-Gleichung /134/

$$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T)$$

beschrieben werden, wobei A eine strukturabhängige Materialkonstante,  $\sigma$  die anliegende Spannung, n den Spannungsexponenten und Q die notwendige Aktivierungsenergie repräsentieren. Die die vorliegenden Kriechmechanismen charakterisierenden Werte des Spannungsexponenten und der Aktivierungsenergie lassen sich durch Variation der Versuchsparameter ermitteln, den Größen R und T kommt die übliche Bedeutung zu. Die auf-

tretenden Kriechverformungen beruhen auf Diffusionsprozessen, Korngrenzengleitvorgängen, der Bewegung von Versetzungen oder Korngrenzentrennungs- bzw. Porenbildungsmechanismen /135,136/.

Die Kriechbeständigkeit technischer SiC-Werkstoffe ist im allgemeinen hervorragend und deutlich besser als diejenige dichter  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Materialien. SiC-Qualitäten jüngerer Datums wurden an verschiedenen Stellen im Druck- /137/ und Biegekriechversuch /138,139/ getestet. Dabei zeigte sich, daß typische Kriechgeschwindigkeiten von  $\alpha$ -SiC-Werkstoffen unter einer Biegespannung von 100 MPa auch bei sehr hohen Temperaturen, z.B.  $1500^\circ\text{C}$ , nach hinreichender Versuchsdauer bis in den Bereich  $\leq 10^{-6} \text{ h}^{-1}$  absinken und damit die Grenze der Meßbarkeit erreichen. Bei wesentlich höheren Spannungen wurde im Druckversuch nachgewiesen, daß die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit 2 durch eine Grenzspannung  $\sigma_0$  getrennte Bereiche aufzeigt. Unterhalb dieser Grenze ( $\sigma_0 = 500 \text{ MPa}$  bei  $1490^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -SSiC) ist die Kriechgeschwindigkeit durch eine lineare Spannungsabhängigkeit und Diffusionsprozesse gekennzeichnet, für höhere Spannungen werden stärker ausgeprägte Spannungsabhängigkeiten sowie Gefügeschädigungen durch auftretende Kriechporen festgestellt /137/. Ähnliche Zusammenhänge werden, allerdings nur für den unteren Spannungsbereich, im Biegekriechversuch beobachtet /138,139/.

Eigene Untersuchungen sollen auf der Basis dieses Kenntnisstandes dem Ziel dienen, eventuell vorhandene Auswirkungen der Sinterzusätze bzw. der beobachteten Gefüge- und Korngrenzenmerkmale sowie der Modifikationen auf das Kriechverhalten festzustellen. Die Messungen wurden an Luft bei  $T = 1400^\circ\text{C}$  und im Vakuum bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  im 4-Punkt-Biegekriechversuch unter Verwendung prismatischer Probestäbchen der Abmessungen  $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}$  durchgeführt. Nähere Angaben zur Versuchsführung sind in früheren Arbeiten /136,139/ enthalten.

Die Versuchsbedingungen wurden bis an die Grenze des experimentell Möglichen gesteigert. Dadurch konnten trotz sehr niedriger Kriechgeschwindigkeiten deutliche Unterschiede im



Kriechverhalten der untersuchten Materialien festgestellt werden. Typische Kriechkurven der Werkstoffe SSiC I-VI an Luft sind in Abb. 34 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Kriechdehnungen nach sehr geringen Anfangsverformungen mit fortschreitender Versuchsdauer nur noch unwesentlich zunehmen. Die unterschiedlichen spontanen Dehnungsbeträge bei Versuchsbeginn sind experimentell bedingt und ohne weitere Bedeutung. Allein SSiC I zeigt nach längerer Versuchsdauer eine weiter ansteigende Kriechkurve mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit. Zur genaueren Untersuchung dieses Verhaltens müßten die Versuchsbedingungen zusätzlich verschärft werden, was an Luft aufgrund der experimentell gegebenen Möglichkeiten nicht zu realisieren war.

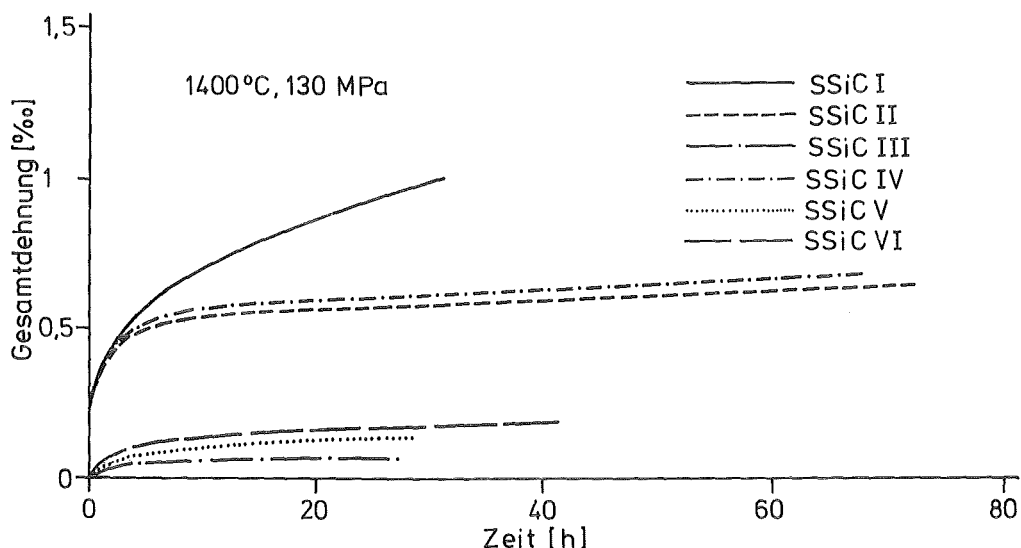


Abb. 34: Kriechkurven der  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien an Luft

Im Vakuum ( $1 \times 10^{-4}$  Pa) konnte bei höheren Temperaturen experimentiert werden. Ergebnisse aus Langzeitversuchen, z.B. über 100 h, gehen für die Werkstoffe SSiC I-III und V aus Abb. 35 hervor. Die dargestellten Spannungsabhängigkeiten der Kriechgeschwindigkeiten wurden durch Spannungswechselversuche ermittelt. Die jeweilige Kriechgeschwindigkeit erreicht dabei nach jeder Spannungssteigerung nach einem Übergangsbereich einen annähernd zeitunabhängigen, in die Darstellung aufgenommenen Wert. Die so ermittelte Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Spannung ist für die untersuchten Werkstoffe entsprechend der Norton-Gleichung mit einem Exponenten

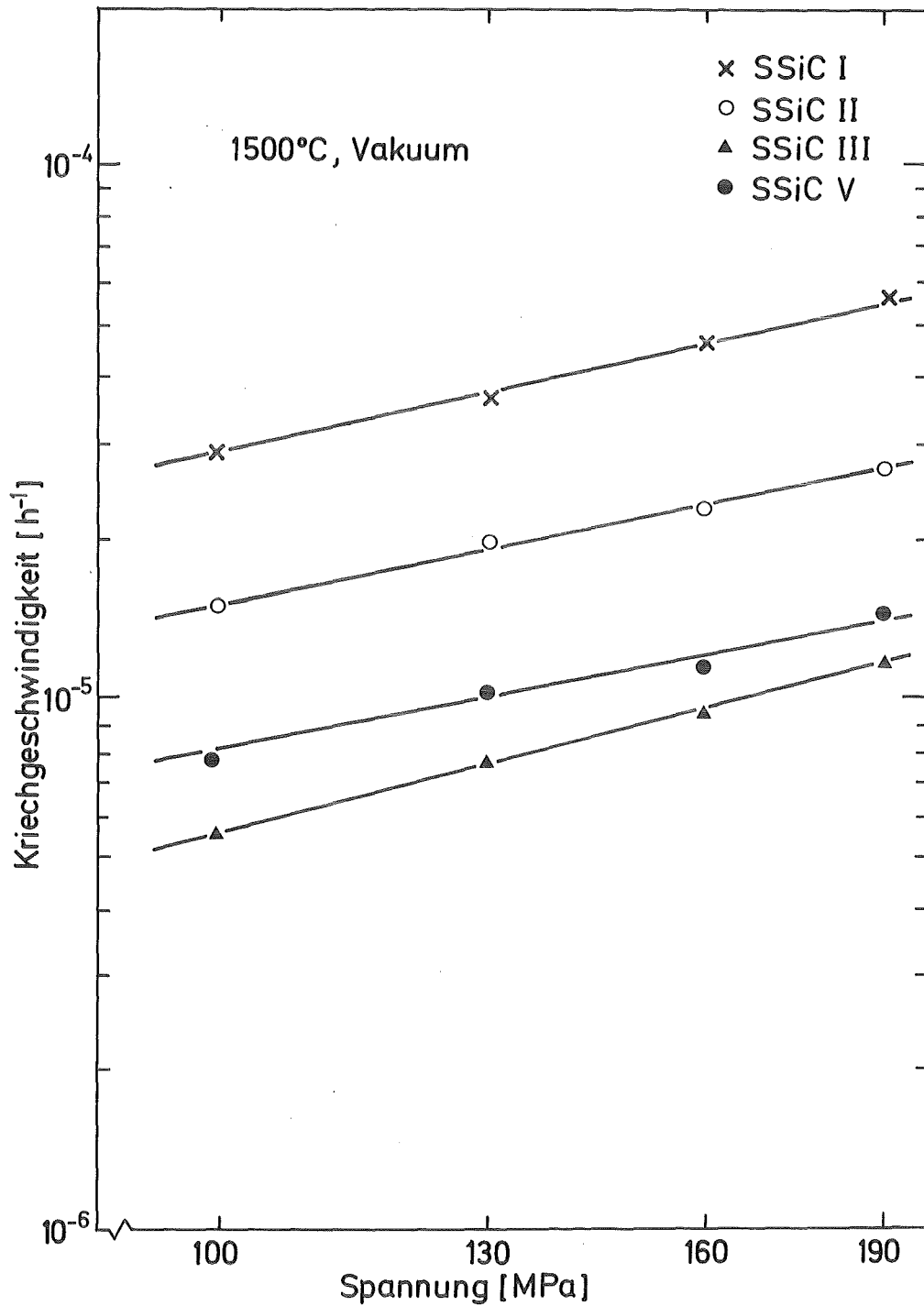


Abb. 35: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit verschiedener  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien im Vakuum

$n \sim 1$  zu charakterisieren. Der Einfluß der unterschiedlichen Dotierung äußert sich durch eine Tendenz (Al,C)-enthaltender Qualitäten zu höheren Kriechgeschwindigkeiten, während (B,C)-dotierte Sorten in der Regel kriechbeständiger sind. Es ist jedoch anzumerken, daß die geringen Unterschiede der Dichten

und mittleren Korngrößen ebenfalls Einfluß auf die auftretenden Kriechgeschwindigkeiten nehmen können.

Völlig andere Verhältnisse liegen im Falle des  $\beta$ -SSiC VII vor, dessen Kriechkinetik ausführlicher dargestellt werden soll. Unter konstanter Spannung wurden im Vakuum-Langzeitversuch ( $1 \times 10^{-4}$  Pa,  $\geq 150$  h) bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  hohe Kriechverformungen, teilweise  $> 10$  % erreicht. Typische Kriechkurven für 5 verschiedene Spannungen gehen aus Abb. 36 hervor. Die entsprechenden Darstellungen der Kriechgeschwindigkeiten über der Zeit und der Kriechdehnung sind aus den Abbgn. 37-39 ersichtlich. Was Abb. 36 nicht ohne weiteres erkennen läßt, wird aus den zuletzt genannten Darstellungen deutlich: Ausgeprägten Primärbereichen folgen andauernde Versuchsphasen ( $\geq 100$  h) weiterhin geringfügig abnehmender Kriechgeschwindigkeiten. Zur Ermittlung der Spannungsabhängigkeit werden deshalb die über das letzte Drittel der Versuchszeit gemittelten Kriechgeschwindigkeiten herangezogen. Dabei zeigt sich, daß im Spannungsbereich zwischen 100 und 220 MPa eine im Vergleich zu den  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffen stärker ausgeprägte Spannungsabhängigkeit mit einem Exponenten  $n = 2,1$  auftritt. Die Kriechgeschwindigkeiten liegen dabei im Bereich zwischen den für (Al,C)-dotierte  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffe ermittelten Werten.

## 7.2. Zeitabhängiges Festigkeitsverhalten

Neben dem Kriechen kann eine unterkritische Beanspruchung keramischer Werkstoffe bei hohen Einsatztemperaturen zum langsamen Wachstum vorhandener Risse und damit zu einem Festigkeitsverlust mit zunehmender Einsatzdauer führen. Das Zeitstandverhalten verschiedener SSiC- bzw. HIPSiC-Versuchsmaterialien wurde aus diesem Anlaß an Biegeproben der Abmessungen  $3,5 \times 4,5 \times 45$  mm im statischen 4-Punkt-Versuch unter zeitlich konstanter Last untersucht und jeweils die Zeit bis zum Bruch gemessen. Hauptsächlich wurden die Lebensdauerversuche an Luft, im Einzelfall auch im Vakuum durchgeführt.

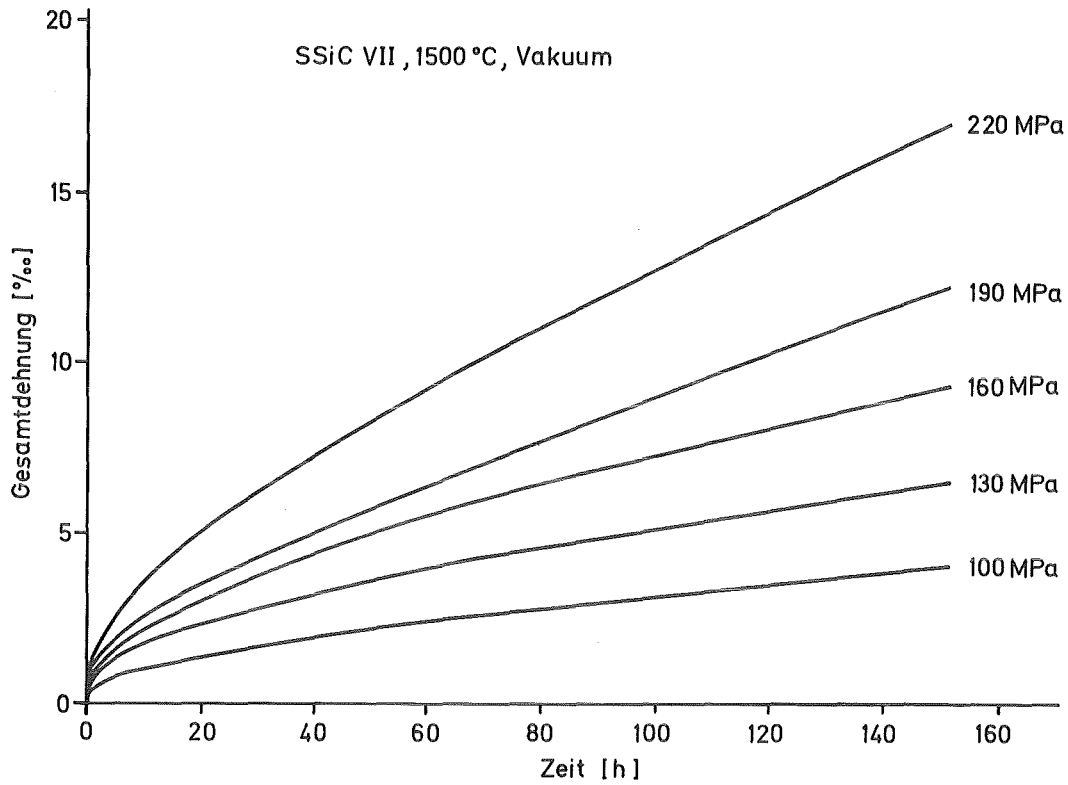


Abb. 36: Kriechkurven von  $\beta$ -SSiC VII im Vakuum

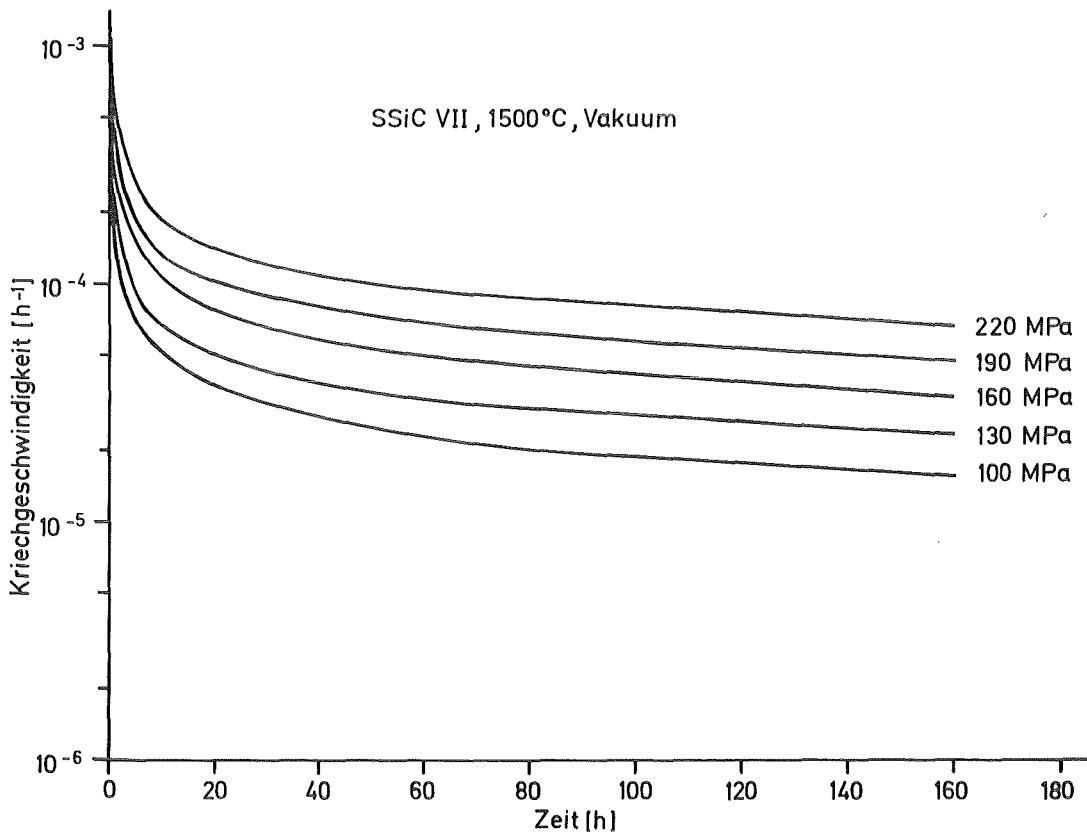


Abb. 37: Kriechgeschwindigkeit von  $\beta$ -SSiC VII in Abhängigkeit von der Zeit im Vakuum

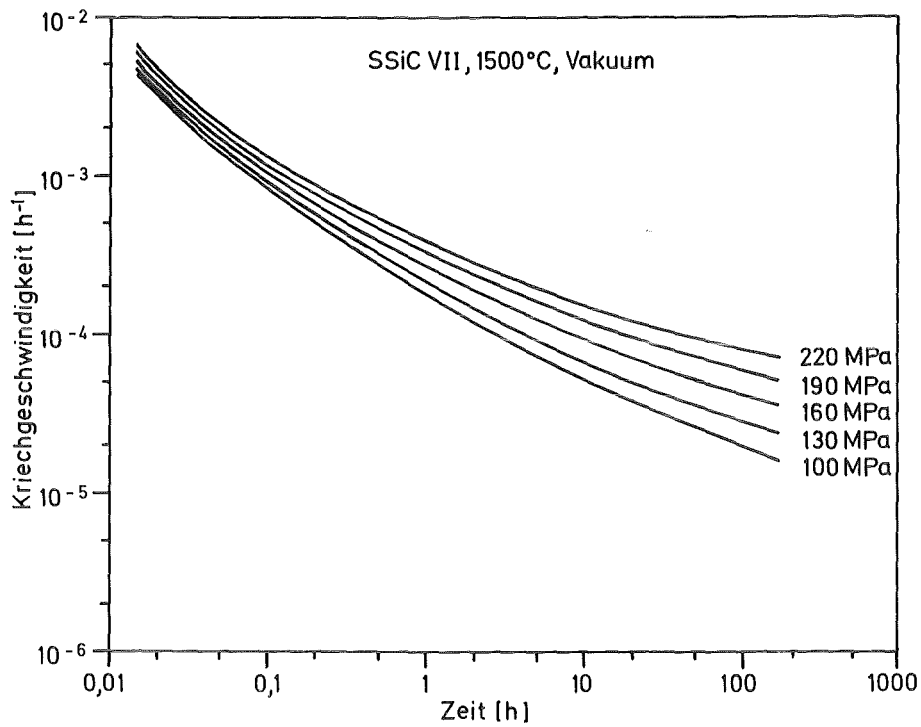


Abb. 38: Kriechgeschwindigkeit von  $\beta$ -SSiC VII in Abhängigkeit von der Zeit im Vakuum

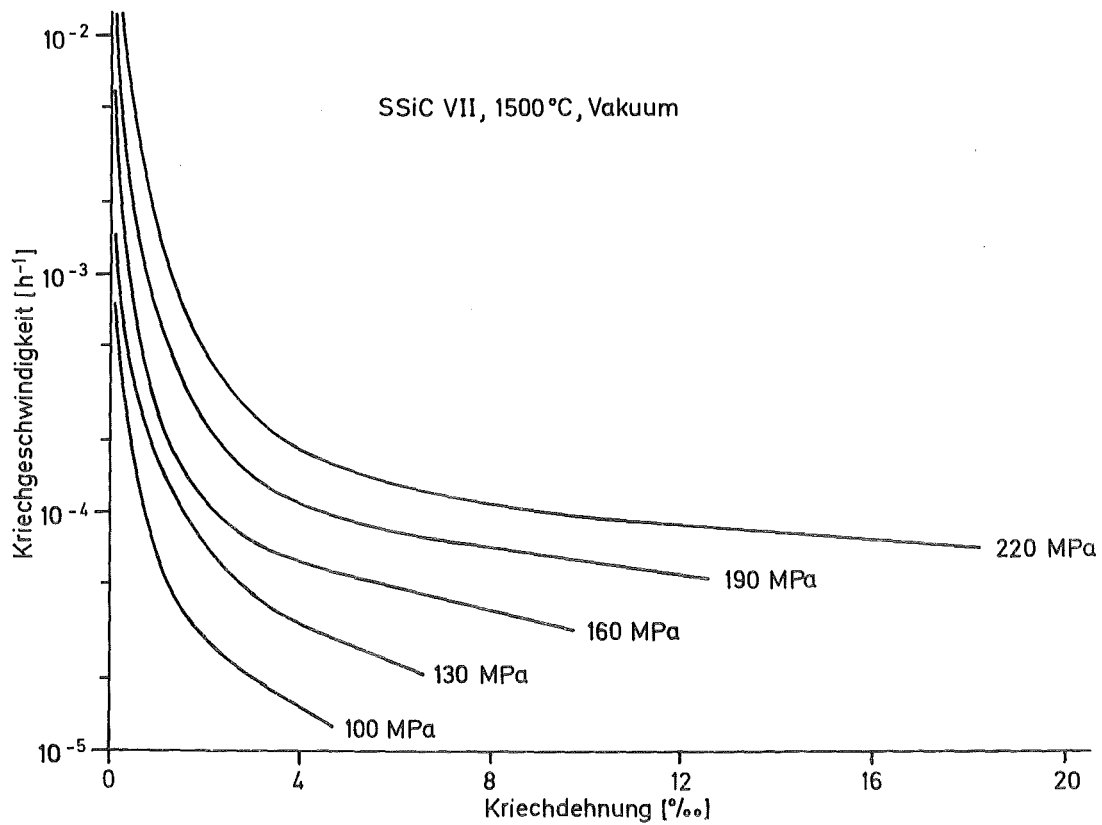


Abb. 39: Kriechgeschwindigkeit von  $\beta$ -SSiC VII in Abhängigkeit von der Kriechdehnung im Vakuum

Unterliegt ein Werkstoff unterkritischem Rißwachstum, so wird bei Festigkeitsmessungen ein Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit beobachtet. Die unterkritische Rißwachstumsgeschwindigkeit  $v = \frac{da}{dt}$  eines Risses der Länge  $a$  läßt sich über einen weiten Bereich des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  durch den linearelastischen Ansatz /140,141/

$$v = A \cdot K_I^N$$

beschreiben, wobei die Materialkenngrößen  $A$  und  $N$  von den äußeren Versuchsparametern Temperatur und Umgebungsmedium abhängen. Unter Zuhilfenahme der Bestimmungsgleichung für den Spannungsintensitätsfaktor

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y$$

wobei die Korrekturfunktion  $Y$  die aktuellen Verhältnisse der Riß- und Probengeometrie berücksichtigt, führt die Verknüpfung beider Gleichungen zu einer Näherungsbeziehung zwischen der Standzeit  $t_s$  und der im statischen Versuch aufgebrauchten Spannung  $\sigma$

$$t_s \cdot \sigma^N = \text{const.}$$

Wird  $\sigma$  über  $t_s$  im doppeltlogarithmischen Maßstab aufgetragen, so erhält man Lebensdauergeraden der Form

$$\lg \sigma = - \frac{1}{N} \cdot \lg t_s + C$$

wobei der Ausdruck  $-\frac{1}{N}$  den Steigungen der Geraden entspricht. Hohe  $N$ -Werte bedeuten daher einen vergleichsweise geringen Festigkeitsabfall. Dabei beruht die Zugrundelegung der linearelastischen Beziehung  $v \sim K_I^N$  auf der Annahme, daß sich im Werkstoff keine oder nur vernachlässigbar kleine Kriechvorgänge abspielen. Im Falle stärkeren Kriechens treten Abweichungen von den linearelastisch berechneten Lebensdauergeraden auf, die zum beschleunigten Festigkeitsabfall und charakteristischen Kriechbruch führen /142/.

SSiC-Werkstoffe widerstehen langsamem Rißwachstum auch bei hohen Einsatztemperaturen /143,144/. Unterhalb  $1200^{\circ}\text{C}$  kann das Auftreten langsamen Rißwachstums gänzlich ausgeschlossen werden /145-148/. Dennoch wurde im Vergleich z.B. zum reaktionsinfiltrierten Si-SiC unter bestimmten Bedingungen eine ausgeprägte Anfälligkeit gegenüber unterkritischem Rißwachstum beobachtet /149/. Insbesondere der verstärkende Einfluß oxidativer Vorbehandlungen ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen /147/. Darüberhinaus wurde im Falle (Al,C)-dotierter Materialien höherer Dotierungskonzentration eine wachsende Tendenz zum intergranularen Bruchverhalten und unterkritischen Rißwachstum festgestellt /150/. Für Lebensdaueruntersuchungen an SSiC-Werkstoffen werden in der Literatur unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen ermittelte N-Werte zwischen 10 und 80 angegeben /143-147, 149-151/. Lebensdaueruntersuchungen an HIPSiC-Werkstoffen wurden nicht bekannt. Eine Übersicht der bisher zum unterkritischen Rißwachstum von SSiC-Werkstoffen erschienenen Arbeiten wurde vom Autor mitherausgegeben /152/.

Eigene Ergebnisse statischer Lebensdaueruntersuchungen an SSiC-Versuchsmaterialien gehen aus Abb. 40 hervor. Aufgetragen wurde die auf die im Kurzzeitversuch bei  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  an Luft ermittelte Heißbiegefestigkeit bezogene Biegespannung  $\sigma$  über der Standzeit  $t_s$ . Die Messungen wurden an Luft an durch einen Knoop-Härteeindruck vorgeschädigten Proben durchgeführt. Nicht gebrochene Proben wurden gekennzeichnet, nicht am Härteeindruck gebrochene nicht berücksichtigt. Die gemessenen N-Werte liegen zwischen 23 (SSiC V) und 64 (SSiC III) und weisen somit eine mäßig ausgeprägte Tendenz der SSiC-Versuchsmaterialien zu einem Festigkeitsverlust mit zunehmender Einsatzdauer nach. Hinsichtlich der im Einzelfall vorliegenden Dotierungsart lassen die ermittelten Rißwachstumsparameter N keine charakteristische Eigenart erkennen. Im Einzelversuch ermittelte N-Werte an Luft voroxidierten Proben (500 h,  $1300^{\circ}\text{C}$ ) deuten auf gegenüber dem Anlieferungszustand geringfügig erniedrigte Standzeit hin. Gleichzeitig werden offensichtlich

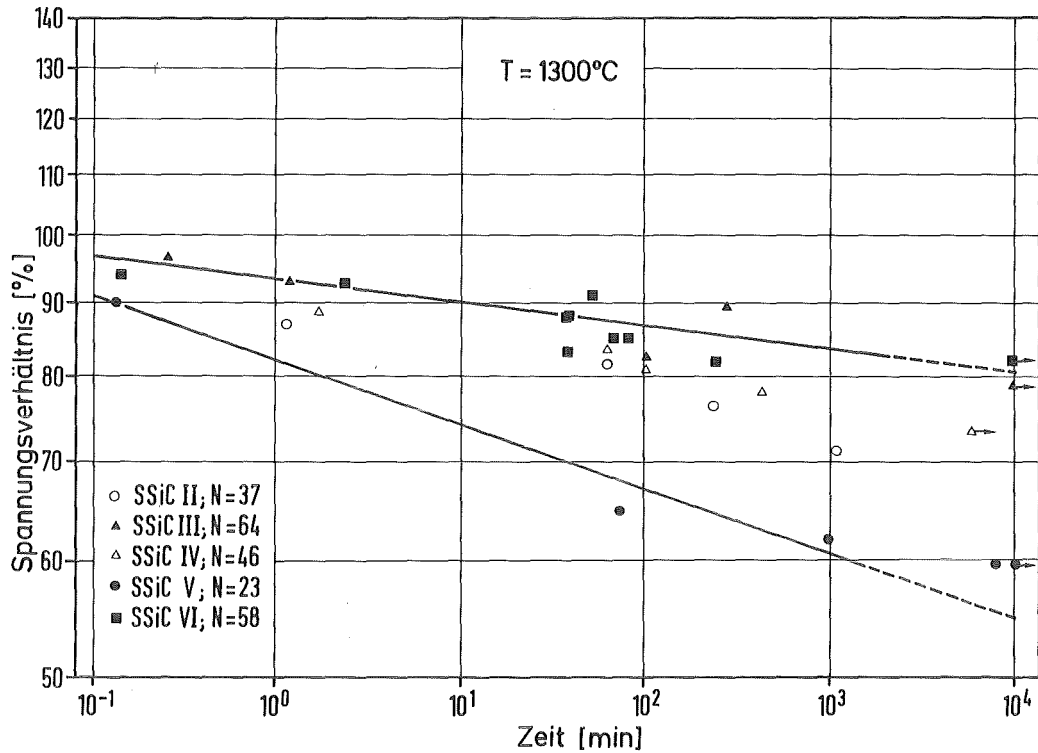


Abb. 40: Spannungsabhängige Lebensdauer verschiedener SSiC-Versuchsmaterialien an Luft

höhere Spannungen ertragen. Im Vakuum durchgeführte Einzelversuche lassen dagegen keinerlei Anzeichen unterkritischen RiBwachstums erkennen.

Durch fraktographische Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde festgestellt, daß die Bruchflächen (B,C)-dotierter SSiC-Materialien eine klare Unterscheidung zwischen langsamem und katastrophalem RiBwachstum zulassen. Dagegen ist diese Unterscheidung für (Al,C)-dotierte SSiC-Werkstoffe nicht möglich. Charakteristische Bruchflächen beider Materialtypen nach dem Lebensdauerersuch sind in Abb. 41 gegenübergestellt. Abb. 41a zeigt im (B,C)-dotierten SSiC VI unterhalb der Knoop-Schädigung eine deutliche, ringförmig ausgebildete Zone langsamen RiBwachstums mit vorwiegend intergranularem Bruchmodus (Abb. 41b). Der katastrophale RiBfortschritt im Restquerschnitt der Probe erfolgt transgranular (Abb. 41c). Im (Al,C)-dotierten Werkstoff herrscht intergranulares Bruchverhalten über den gesamten Probenquerschnitt vor, dargestellt in Abb. 41d für einen Bereich direkt unterhalb der Knoop-Schädigung im SSiC II.



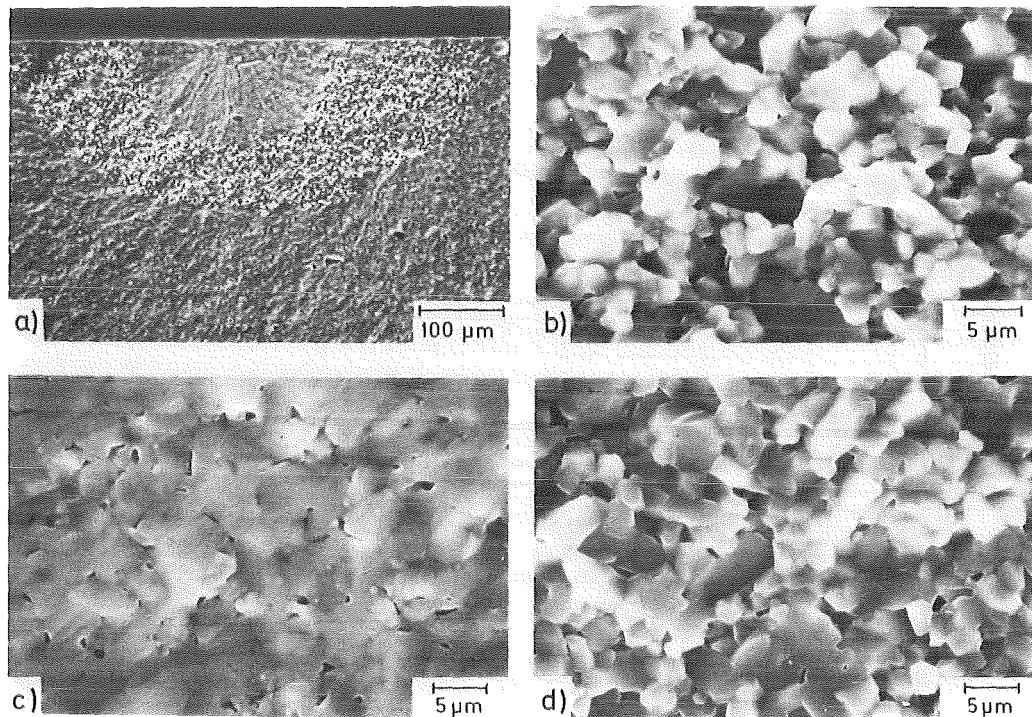


Abb. 41: Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenaufnahmen nach Lebensdaueruntersuchungen am (B,C)-dotierten SSiC VI (a-c) und (Al,C)-dotierten SSiC II (d)

Im Gegensatz zum Verhalten der SSiC-Werkstoffe wurde für HIPSiC II an Luft selbst unter extremer Beanspruchung (220 MPa, 1400°C) keine Zeitabhängigkeit der Festigkeit beobachtet. Dagegen zeigt sich im Vakuum ( $1 \times 10^{-4}$  Pa), wie aus Abb. 42 hervorgeht, eine deutliche Anfälligkeit gegenüber unterkritischem Rißwachstum. Aufgrund dieser Anfälligkeit wurden die verwendeten Biegestäbchen nicht vorgeschädigt. Auch wurden die herrschenden Spannungsverhältnisse nicht auf die Heißbiegefestigkeit bezogen. Im Vakuum wurde bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  ein N-Wert von 11 ermittelt. Für einen Werkstoff ohne beabsichtigt eingebrachte Sinterzusätze stellt dieses Ergebnis eine unerwartet ausgeprägte Zeitabhängigkeit dar, hohe Beanspruchungen werden daher nur über kurze Zeiträume ertragen. Im Falle des HIPSiC I wurden die Lebensdaueruntersuchungen aufgrund extrem unterschiedlicher Standzeiten abgebrochen.

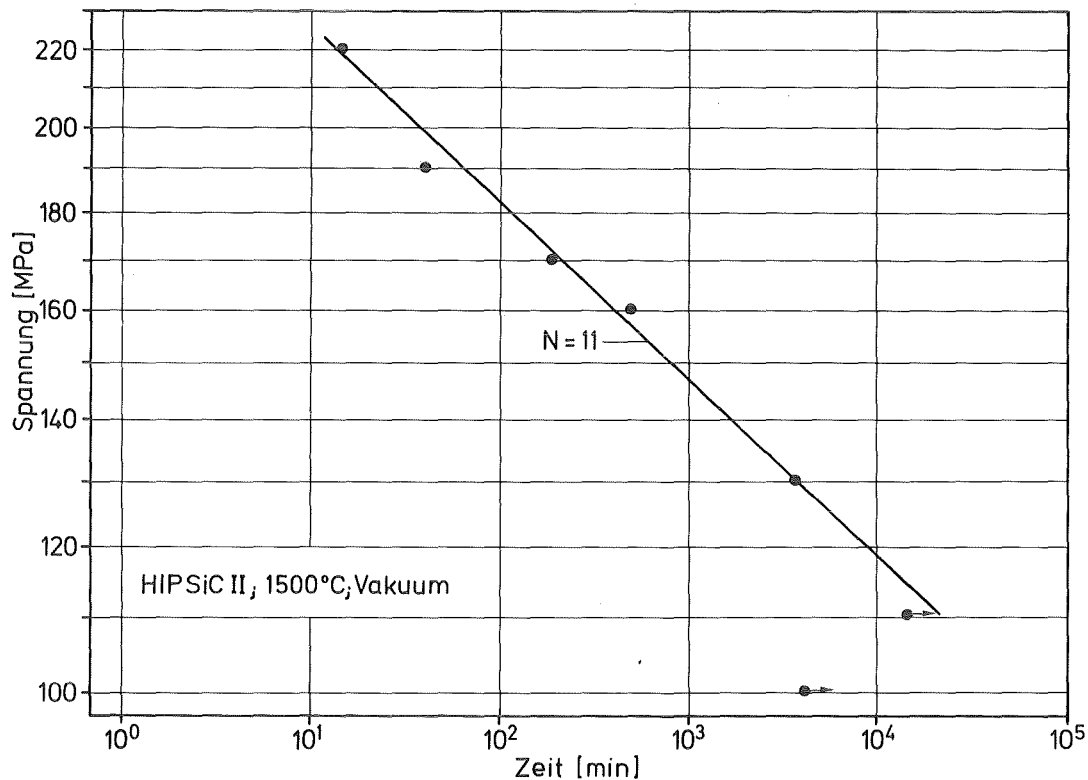


Abb. 42: Spannungsabhängige Lebensdauer für HIPSiC II im Vakuum

### 7.3. Oxidationsverhalten

Die Lebensdauer keramischer Hochtemperaturwerkstoffe hängt außerdem entscheidend von ihrer Oxidationsbeständigkeit und den durch die oxidativen Vorgänge bewirkten Eigenschaftsänderungen ab. SiC-Materialien bieten hier günstige Voraussetzungen. Grundlegende Untersuchungen über ihr Oxidationsverhalten wurden in /153-161/ durchgeführt, eine zusammenfassende Übersicht zurückliegender Arbeiten erstellte Schlichting /162/.

Grundsätzlich muß bei der Oxidation von SiC-Werkstoffen zwischen der aktiven und der passiven Oxidation unterschieden werden. Die aktive Oxidation ist mit erheblichen Masseverlusten verbunden und kann nur bei sehr geringem O<sub>2</sub>-Partialdruck auftreten. Sie ist daher für die praktische Anwendung ohne Bedeutung. Die passive Oxidation hingegen führt zur Bildung schützender SiO<sub>2</sub>-Deckschichten und ist für die

hohe Oxidationsbeständigkeit von SiC-Werkstoffen ausschlaggebend. Die Deckschichten folgen einem parabolischen Wachstumsgesetz und können glasiger oder teilkristalliner Natur sein. Ihre Schutzwirkung wird erst bei sehr hohen Temperaturen  $> 1700^{\circ}\text{C}$  durch die geringe Viskosität des  $\text{SiO}_2$ -Glases gemindert. Der Schichtwachstumsmechanismus der passiven Oxidation wird durch materialeigene Parameter (Korngröße, Zusätze) und solche der oxidierenden Atmosphäre ( $\text{O}_2$ -Partialdruck, Temperatur) gesteuert. Die Oxidationskinetik selbst wird durch die Permeation des molekularen Sauerstoffs durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht bestimmt. Verunreinigungen können die Bildung der flüssigen  $\text{SiO}_2$ -Phase und damit den Sauerstofftransport durch die Schicht begünstigen. Das Material verliert dabei an Oxidationsbeständigkeit. Inwieweit sich bei SSiC-Werkstoffen die Dotierungselemente auf das Oxidationsverhalten auswirken, geht aus der Fachliteratur ebensowenig hervor wie Angaben über die Sauerstofflöslichkeit.

Eigene Untersuchungen zum Oxidationsverhalten wurden mit den (Al,C)-dotierten SSiC-Versuchsmaterialien I und II sowie den (B,C)-dotierten SSiC-Versuchsmaterialien III und IV durchgeführt. Dabei gelangten Serien prismatischer Probestäbchen der Abmessungen  $3,5 \times 4,5 \times 45$  mm mit geschliffener Oberfläche zum Einsatz. Vor der Oxidationsbehandlung wurden diese sorgfältig gereinigt, getrocknet und gewogen. Anschließend wurden die SSiC-Stäbchen einem 500-stündigen Glühprozeß bei  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  an Luft unterzogen. Nach dieser Glühung wurde mit dem Lichtmikroskop eine dünne, porenfreie  $\text{SiO}_2$ -Glasschicht auf den Probenoberflächen beobachtet ( $< 1 \mu\text{m}$  Dicke). Qualitative Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ergaben geringe Cristobalit-Anteile in den Oxidschichten aller Materialien. Die Gewichtszunahme der Proben war nach dieser ersten Oxidationsbehandlung äußerst gering, wie aus Abb. 43 ersichtlich ist. Die Glühungen wurden daraufhin bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  mit den Proben der  $1300^{\circ}\text{C}$ -Behandlung für weitere 500 h fortgesetzt. Nach dieser Vorgehensweise konnte eine deutliche Gewichtszunahme der Versuchsmaterialien verzeichnet werden, dargestellt ebenfalls in Abb. 43. Während die (B,C)-dotierten

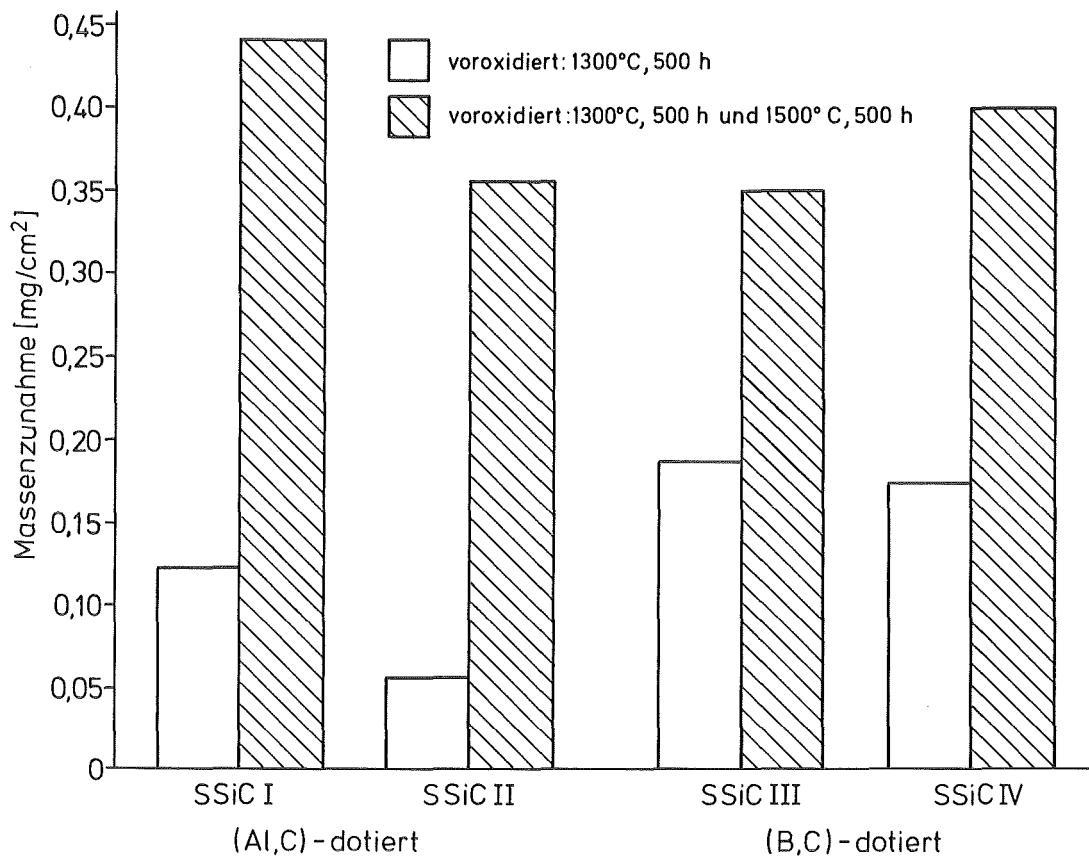
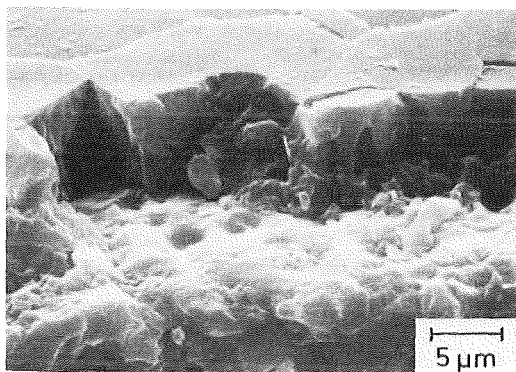


Abb. 43: Gewichtszunahme verschiedener SSiC-Versuchsmaterialien nach Glühbehandlung an Luft

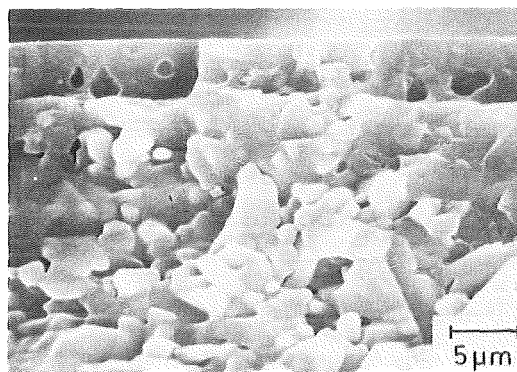
Sorten nach der ersten Glühbehandlung höhere Gewichtszunahmen als (Al,C)-dotierte Qualitäten aufweisen, war nach dem insgesamt 1000-stündigen Prozeß kein wesentlicher Unterschied im Oxidationsverhalten der beiden Materialtypen festzustellen. Die anfänglich stärkere Oxidation des (B,C)-dotierten SSiC kann mit der Bildung von weniger dichten, B-Silikate enthaltenden Schichten erklärt werden /72/. Bei längeren Glühzeiten und höheren Temperaturen fällt dieser Nachteil (B,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe jedoch nicht mehr ins Gewicht.

Alle Probenoberflächen waren nach der 1000-stündigen Oxidation mit einer amorphen, teilweise porenübersäten  $\text{SiO}_2$ -Schicht überzogen. Mit dem Röntgendiffraktometer konnten gegenüber der 1300°C-Behandlung deutlich erhöhte Cristobalit-Anteile in den Oxidschichten nachgewiesen werden. Raster-

elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen in Abb. 44, daß (Al,C)-dotierte Materialien zur Ausbildung dickerer Oxidschichten neigen als (B,C)-dotiertes SSiC. Die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke der (Al,C)-dotierten Versuchsmaterialien liegt zwischen 4 und 8  $\mu\text{m}$ , die der (B,C)-dotierten Qualitäten nur zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$ . In den Oxidschichten der (Al,C)-dotierten Proben konnten mit chemischen wie mit mikroanalytischen Methoden beträchtliche Al-Anreicherungen nachgewiesen werden. Die Al-Konzentration übersteigt hier die Matrixgehalte um etwa das 10-fache. Es ist in diesem Zusammenhang nicht auszuschließen, daß in der Schicht amorphe Al-Silikate vorliegen. B-Anreicherungen konnten dagegen in den  $\text{SiO}_2$ -Schichten der (B,C)-dotierten Versuchsmaterialien in keinem Fall detektiert werden. Dieses, mit dem niedrigen Dampfdruck entstehender B-Oxide erklärbares Ergebnis wurde erwartet.

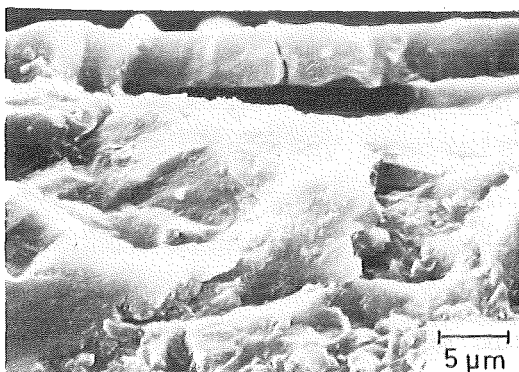


SSiC I

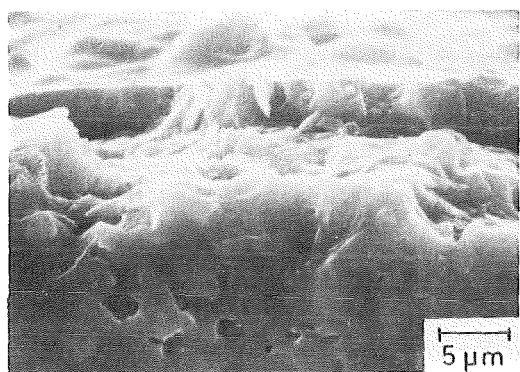


SSiC II

(Al,C)-dotiert



SSiC III



SSiC IV

(B,C)-dotiert

Abb. 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der  $\text{SiO}_2$ -Deckschichten verschiedener SSiC-Versuchsmaterialien

HRAES-Untersuchungen an den Korngrenzen an Luft voroxidierter Proben vermitteln im Falle der (Al,C)-dotierten SSiC-Materialien I und II den Eindruck gegenüber den Anlieferungszuständen geringfügig erhöhter Konzentrationen der segregierten Elemente Al und B. Der vermeintliche, d.h. analytisch nicht eindeutig fundierte, zusätzliche Anreicherungseffekt beider Spezies beträgt je nach untersuchter Korngrenze bis zu 2 At.%. In den Gefügen (B,C)-dotierter SSiC-Versuchsmaterialien wurden dagegen keinerlei mikrochemische Veränderungen festgestellt, insbesondere entsprechen die Korngrenzenzustände nach wie vor den analytischen Befunden der Ausgangswerkstoffe. Im Inneren an Luft voroxidierter Proben konnte in diesem Zusammenhang weder mit chemischen noch mit mikroanalytischen Methoden in die Materialien eindiffundierter Sauerstoff nachgewiesen werden.

(Al,C)-dotierte SSiC-Versuchsmaterialien, die unter angenäherten Sinterbedingungen einer Kurzzeitglühung im Vakuum (120 min bei 2000°C,  $1 \times 10^{-3}$  Pa) ausgesetzt waren, zeigen im Gegensatz zu den an Luft gewonnenen Erkenntnissen deutliche Korngrenzenanreicherungen der Elemente Al, B und O. Die jetzt in den Korngrenzen vorliegende O-Konzentration beträgt im Einzelfall mehr als 10 At.%. Nach der Vakuumglühung wurden darüberhinaus in verschiedenen Versuchsmaterialien vereinzelt auftretende Mikropartikel  $< 100 \text{ nm } \varnothing$  beobachtet und durch HRAES-Punktanalysen höchster Ortsauflösung als  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen identifiziert. Der Nachweis von Sauerstoff in Form oxidischer Korngrenzenphasen und Ausscheidungen ist mit einiger Sicherheit auf die Nichtausbildung schützender Deckschichten und die vorgegebene, leider nicht analysierbare Vakuumgüte zurückzuführen. Al-reichen Korngrenzen (Al,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe darf unter den gewählten Extrembedingungen sicher zu recht eine getternde Wirkung zugesprochen werden. Ob und inwieweit in den Proben vorhandener Restsauerstoff (vgl. Tab. 4) die angedeuteten Effekte beeinflusst, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden und bedarf ebenso wie die bisher mit experimentellen Schwierigkeiten behafteten Analysen an Luft vorbehandelter Proben, weiterer Bemühungen.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Die allgemeine Diskussion der Untersuchungsergebnisse ist unter den Aspekten der eingesetzten Nachweismethoden, insbesondere der Zuverlässigkeit der analytischen Ergebnisse sowie ihrer Aussagekraft im Hinblick auf die Charakterisierung der Gefügestände, der angestrebten Werkstoffoptimierung und Interpretation vorgeschlagener Sintermechanismen zu führen. Die Diskussion charakteristischer Werkstoffeigenschaften im Lichte mikroanalytischer Befunde soll mögliche Zusammenhänge zwischen Gefügemerkmalen und mechanischen Verhaltensweisen aufzeigen. Darüberhinaus sollen herstellungstechnologische und, im Hinblick auf die  $\alpha$ -SiC-spezifische Polytypenbildung, strukturelle Gesichtspunkte angesprochen werden.

### 8.1. Nachweismethodik

Hinsichtlich der eingesetzten Nachweismethodik wurden aussagekräftige Erkenntnisse vor allem durch röntgenographische, autoradiographische und elektronenspektroskopische Verfahren gewonnen. Durch simultanen Einsatz sich in ihrer Aussagekraft gegenseitig ergänzender Matrix- und Oberflächenmethoden konnte eine umfassende Mikrobereichscharakterisierung der Versuchsmaterialien erarbeitet werden. Der Nachweis typischer Gefügeinhomogenität nach der Matrixmethode WDX bzw. Oberflächenmethode AES steht in Einklang und bewirkt gegenseitige Absicherung.  $\alpha$ -autoradiographisch festgestellte B-Verteilungen und mittlere und örtliche B-Konzentrationen untermauern diese Ergebnisse und korrelieren mit chemischen und mikrochemischen Befunden. Als besonders aussagekräftiges Nachweisverfahren erwies sich die abbildende HRAES-Methode in Verbindung mit einer UHV-Brücheinrichtung. Durch eine zuvor unerreichte Lateralauflösung  $< 25$  nm konnte dieses fortgeschrittene Verfahren entscheidend zur Klärung wichtiger Fragestellungen, insbesondere nach der Korngrenzenbeschaffenheit, beitragen. Der Einsatz konventioneller Transmissions-elektronenmikroskope führte dagegen aufgrund unzureichender

Ortsauflösung bzw. fehlender Nachweismöglichkeit nicht zu den erhofften Ergebnissen.

Im Rahmen der Bewertung von SiC-Hochleistungswerkstoffen eröffnet die vorgestellte Kombination teilweise hochqualifizierter Nachweismethoden weitreichende Möglichkeiten. Aufgrund der prinzipiell gleichartigen Problemstellung, z.B. dem Nachweis geringer Konzentrationen vorwiegend leichter Elemente in mitunter segregierter Form, liegt eine zumindest ansatzweise Übertragbarkeit der analytischen Möglichkeiten auf andere Keramiken nahe. Als maßgeblich einschränkende Eigenschaft, vor allem in Anwendung der favorisierten HRAES-Methode, ist die elektrische Leitfähigkeit der Objekte anzuführen, die bei keramischen Stoffen selbst minimale Anforderungen häufig nicht erfüllt. In Grenzfällen können unter Einschränkung analytischer Aussagekraft besondere Maßnahmen zur Unterbindung lokaler Aufladungseffekte ergriffen werden. Hier kommen vor allem Techniken niederenergetisch-streifender Anregung, Defokussierung und Maskierung in Betracht. Die Analysen der vorliegenden Versuchsmaterialien konnten in der Regel ohne diese Maßnahmen, für wenige (B,C)-dotierte SSiC-Sorten unter niederenergetisch-streifender Primäranregung durchgeführt werden. Im Falle elektrisch isolierender Objekte müssen weitere, vor allem abtragende Methoden der Massenspektroskopie eingesetzt werden. Hohen Nachweisempfindlichkeiten laser- oder ionenstrahlangerer Verfahren stehen dabei unzureichende Lateralaufösungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich sowie fehlende oder eingeschränkte Abbildungsmöglichkeiten entgegen.

## 8.2. Gefügeinhomogenität und $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität

Die Gefügeinhomogenität der SSiC-Versuchsmaterialien in Form von Einschlüssen und/oder Ausscheidungen der Sinteradditive Al und B (vgl. Abbgn. 11, 12, 15 und 17) sowie die Gefügemikroheterogenität in Form charakteristischer  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen (vgl. Abbgn. 19 bis 23) erheben Zweifel an der Effizienz der eingesetzten Sinterhilfsmittel hinsichtlich geeigneter Zu-



satzart, Zusatzkonzentration und Zusatzverteilung. Insbesondere der Nachweis ausgedehnter Anreicherungs-zonen hoher Konzentration der Elemente Al bzw. B deutet auf eine behinderte, nur partiell wirksame Funktion der Additive beim Sinterprozeß hin. Ansatzpunkte weiterer Optimierungsschritte stellen auch beobachtete Verunreinigungsphasen und Dichtegradienten (vgl. Abbgn. 3, 13, 14 und 18) dar, die wie die nachgewiesenen Additivagglomerate aufgrund ihrer Ausdehnung, zum Teil im 100 µm-Bereich, als hauptsächlich relevante Versagensquellen anzusehen sind.

Unter Aspekten der Herstellungstechnologie und Prozeßführung ist dem Auftreten bzw. Verbleib des Desoxidationszusatzes in den Produktgefügen besondere Bedeutung beizumessen. Trotz der im Einzelfall geringen Ausdehnung ( $\leq 10 \mu\text{m } \emptyset$ ) der  $C_{\text{frei}}$ -Einschlüsse ist bei der Bewertung heute üblicher Festigkeitspotentiale zu berücksichtigen, daß benachbarte Partikel aufgrund ihrer gegenseitigen Beeinflussung als kritischer Fehler wirken können. Darüberhinaus ist das in SSiC-Werkstoffen grundsätzlich zu beobachtende Auftreten charakteristischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität unter Gesichtspunkten der Optimierungsfähigkeit herkömmlicher Desoxidationsprozesse zu diskutieren.

Der Anspruch hoher Reinheit und Undotiertheit der HIPSiC-Versuchsmaterialien kann aufgrund mikroanalytischer Befunde nicht aufrecht erhalten werden. Entgegen den an diese aktuelle SiC-Variante geknüpften Erwartungen beinhalten die Versuchsqualitäten geringe Konzentrationen konventioneller Sinterhilfsmittel unter Ausbildung charakteristischer Grenzflächenphänomene (vgl. Abbgn. 32 und 33) und SSiC-typischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität (HIPSiC I, vgl. Abb. 24). Die integralen Konzentrationen segregierter Elemente im Endprodukt sind niedrig (vgl. Tab. 4), vom SSiC her bekannte Gefügeinhomogenität wurde in HIPSiC-Versuchsmaterialien nur in sehr geringem Maße beobachtet.

### 8.3. Korngrenzenzustand

Die Aussagen zur Frage der Korngrenzenbeschaffenheit der Versuchsmaterialien stellen einen ausgezeichneten Erfolg der Nachweismethodik und bedeutenden Fortschritt der Mikrobe-reichscharakterisierung hochwertiger SiC-Keramiken dar. Als offene Frage bleibt der Nachweis von B in den Korngrenzen (Al,C)-dotierter SSiC- (vgl. Abbgn. 25 und 28) sowie der Nachweis von B und Al in den Korngrenzen undotierter HIPSiC-Werkstoffe (vgl. Abbgn. 32 und 33) bestehen. Ob und inwie- weit zufällige bzw. herkunftsspezifische Effekte oder ge- zielt eingebrachte Zusätze nachgewiesen wurden, ist im Rah- men der vorliegenden Arbeit nicht zu beantworten. In Kennt- nis prinzipiell möglicher Kombinationsdotierung unter Ein- satz beider Additive /163,164/ und damit erreichbarer Ab- senkung erforderlicher Prozeßtemperaturen ist letztere An- nahme gerechtfertigt und naheliegend.

### 8.4. Sintermechanismus

Die Diskussion der nach wie vor widersprüchlichen Vorstel- lungen zur Frage aktiver Sintermechanismen kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf der Basis der am Endprodukt gewonnenen Erkenntnisse geführt werden.

Der Nachweis Al-reicher Korngrenzensegregation in (Al,C)- dotierten SSiC-Werkstoffen (vgl. Abbgn. 26 und 29) kann auf die Mitwirkung eines Flüssigphasenprozesses zurückgeführt werden. Nach Kenntnis der Korngrenzenbeschaffenheit (Al,C)- dotierter SSiC-Werkstoffe wird deutlich, daß mit Hilfe der WDX-Methode ermittelte Al-Matrixkonzentrationen (0,55 bzw. 0,65 Gew.%) nicht als Maßstab der Festkörperlöslichkeit an- zusehen sind. Insbesondere deuten HRAES-Analysen transgranu- larer Bereiche auf erheblich niedrigere Matrixgehalte < 0,1 Gew.% hin. Das Vorliegen inhomogener Al-Anreicherung in Form von Einschlüssen (vgl. Abbgn. 11 und 17) und Segregations- erscheinungen an den Korngrenzen sowie die offensichtlich sehr niedrige Matrixlöslichkeit läßt eine dominierende Fest- körpersinterung durch Volumendiffusion über die Erhöhung der

Defektkonzentration zweifelhaft erscheinen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß für die hohe Sintertemperatur erheblich höhere Festkörperlöslichkeiten (0,5-1,4 Gew.% /76,77/) ermittelt wurden. Infolgedessen könnte es sich bei den hier nachgewiesenen Grenzflächenphänomenen um wiederausgeschiedene Anteile handeln, die für eine Überlagerung beider Mechanismen, der Flüssigphasensinterung im Sinterfrüh- und -endstadium bzw. Festkörpersinterung im Sinterzwischenstadium, sprechen. Inwieweit dabei eine desoxidative Wirkung des Al-Zusatzes vorliegt, kann im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht beurteilt werden.

Für (B,C)-dotierte SSiC-Werkstoffe können die aus der Literatur /57,61,69,79,81/ bekannten, analytisch nicht abgesicherten Interpretationen weder bestätigt noch widerlegt werden. Überreste transient flüssigphasenbehafteter Gefügebereiche wurden nicht festgestellt (vgl. Abbgn 30 und 31), auf die dominierende Wirksamkeit eines Festkörpersinterprozesses hindeutende Festkörperlöslichkeit vor allem  $\alpha$ -autoradiographisch (vgl. Tab. 12) bestätigt.

Im Falle der als undotiert spezifizierten HIPSiC-Versuchsmaterialien kann in Analogie analytischer Befunde (Al,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe (vgl. Abbgn. 32 und 33 bzw. 25 und 28) die partielle Wirksamkeit flüssigphasenbildender Prozesse neben Korngrenzengleitvorgängen /83/ vorausgesetzt werden.

#### 8.5. Hochtemperatureigenschaften

Der Einfluß unterschiedlicher Korngrenzenbeschaffenheit auf mechanische Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften ist offensichtlich. Qualitative Zusammenhänge liegen für das Kriechverhalten, die zeitabhängige Festigkeit und die Oxidationsbeständigkeit vor.

Der Einfluß unterschiedlicher Dotierung auf das Kriechverhalten der  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien äußert sich in einer

Tendenz der (Al,C)-enthaltenden Varianten zu höheren Kriechgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 35), während (B,C)-dotierte Sorten in der Regel kriechbeständiger sind. Die Parallelität höherer Kriechgeschwindigkeit und nachgewiesener Korngrenzensegregation unterstützt die früher /139/ getroffene Schlußfolgerung, daß für das Kriechverhalten (Al,C)-dotierter  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffe Korngrenzendiffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind. Der Korngrenzenzustand der (B,C)-dotierten  $\alpha$ -SSiC-Materialien ist gerade durch die hier gezeigten Analysen (vgl. Abbgn. 30 und 31) als weitgehend ideal im Sinne einer hohen Kriechbeständigkeit zu charakterisieren. Diese Aussage trifft sowohl für den mikrochemischen Zustand (reine Korngrenzen) wie auch für den möglichen Kriechmechanismus (vorwiegend Volumendiffusion /139/) zu.

Interessanterweise weichen die Kriecheigenschaften für das (B,C)-dotierte  $\beta$ -SSiC-Versuchsmaterial (vgl. Abbgn. 36 bis 39) gleichzeitig in der Kinetik und in der Spannungsabhängigkeit vom Verhalten der  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffe ab. Die stärker ausgeprägte Spannungsabhängigkeit deutet darauf hin, daß die alleinige Wirksamkeit eines Diffusionskriechmechanismus nicht mehr gegeben ist. Vielmehr kann angenommen werden, daß aufgrund sich eventuell überlagernder Kriechmechanismen (z.B. Diffusionskriechen und Korngrenzenverschiebung bzw. Korngrenzentrennung) sehr komplizierte Verhältnisse vorliegen, die die Einstellung stationärer Kriechgeschwindigkeiten im Versuchszeitraum nicht zulassen.

Untersuchungen zur zeitabhängigen Festigkeit der Versuchsmaterialien belegen die Auswirkung unterschiedlicher Korngrenzenbeschaffenheiten auf das Bruchverhalten. Während (B,C)-dotierte SSiC-Qualitäten klare Zuordnungen unterkritischer Rißwachstumszonen zulassen (vgl. Abb. 41), ist diese Unterscheidung für (Al,C)-enthaltende Sorten aufgrund vollständig intergranularen Bruchverhaltens über den gesamten Probenquerschnitt nicht möglich. Die Beeinflussung unterkritischer Bruchvorgänge durch segregierte Grenzflächenanreicherungen ist eindeutig, wirkt sich jedoch für die vorliegende Versuchsreihe (vgl. Abb. 40) nicht durch

grundsätzlich unterschiedliche Standzeiten aus. Darüberhinaus kann die ausgeprägte Anfälligkeit einer nicht durch C-Zusätze desoxidierten HIPSiC-Qualität gegenüber unterkritischem Rißwachstum im Vakuum (vgl. Abb. 42) auf die nachgewiesene O-Segregation in den Korngrenzen zurückgeführt werden. Als bestimmende Mechanismen kommen Korngrenzendiffusionsprozesse in Frage, die offensichtliche Instabilität der Korngrenzenbeschaffenheit bewirkt im Vakuum deren Auslösung.

Hinsichtlich der hervorragenden Oxidationsbeständigkeit der  $\alpha$ -SSiC-Versuchsmaterialien wurde bei 1300°C an Luft ein vernachlässigbarer Einfluß der unterschiedlichen Dotierungsadditive festgestellt. Die anfänglich höhere Oxidationsrate (B,C)-dotierter Sorten wirkt sich bezüglich der Langzeiteinsatzfähigkeit nicht aus, im Falle längerer Glühzeiten unter höheren Temperaturen tritt kein dotierungsspezifisches Unterscheidungsmerkmal auf (vgl. Abb. 43). Aufgrund analytischer Ergebnisse kann die Aufnahme von Sauerstoff in Korngrenzen auch (Al,C)-dotierter Materialien während der Oxidation ausgeschlossen werden. Die am Rande der vorliegenden Arbeit beobachtete versprödende Wirkung oxidativer Vorbehandlung (Al,C)-dotierter Sorten ist in dieser Hinsicht sehr wahrscheinlich auf stattfindende Konzentrationszunahmen der Korngrenzensegregation zurückzuführen.

#### 8.6. Herstellungstechnologie

Möglichkeiten zur Leistungssteigerung hochwertiger SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe bestehen unter der Voraussetzung, daß Optimierungsschritte der Massenaufbereitung und Prozeßführung unter Verringerung mittlerer Korndurchmesser und Absenkung kritischer Fehlergrößen zu verbesserten Reproduzierbarkeiten der Produkte führen. Dem stehen heute den verwendeten Ausgangsmischungen anhaftende und im Prozeßablauf aufgenommene Verunreinigungen sowie Unregelmäßigkeiten der Rohstoffbasis und unbefriedigende Homogenisierungsgüten

entgegen. Verbesserte Massenaufbereitung, Dotierung und Homogenisierung stellen daher geeignete Ansatzpunkte beabsichtigter Optimierungsschritte dar. Daß vergleichsweise homogene Verteilungen der Additive B und C prinzipiell erzielbar sind, wurde für  $\beta$ -SSiC VII (vgl. Abbgn. 15 und 23) demonstriert. Weitere Fortschritte sind zu erwarten, wenn es gelingt eine Reduktion der in den Produktgefügen verbleibenden  $C_{\text{frei}}$ -Anreicherungen herbeizuführen. Vor allem jedoch ist das Auftreten großvolumiger, für drastische Festigkeitseinbußen und Eigenschaftsvarianzen verantwortlicher Gefügeeinschlüsse durch geeignete Prozeß- und Rohstoffüberwachung einzuschränken. Im Falle erfolgreicher Optimierung wäre dann die Herstellung hochreiner HIPSiC- bzw. SSiC-Produkte geringster Additivkonzentration anzustreben.

#### 8.7. Polytypismus

Der Polytypenvielfalt von  $\alpha$ -SiC-Werkstoffen ist unter Aspekten der Werkstoffoptimierung und Werkstoffeigenschaften nur untergeordnete Bedeutung beizumessen. Unter Berücksichtigung diffraktometrisch bestimmter Polytypenhauptanteile (vgl. Tab. 6) konnten für die Versuchsmaterialien keine mit dem dominierenden Auftreten der 4H- und 6H-Polytypen in (Al,C)- bzw. (B,C)-dotierten SSiC-Werkstoffen erklär- bare Eigenschaftsabhängigkeiten festgestellt werden. Bestehende Zusammenhänge zwischen herstellungsbedingten Parametern und vorliegender Polytypenausbildung können andererseits vorausgesetzt werden /15,16,34,37/. Mikrostrukturelle Nachweismethoden der hochauflösenden Netzebenenabbildung und Feinbereichsbeugung allein können dabei voraussichtlich keine umfassende Deutung ursächlicher Einflußfaktoren liefern. Dagegen sind im Rahmen weiterführender Untersuchungen durch den ergänzenden Einsatz mikrochemischer Methoden grundlegende Fortschritte der Diskussion mikrostruktureller Mechanismen und Ursachen der Polytypenvielfalt zu erwarten.

## 9. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Der erfolgreiche Einsatz mikroanalytischer und mikrochemischer Untersuchungsverfahren zur Charakterisierung von Gefügeständen und Korngrenzenbeschaffenheiten verschiedenartig dotierter SSiC- bzw. undotierter HIPSiC-Werkstoffe konnte demonstriert werden. Als besonders aussagekräftig hinsichtlich der Analyse ultradünner Korngrenzenbereiche hat sich die hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie in Verbindung mit einer UHV-Bruchvorrichtung erwiesen. Durch eine zuvor unerreichte laterale Auflösung  $< 25$  nm konnte das oberflächensensitive Verfahren entscheidend zur Klärung der bislang unbekanntem Korngrenzenzustände der Versuchsmaterialien beitragen.

In den untersuchten SSiC-Werkstoffen liegen sowohl Einschlüsse der Sinterhilfsmittel als auch Agglomerate der Verunreinigungselemente vor. Fragen nach der optimalen Auswahl und Beimischung der Sinterhilfsmittel ergeben sich aus der Inhomogenität der B-Verteilung, dem Auftreten graphitischer Einschlüsse und der Ausdehnung Al-reicher Gebiete. Einschlüsse hoher Konzentration der Sinterhilfsmittel können auf unzureichende Aufbereitung der Ausgangsmischungen hinweisen und legen eine behinderte, nur partiell wirksame Funktion der Additive beim Sinterprozeß nahe. Offensichtlich treten bereits in den Grünlingen Agglomerate der Dotierungs- und Verunreinigungselemente auf, die es im Rahmen der weiteren Werkstoffoptimierung zu vermeiden gilt. Besondere Bedeutung ist der Art der Einbringung notwendiger Desoxidierungszusätze beizumessen, die hauptsächlich in den  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffen für das Auftreten typischer  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität verantwortlich ist.

Charakteristische Unterscheidungsmerkmale zwischen den untersuchten Materialtypen treten vor allem im Bereich der Korngrenzen auf. Erstmals konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß (Al,C)-dotierte SSiC-Materialien an den Korn-

grenzen Al-reiche Segregationsfilme ausbilden. Nach Sputterversuchen an kontaminationsfreien Oberflächen beträgt deren Dicke  $< 1$  nm. Korngrenzenanreicherungen im Monolagenbereich wurden darüberhinaus in den HIPSiC-Werkstoffen nachgewiesen, die offensichtlich ebenfalls geringe Mengen konventioneller Sinteradditive enthalten. (B,C)-dotierte SSiC-Materialien zeichnen sich dagegen durch hochreine Korngrenzen ohne jede Belegung durch Dotierungs- oder Verunreinigungselemente aus. Stöchiometrieunterschiede zwischen Korngrenzen und Matrices (B,C)-dotierter Materialien wurden in keinem Fall beobachtet, der analytische Befund intergranular und transgranular gebrochener Bereiche ist identisch.

Neben der Korngrenzenbeschaffenheit wirken sich die nachgewiesenen Inhomogenitäten in Form von Poren und Dichtegradienten sowie elementaren, oxidischen oder silikatischen Einschlüssen und die typische  $C_{\text{frei}}$ -Mikroheterogenität auf die Eigenschaften der Versuchsmaterialien aus. Größere Einschlüsse der Dotierungs- und Verunreinigungselemente können für erhebliche Festigkeitseinbußen sorgen und für das immer noch verhältnismäßig niedrige Festigkeitsniveau vor allem der  $\alpha$ -SSiC-Werkstoffe ( $\sim 400$  MPa) mitverantwortlich sein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden qualitative Zusammenhänge, insbesondere zwischen den Korngrenzenzuständen und einigen Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften, festgestellt. Die reinen Korngrenzen (B,C)-dotierter SSiC-Werkstoffe wirken sich günstig auf deren Kriechbeständigkeit aus, während die nachgewiesenen Segregationsfilme (Al,C)-dotierter Materialien eine Tendenz zur Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit erkennen lassen. Der Zustand der Korngrenzen beeinflusst ferner durch unterschiedliches Bruchverhalten die Zeitstandfestigkeit der untersuchten Werkstoffe. Die nachgewiesene O-Anreicherung an den Korngrenzen einer nicht durch C-Zusätze desoxidierten HIPSiC-Qualität ist maßgeblich für dessen ausgeprägte Anfälligkeit gegenüber unterkritischem Rißwachstum im Vakuum verantwortlich. Der Einfluß der SSiC-Dotierungsart auf die Oxidationsbestän-



digkeit scheint dagegen zumindest für praktische Anwendungen vernachlässigbar zu sein.

Im bisher nicht in allen Verfahrensparametern kontrollierten Herstellungsprozeß wirken sich Abweichungen in der Rohstoffbasis, der Massenaufbereitung und im Hochtemperatursinterprozeß nachteilig auf die Produktgüte aus. Fortschritte im Hinblick auf eine gesteigerte Reproduzierbarkeit und gewährleistete Gefügehomoogenität können vor allem durch modifizierte Pulverherstellungs- und -aufbereitungsmethoden sowie verbesserte Verdichtungsprozesse erzielt werden. Das aus ingenieurtechnischer Sicht noch unbefriedigende Festigkeitsniveau der SSiC- und HIPSiC-Werkstoffe kann erhöht werden, wenn die Absenkung der kritischen Fehlergröße gleichermaßen durch Optimierung der Herstellungsverfahren, Verringerung der Korndurchmesser und vor allem Verbesserung der Reinheit im Produkt erfolgt. Die Bedeutung der nachweisempfindlichen und hochauflösenden mikroanalytischen Untersuchungsmethoden als ein die Werkstoffentwicklung bzw. -optimierung begleitendes Instrument ist aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse besonders hervorzuheben.

10. Schrifttum

- /1/ S. Prochazka, R.M. Scanlan: Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC. J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 72.
- /2/ H. Suzuki, T. Hase: Boron Transport and Change of Lattice Parameter During Sintering of  $\beta$ -SiC. J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 349.
- /3/ L.U. Ogbuji: Grain Boundaries in Carbon- and Boron-Densified SiC: Examination by High Resolution Transmission Electron Microscopy, in: Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems. Ed. by J. Pask and A. Evans, Plenum Press, New York, London (1981) 713.
- /4/ M. Rühle, G. Petzow: Microstructure and Chemical Composition of Grain Boundaries in Ceramics, in: Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems. Ed. by J. Pask and A. Evans, Plenum Press, New York, London (1981) 167.
- /5/ A.J. Bourdillon, N.W. Jepps, W.M. Stobbs, O.L. Krivanek: An Application of EELS in the Examination of Inclusions and Grain Boundaries of a SiC Ceramic. J. Microscopy 124 (1981) 49.
- /6/ Y. Tajima, W.D. Kingery: Grain-Boundary Segregation in Aluminium-Doped Silicon Carbide. J. Mat. Sci. 17 (1982) 2289.
- /7/ T. Mizrah, M. Hoffmann, L. Gauckler: Pressureless Sintering of  $\alpha$ -SiC. Powder Met. Int. 16 (1984) 217.
- /8/ R.F. Davis, J.E. Lane, C.H. Carter, J. Bentley, W.H. Wadlin, D.P. Griffis, R.W. Linton, K.L. More: Microanalytical and Microstructural Analyses of Boron and Aluminium Regions in Sintered Alpha Silicon Carbide. Scan. Electr. Microscopy III (1984) 1161.
- /9/ R. Hamminger, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Microanalytical Investigation of Sintered SiC, Part 1: Bulk Material and Inclusions. J. Mat. Sci. 18 (1983) 353.
- /10/ R. Hamminger, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Microanalytical Investigation of Sintered SiC, Part 2: Study of the Grain Boundaries of Sintered SiC by High Resolution Auger Electron Spectroscopy. J. Mat. Sci. 18 (1983) 3154.
- /11/ R. Hamminger, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Microstructural Analysis of (Al,C)- and (B,C)-doped Sintered Silicon Carbide. Science of Ceramics 12 (1984) 299.

- /12/ E.H.P. Wecht: Feuerfest-Siliciumcarbid (Applied Mineralogy 11). Springer-Verlag, Wien, New York (1977).
- /13/ E.G. Acheson: Carbon Silicide. Brit. Pat. 17911 (1892).
- /14/ A.R. Verma, P. Krishna: Polymorphism and Polytypism in Crystals. John Wiley Inc., New York, London, Sydney (1966).
- /15/ H.N. Baumann: Relationship of Alpha and Beta Silicon Carbide. J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 109.
- /16/ D.Lundqvist: On the Crystal Structure of Silicon Carbide and its Content of Impurities. Acta Chem. Scand. 2 (1948) 177.
- /17/ C.E. Ryan, R.C. Marshall, J.J. Hawley, I. Berman, D.P. Considine: The Conversion of Cubic and Hexagonal Silicon Carbide as a Function of Temperature and Pressure, in: Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds - Vol. 1. Ed. by F.W. Valdiek and S.A. Mersol, Plenum Press, New York (1968) 177.
- /18/ C.A. Johnson, S. Prochazka: Microstructures of Sintered SiC, in: Ceramic Microstructures '76, Ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press, Boulder, Colorado (1976) 366.
- /19/ W.F. Knippenberg: Growth Phenomena in Silicon Carbide. Philips Res. Repts. 18 (1963) 161.
- /20/ E.D. Whitney: Polymorphism in Silicon Carbide. Nature 199 (1963) 278.
- /21/ G.A. Slack, R.I. Scace: Nitrogen Incorporation in SiC. J. Chem. Phys. 42 (1965) 805.
- /22/ R. Kieffer, E. Gugel, D. Ettmayer, A. Schmidt: Beitrag zur Frage der Phasenstabilität von Siliziumcarbid. Ber. Dt. Keram. Ges. 43 (1966) 621.
- /23/ A.R. Kieffer, P. Ettmayer, E. Gugel, A. Schmidt: Phase Stability of Silicon Carbide in the Ternary System Si-C-N. Mat. Res. Bull. 4 (1969) 153.
- /24/ N.W. Jepps, T.F. Page: The 6H $\rightarrow$ 3H "Reverse" Transformation in Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C 177.
- /25/ L.S. Ramsdell: Studies of Silicon Carbide. Am. Mineral. 32 (1947) 64.
- /26/ L.A. Hemstreet, C.Y. Fong: Recent Band Structure Calculations of Cubic and Hexagonal Polytypes of Silicon Carbide, in: Silicon Carbide - 1973. Ed. by R.C. Marshall, J.W. Faust jr. and C.E. Ryan, Univ. of South Carolina Press, Columbia, South Carolina (1974) 284.

- /27/ A.F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Univ. Press. Oxford (1950).
- /28/ H. Jagodzinski: Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. Acta Cryst. 2 (1949) 201.
- /29/ H. Salmang, H. Scholze: Keramik - Teil 2. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983).
- /30/ J.P. Gauthier, P. Michel: Reflection Electron Diffraction on Silicon Carbide Crystals: New Developments for the Study of Polytypism. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41 (1978) 397.
- /31/ G.C. Trigunayat, G.K. Chadha: Progress in the Study of Polytypism in Crystals (I). Phys. Stat. Solidi (a) 4 (1971) 9.
- /32/ L.S. Ramsdell, J.A. Kohn: Developments in Silicon Carbide Research. Acta Cryst. 5 (1952) 215.
- /33/ A. Addamiano: Speculations on the Origins of the Polytypism of SiC, in: Silicon Carbide- 1973. Ed. by R.C. Marshall, J.W. Faust jr. and C.E. Ryan, Univ. of South Carolina Press, Columbia, South Carolina (1974) 179.
- /34/ F.C. Frank: The Growth of Carborundum: Dislocations and Polytypism. Phil. Mag. 42 (1951) 1014.
- /35/ H. Jagodzinski: Fehlordnungerscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Polytypie des SiC. Neues Jahrb. Mineral. Mh. 3 (1954) 49.
- /36/ H. Jagodzinski: Polytypism in SiC Crystals. Acta Cryst. 7 (1954) 300.
- /37/ H. Sato, S. Shinozaki, M. Yessik: Direct Observation and Identification of Long-Period Structures of SiC by Transmission Electron Microscopy. J. Appl. Phys. 45 (1974) 1630.
- /38/ H. Fuchs: Siliciumcarbid. Chemie Ing. Techn. 46 (1974) 139.
- /39/ W. Poch, A. Dietzel: Die Bildung von Siliziumkarbid aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff. Ber. Dt. Keram. Ges. 39 (1962) 413.
- /40/ H. Zeppelin: Zur Bildung des Siliciumcarbids im Achesonofen. Schweiz. Arch. 34 (1968) 19.
- /41/ K.H. Mehrwald: Entwicklungstendenzen der technischen SiC-Herstellung. Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970) 244.

- /42/ W. Böcker, H. Hausner: Observations on the Sintering Characteristics of Submicron Silicon Carbide Powders. Science of Ceramics 9 (1977) 168.
- /43/ W. Böcker, H. Hausner: The Influence of Boron and Carbon Additions on the Microstructure of Sintered Alpha Silicon Carbide. Powder Met. Int. 10 (1978) 87.
- /44/ G. Leimer, E. Gugel, A. Novotny, H. Hausner, W. Böcker: Sintern von Siliziumkarbid, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978) 251.
- /45/ G. Schwier: Herstellung von Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidpulvern zum Sintern und Heißpressen, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981) 255.
- /46/ H. Hausner, H. Landfermann, G. Wötting, E. Gugel, G. Leimer: Sintern von SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981) 265.
- /47/ W. Böcker, H. Hausner, H. Landfermann: Herstellung von sinteraktiven SiC-Pulvern. BMFT-Forschungsbericht T 81-038 (1981)
- /48/ H. Hausner, H. Landfermann, W. Böcker: Sinterverhalten von Siliciumcarbid-Pulvern, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III. Hrsg. W. Bunk, M. Böhmer und H. Kißler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984) 179.
- /49/ R.M. Williams, B.N. Juterbock, C.R. Peters, T.J. Whalen: Forming and Sintering of B- and C-Doped  $\alpha$ - and  $\beta$ -SiC. J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C 62.
- /50/ J. Kriegesmann, A. Lipp, A. Reinmuth, K.A. Schwetz, D. v. Struensee: Entwicklung und Herstellung hochwarmfester Formkörper aus Siliciumcarbid, insbesondere für den Gasturbinenbau. BMFT-Forschungsbericht T 79-137 (1979).
- /51/ W. Böcker, H. Hausner: Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbidpulvern aus der Gasphase. Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) 233.
- /52/ W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty, R.A. Marra: Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling; II, Powder Characteristics and Process Variables. J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 324.

- /53/ C.M. Hollabaugh, D.E. Hull, L.R. Newkirk, J.J. Petrovic: RF Plasma Synthesis of Ultrafine, Ultrapure Silicon Carbide Powder. CONF - 830215--2 (1983).
- /54/ C.M. Hollabaugh, D.E. Hull, L.R. Newkirk, J.J. Petrovic: R.F.-Plasma System for the Production of Ultrafine, Ultrapure Silicon Carbide Powder. J. Mat. Sci. 18 (1983) 3190.
- /55/ G.C. Wei, C.S. Morgan, C.R. Kennedy, D.R. Johnson: Synthesis, Characterization and Fabrication of Silicon Carbide Structural Ceramics. CONF - 821145--2 (1982).
- /56/ P. Popper, D.G.S. Davies: The Preparation and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide. Powder Met. 8 (1961) 113.
- /57/ S. Prochazka: Sintering of Silicon Carbide. General Electric Co., Schenectady, New York, Rept. No. 73 CRD 325 (1973).
- /58/ C. Greskovich, J.H. Rosolowski: Sintering of Covalent Solids. J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336.
- /59/ J.S. Nadeau: Very High Pressure Hot Pressing of Silicon Carbide. Ceram. Bull. 52 (1973) 170.
- /60/ R.A. Alliegro, L.B. Coffin, J.R. Tinklepaugh: Pressure-Sintered Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 386.
- /61/ S. Prochazka: Sintering of Silicon Carbide, in: Ceramics for High Performance Applications. Ed. by J.J. Burke, A.E. Gorum and R.N. Katz, Brook Hill Publ. Co., Chestnut Hill, Massachusetts (1974) 239.
- /62/ J.A. Coppola, C.H. McMurtry: Substitution of Ceramics for Ductile Materials in Design. National Symposium on Ceramics in the Service of Man, Carnegie Institution, Washington D.C. (1976).
- /63/ C.W. Forrest, P. Kennedy, J.V. Shennan: The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies. Special Ceramics 5 (1972) 99.
- /64/ R.A. Alliegro: Processing and Fabrication of Non-Hot-Pressed Silicon Carbide, in: Ceramics for High Performance Applications. Ed. by J.J. Burke, A.E. Gorum and R.N. Katz, Brook Hill Publ. Co., Chestnut Hill, Massachusetts (1974) 253.
- /65/ P.A. Willermet, R.A. Pett, T.J. Whalen: Development and Processing of Injection - Moldable Reaction-Sintered SiC Compositions. Ceram. Bull. 57 (1978) 744.

- /66/ H. Cohrt: Mechanik und Mechanismen des Biegekriechens von reaktionsgebundenem Siliziumkarbid. Dissertation Universität Karlsruhe (1984).
- /67/ J.M. Bind, J.V. Biggers: Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition. J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 304.
- /68/ F.F. Lange: Hot-Pressing Behaviour of Silicon Carbide Powders with Additions of Aluminium Oxide. J. Mat. Sci. 10 (1975) 314.
- /69/ S. Prochazka: The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide. General Electric Co., Schenectady, New York, Rept. No. 74 CRD 186 (1974).
- /70/ H. Hausner: Sintering and Microstructure of Non-Oxide Ceramics. Science of Ceramics 12 (1984) 229.
- /71/ S. Prochazka: Sintering of Dense Silicon Carbide. General Electric Co., Schenectady, New York, Rept. No 74 CRD 067 (1974).
- /72/ K.A. Schwetz, A. Lipp: The Effect of Boron and Aluminium Sintering Additives on the Properties of Dense Sintered Alpha Silicon Carbide. Science of Ceramics 10 (1980) 149.
- /73/ W. Böcker, H. Landfermann, H. Hausner: Sintering of Alpha Silicon Carbide with Additions of Aluminium. Powder Met. Int. 11 (1978) 83.
- /74/ R.H. Smoak: Sinterfähiges Pulver aus Siliciumcarbid-Pulver, sinterkeramische Produkte aus diesem Pulver und Verfahren zur Herstellung der Produkte. DE 27 51 851 A1 (1978).
- /75/ P.T.B. Shaffer: The SiC Phase in the System SiC-B<sub>4</sub>C-C. Mat. Res. Bull. 4 (1969) 213.
- /76/ Y.A. Vodakov, E.N. Mokhof: Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide, in: Silicon Carbide - 1973. Ed. by R.C. Marshall, J.W. Faust jr. and C.E. Ryan, Univ. of South Carolina Press, Columbia, South Carolina (1974) 508.
- /77/ Y. Tajima, W.D. Kingery: Solid Solubility of Aluminium and Boron in Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C 27.
- /78/ Y. Murata, R.H. Smoak: Densification of Silicon Carbide by the Addition of BN, BP and B<sub>4</sub>C, and Correlation to their Solid Solubilities, in: Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics. Ed. by S. Sōmiya and S. Saito, Hakone, Japan (1978) 382.

- /79/ F.F. Lange, T.K. Gupta: Sintering of SiC with Boron Compounds. J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 537.
- /80/ R. Kieffer, E. Gugel, G. Leimer, P. Ettmayer: Untersuchungen im System Bor-Kohlenstoff-Silicium. Ber. Dt. Keram. Ges. 49 (1972) 41.
- /81/ H. Suzuki, T. Hase: Some Experimental Consideration on the Mechanism of Pressureless Sintering of Silicon Carbide, in: Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics. Ed. by S. Sōmiya and S. Saito, Hakone, Japan (1978) 345.
- /82/ K. Hunold, K. Reinmuth, A. Lipp, J. Napholcz, P. Arnold: Verfahren zur Herstellung von praktisch porenfreien polykristallinen Formkörpern durch isostatisches Heißpressen. Europäische Patentschrift O 035 784 B1 (1983).
- /83/ K. Hunold, W. Grellner, J. Kriegesmann, A. Lipp, K. Reinmuth: Entwicklung und Herstellung hochwarmfester Formkörper für den Gasturbinenbau. BMFT-Forschungsbericht T 82-138 (1982).
- /84/ M. Böhmer, J. Heinrich: Heiisostatisches Pressen von Siliziumnitrid, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978) 517.
- /85/ K. Hunold, W. Grellner: Heiisostatisches Verdichten von Siliziumcarbid, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III. Hrsg. W. Bunk, M. Böhmer und H. Kißler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984) 305.
- /86/ K. Hunold, H. Knoch, A. Lipp: Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Siliciumcarbid-Formkörpern. Sprechsaal 116 (1983) 158.
- /87/ K. Hunold, W. Grellner: Möglichkeiten und Grenzen beim Heißpressen und Heiisostatpressen von Siliciumcarbid, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981) 499.
- /88/ S.F. Bartram: Quantitative Analysis of SiC Polytypes by X-ray Diffraction. General Electric Co., Schenectady, New York, Rept. No. 75 CRD O22 (1975).
- /89/ J. Ruska, L.J. Gauckler, J. Lorenz, H.U. Rexer: The Quantitative Calculation of SiC Polytypes from Measurements of X-ray Diffraction Peak Intensities. J. Mat. Sci. 14 (1979) 2013.



- /90/ G. Leimer, E. Gugel: Entwicklung von Gasturbinenbauteilen auf der Basis von Siliziumkarbid, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III. Hrsg. W. Bunk, M. Böhmer und H. Kießler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984) 255.
- /91/ W. Grimm: Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse. Spectrochim. Acta 23 B (1968) 443.
- /92/ A.H. Heuer, L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell: High Resolution Studies of the Final Stages of the  $\beta \rightarrow \alpha$  Transformation in Polycrystalline SiC. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 52 (1980) 453.
- /93/ S. Shinozaki, K.R. Kinsman: Influence of Structure on Morphology in Polycrystalline Silicon Carbide, in: Ceramic Microstructures '76. Ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press, Boulder, Colorado (1977) 60.
- /94/ M.v. Heimendahl: Einführung in die Elektronenmikroskopie. Vieweg Verlag, Braunschweig (1970).
- /95/ E. Hornbogen: Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1971).
- /96/ D.R. Clarke: High-Resolution Techniques and Application to Non-oxide Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 236.
- /97/ J.B. Vander Sande, E.L. Hall: Applications of Dedicated Scanning Transmission Electron Microscopy to Non-metallic Materials. J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 246.
- /98/ H. Malissa: Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Handbuch der mikrochemischen Methoden IV). Springer Verlag, Wien, New York (1966).
- /99/ O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1980).
- /100/ J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, Ch. Fiori, E. Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Press, New York, London (1981).
- /101/ M.R. Hawkesworth, J. Walker: Review: Radiography with Neutrons. J. Mat. Sci. 4 (1969) 817.
- /102/ J.W. Ray: Neutron Radiography. Res. Develop. 20 (1969) 18.

- /103/ H. Berger: Neutron Radiography. Ann. Rev. Nucl. Sci. 21 (1971) 335.
- /104/ H. Berger: The Present State of Neutron Radiography and its Potential. Mater. Eval. 30 (1972) 55.
- /105/ J. Rant, R. Ilić: Neutron Radiography in Metallurgy. Atomic Energy Rev. 15 (1977) 327.
- /106/ W. Dehnke, J. Holzhey: Mikroautoradiographie als Hilfsmittel bei Werkstoffuntersuchungen. Neue Hütte 14 (1969) 110.
- /107/ J.D. Elen, A. Glas: Precipitation of Trace Amounts of Boron in AISI 304 L and AISI 316 L. J. Nucl. Mat. 34 (1970) 182.
- /108/ S. Kawasaki, A. Hishinuma, R. Nagasaki: Behaviour of Boron in Stainless Steel Detected by Fission Track Etching Method and Effect of Radiation on Tensile Properties. J. Nucl. Mat. 39 (1971) 166.
- /109/ J.D. Garnish, J.D.H. Hughes: Quantitative Analysis of Boron in Solids by Autoradiography. J. Mat. Sci. 7 (1972) 7.
- /110/ A. Brown, J.D. Garnish, R.W.K. Honeycombe: The Distribution of Boron in Pure Iron. Metal Science 8 (1974) 317.
- /111/ G. Friedlander, J.W. Kennedy: Nuclear and Radiochemistry. John Wiley Inc., New York (1955).
- /112/ R. Ilić: Studij Parametrov Avtoradiografije Z Detektorji Jedrskih Sledi. Doktorska Disertacija, Univerza Ljubljani (1983).
- /113/ B.S. Carpenter: Determination of Trace Concentration of Boron and Uranium in Glass by the Nuclear Track Technique. Anal. Chem. 44 (1972) 600.
- /114/ J.S. Armijo, H.S. Rosenbaum: Boron Detection in Metals by Alpha-Particle Tracking. J. Appl. Phys. 38 (1967) 2064.
- /115/ Ch.C. Chang: Auger Electron Spectroscopy. Surf. Sci. 25 (1971) 53.
- /116/ G. Ertl, J. Küppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1973).
- /117/ A. Benninghoven: New Developments in the Surface Analysis of Solids. Appl. Phys. 1 (1973) 3.

- /118/ A.W. Czanderna: *Methods of Surface Analysis*. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford (1975).
- /119/ D.F. Stein, A. Joshi: *Auger Spectroscopy*. *Ann. Rev. Mat. Sci.* 11 (1981) 485.
- /120/ D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley Inc., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1983).
- /121/ L.N. Tharp, E.J. Scheibner: *Energy Spectra of Inelastically Scattered Electrons and LEED Studies of Tungsten*. *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 3320.
- /122/ R.E. Weber, W.T. Peria: *Use of LEED Apparatus for the Detection and Identification of Surface Contaminants*. *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4355.
- /123/ P.W. Palmberg, G.K. Bohn, J.C. Tracy: *High Sensitivity Auger Electron Spectrometer*. *Appl. Phys. Letters* 15 (1969) 254.
- /124/ H.J. Grabke: *Oberflächenanalytik in der Metallkunde*. Dt. Ges. Metallkunde, Oberursel (1983).
- /125/ F. Meyer, J.J. Vrakking: *Quantitative Aspects of Auger Electron Spectroscopy*. *Surf. Sci.* 33 (1972) 271.
- /126/ H. Hantsche: *Grundlagen der Oberflächenanalysenverfahren AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS und ISS im Vergleich zur Röntgenmikroanalyse und deren Anwendung in der Materialprüfung*. *Microscopica Acta* 87 (1983) 97.
- /127/ M. Mohri, K. Watanabe, T. Yamashina: *Sputtering Process of a Silicon Carbide Surface with Energetic Ions by Means of an AES-SIMS-FDS Combined System*. *J. Nucl. Mat.* 75 (1978) 7.
- /128/ P.W. Palmberg: *Quantitative Auger Electron Spectroscopy Using Elemental Sensitivity Factors*. *J. Vac. Sci. Techn.* 13 (1976) 214.
- /129/ L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, E.G. Riach, R.E. Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Ed. by Physical Electronics Inds. Inc., Eden Prairie, Minnesota (1976).
- /130/ P.M. Hall, J.M. Morabito, D.K. Conley: *Relative Sensitivity Factors for Quantitative Auger Analysis of Binary Alloys*. *Surf. Sci.* 62 (1977) 1.
- /131/ P.M. Hall, J.M. Morabito: *Matrix Effects in Quantitative Auger Analysis of Dilute Alloys*. *Surf. Sci.* 83 (1979) 391.

- /132/ B. Ilschner: Hochtemperatur-Plastizität. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973).
- /133/ H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Bedeutung und Auswirkung von Kriechvorgängen in hochfesten, keramischen Konstruktionswerkstoffen. Fortschrittsber. Dt. Keram. Ges. 1 (1985) 83.
- /134/ A.G. Evans, T.G. Langdon: Structural Ceramics. Progr. Mat. Sci. 21 (1976) 350.
- /135/ G. Grathwohl, F. Thümmeler: Creep of Reaction-Bonded Silicon Nitride. J. Mat. Sci. 13 (1978) 1177.
- /136/ G. Grathwohl: Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Dissertation Universität Karlsruhe (1978).
- /137/ A. Djemel, J. Cadoz, J. Philibert: Deformation of Polycrystalline  $\alpha$ -SiC, in: Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. Ed. by B. Wilshire and D.R.J. Owen, Pineridge Press, Swansea (1981) 381.
- /138/ L. Hermansson, R.C. Bradt: Flexural Creep of Polycrystalline Silicon Carbides. Science of Ceramics 11 (1981) 447.
- /139/ G. Grathwohl, Th. Reetz, F. Thümmeler: Creep of Hot-Pressed and Sintered SiC with Different Sintering Additives. Science of Ceramics 11 (1981) 425.
- /140/ R.F. Pabst: Möglichkeiten zur Charakterisierung der langsamen Rißausbreitung bei keramischen Werkstoffen. Ber. Dt. Keram. Ges. 57 (1980) 1.
- /141/ G. Grathwohl, H. Iwanek, F. Porz, F. Thümmeler: Festigkeit von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid bei verschiedenartiger thermischer und mechanischer Beanspruchung, in: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Hrsg. W. Bunk und M. Böhmer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981) 357.
- /142/ G. Grathwohl: Creep and Fracture of Hot-Pressed Silicon Nitride with Natural and Artificial Flaws. Proc. 2nd Intern. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. Ed. by B. Wilshire and D.R.J. Owen, Pineridge Press, Swansea (1984) 565.
- /143/ G.G. Trantina, C.A. Johnson: Subcritical Crack Growth in Boron-Doped SiC. J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 344.
- /144/ A.G. Evans, F.F. Lange: Crack Propagation and Fracture in Silicon Carbide. J. Mat. Sci. 10 (1975) 1659.

- /145/ G.D. Quinn, R.N. Katz: Time-Dependent High-Temperature Strength of Sintered  $\alpha$ -SiC. J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 117.
- /146/ G.D. Quinn: Review of Static Fatigue in Silicon Nitride and Silicon Carbide. Ceramic Eng. Sci. Proc. 3 (1982) 77.
- /147/ K.D. McHenry, R.E. Tressler: High Temperature Dynamic Fatigue of Hot-Pressed SiC and Sintered  $\alpha$ -SiC. Ceram. Bull. 59 (1980) 459.
- /148/ K.D. McHenry, R.E. Tressler: Fracture Toughness and High Temperature Slow Crack Growth in SiC. J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 152.
- /149/ M.A. Walton, R.C. Bradt: Dynamic Fatigue of Oxidized Silicon Carbides. Proc. Brit. Ceram. Soc. 32 (1982) 249.
- /150/ W. Grellner, K.A. Schwetz, A. Lipp: Fracture Phenomena of Sintered Alpha-SiC. Proc. Brit. Ceram. Soc. 31 (1981) 27.
- /151/ D.E. Schwab, D.M. Kotchick: High Temperature Strength of Sintered  $\alpha$ -SiC in Salt and Oxidizing Environments. Ceram. Bull. 59 (1980) 805.
- /152/ G. Grathwohl, R. Hamminger, H. Iwanek, F. Thümmeler: Fatigue of Sintered SiC with Different Sintering Additives. Science of Ceramics 12 (1984) 583.
- /153/ E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart: The Oxidation of Silicon Carbide at 1150°C to 1400°C and at  $9 \times 10^{-3}$  to  $5 \times 10^{-1}$  Torr Oxygen Pressure. J. Electrochem. Soc. 113 (1960) 1311.
- /154/ E. Gugel, H.W. Hennicke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO<sub>2</sub>-Schicht auf SiC. Ber. Dt. Keram. Ges. 46 (1969) 481.
- /155/ J.E. Antill, J.B. Warburton: Active to Passive Transition in the Oxidation of SiC. Corrosion Science 11 (1971) 337.
- /156/ E.A. Gulbransen, S.A. Jansson: The High-Temperature Oxidation, Reduction and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide. Oxidation of Metals 4 (1972) 181.
- /157/ J. Schlichting: Heißkorrosionsverhalten von SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im Brennergas. Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 753.
- /158/ S.C. Singhal: Oxidation Kinetics of Hot-Pressed Silicon Carbide. J. Mat. Sci. 11 (1976) 1246.

- /159/ J. Schlichting, J. Kriegesmann: Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumcarbid. Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 72.
- /160/ J. Schlichting, K. Schwetz: Oxidationsverhalten von gesintertem  $\alpha$ -Siliciumcarbid. High Temperatures - High Pressures 14 (1982) 219.
- /161/ D.M. Mieskowski, T.E. Mitchell, A.H. Heuer: Bubble Formation in Oxide Scales on SiC. J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C17.
- /162/ J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff; Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten I + II. Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 196 und 256.
- /163/ Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue, H. Kawabata: Phase Relation in SiC-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C System at 1800°C. J. Ceram. Soc. Jpn. 88 (1980) 353.
- /164/ H. Tanaka, Y. Inomata: Normal Sintering of Al-doped  $\beta$ -SiC. J. Mat. Sci. Letters 4 (1985) 315.

#### Allgemeines Schrifttum

- G.W. Ewing, A. Maschka: Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie. Bohmann-Verlag, Wien, Heidelberg (1964).
- J.E. Spice: Chemische Bindung und Struktur. Vieweg-Verlag, Braunschweig (1971).
- A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, New York (1976).
- Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg-Verlag, München, Wien (1976),
- P. Haasen: Physikalische Metallkunde. Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo (1984).
- D.B. Williams: Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science. Verlag Chemie International, Weinheim/Bergstraße, Basel (1984).
- C.J. Bergeron, S.H. Risbud: Introduction to Phase Equilibria in Ceramics. Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984).
- M. Thompson, A. Christie, J. Tyson: Auger Electron Spectroscopy (Chemical Analysis 74). John Wiley Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1985).