

A 1 

**Das Verdichtungsverhalten von β -SiC
beim Heisspressen mit verschiedenen
Sinterhilfen**

Von der Fakultät Chemie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Ana Helena de Almeida Bressiani
aus São Paulo, Brasilien

Hauptberichter : Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow
Mitberichter : Prof. Dr. V. Gerold
r mündlichen Prüfung : 10. September 1984

.ut für Metallkunde der Universität Stuttgart

1984

DAS VERDICHUNGSVERHALTEN VON β -SiC BEIM
HEIßPRESSEN MIT VERSCHIEDENEN SINTERHILFEN

1 JJA \U>

Öjf \rc>rsr^ p
dl 1^LOU>

Von der Fakultät Chemie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung



vorgelegt von
Ana Helena de Almeida Bressiani
aus São Paulo, Brasilien

Hauptberichter : Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow
Mitberichter : Prof. Dr. V. Gerold
Tag der mündlichen Prüfung : 10. September 1984

Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart

1984

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Für José Carlos

und meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften in Stuttgart, mit Unterstützung der Kernforschungsanlage Jülich / Comissão Nacional de Energia Nuclear - Brasilien, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow möchte ich für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. M. Rühle für die Anregung und Betreuung der Arbeit.

Den Herren Dipl.-Phys. E. Bischoff, Dr. J. Lorenz und Dr. J. Weiss danke ich für viele anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Weiterhin möchte ich Frl. D. Waidelich, Herrn Dipl.-Ing. K.-L. Weißkopf, Fr. S. Schneeweiß, Herrn Dipl.-Math. S. Schmauder und Herrn Dr. P. Greil, sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie für die ständige Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung der Arbeit danken.

Inhalt	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. LITERATURÜBERSICHT	2
2.1. Sintern und Heißpressen von SiC	2
2.1.1. Einfluß von B-Zusätzen auf das Sintern von SiC	3
2.1.2. Einfluß von C-Zusätzen auf das Sintern von SiC	6
2.1.3. Einfluß von Al-Zusätzen auf das Sintern von SiC	7
2.2. Phasendiagramme	9
2.3. Kornwachstum	13
2.4. Polytypismus des SiC	15
3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN	19
3.1. Quantitative Metallographie	19
3.2. Röntgenographische Analyse	20
3.3. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM)	20
3.4. Analytische Elektronenmikroskopie (AEM)	22
4. EXPERIMENTELLES	24
4.1. Probenherstellung	24
4.2. Sinterversuche	25
4.3. Probenpräparation für Lichtmikroskopie (LM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
4.4. Quantitative Gefügeanalyse	25
4.5. Probenpräparation für TEM	26
4.6. Röntgenographische Polytypenanalyse	27

5. ERGEBNISSE	28
5.1. Heißpressen	28
5.1.1. Proben mit B [^] C-Zusätzen	28
5.1.2. Proben mit BN-Zusätzen	29
5.1.3. Proben mit AIN-Zusätzen	29
5.2. Sinterversuche	30
5.3. Gefüge	30
5.3.1. Porositä'tsverteilung	31
5.3.2. Kornwachstum	31
5.3.3. Kleine Körner	32
5.3.4. Sekundärkörner	33
5.4. Röntgenographische Polytypenanalyse	35
5.5. Transmissionselektronenmikroskopie	37
5.5.1. Polytypismus	37
5.5.2. Korngrenzenphasen	41
6. DISKUSSION	44
6.1. Sintersprozesse	44
6.2. Kornwachstum - Polytypismus	50
7. ZUSAMMENFASSUNG	57
8. TABELLEN	60
9. BILDER	67
10. LITERATURVERZEICHNIS	100

1. EINLEITUNG

Siliciumcarbid (SiC) besitzt aufgrund seiner günstigen mechanischen und thermischen Eigenschaften eine große Bedeutung für viele technische Anwendungsbereiche. Dichte SiC-Werkstoffe können mit Hilfe von Sinterzusätzen - meist auf der Basis von B und Al - hergestellt werden. Die Mechanismen des Sinterns von SiC in Abhängigkeit von verschiedenen Additiven konnten bisher nicht eindeutig aufgeklärt werden.

SiC-Werkstoffe enthalten in Abhängigkeit von der Sinter-temperatur und der verwendeten Sinterhilfe sehr unterschiedliche Gefüge und somit unterschiedliche Eigenschaften. Die Kenntnis der Einflüsse der Herstellungsparameter (Temperatur, Additive, Phasenzusammensetzung) ist für das Erzielen bestimmter Materialeigenschaften eine wesentliche Voraussetzung.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Verdichtungsverhaltens von β -SiC-Pulver beim Heißpressen zwischen 1900°C und 2250°C mit verschiedenen Sinterhilfsmitteln ($B^{\wedge}C$, BN oder AlN), die jeweils zusammen mit freiem C zugegeben werden, und die Korrelation des Gefüges mit einigen Eigenschaften der Kompaktkörper.

2. LITERATURÜBERSICHT

Sonderkeramiken werden in zunehmendem Maße im Hochtemperaturbereich eingesetzt. Ein praktisches Beispiel dafür ist die erforderliche Leistungssteigerung von Gasturbinen im Fahrzeugbau, die nur durch eine Erhöhung der Turbinenarbeitstemperatur möglich ist. Bis jetzt werden Superlegierungen auf Co- und Ni-Basis benutzt, die bis zu einer Arbeitstemperatur von 1100°C verwendbar sind, wobei eine geeignete Kühlung vorausgesetzt werden muß. Diese Arbeitstemperatur läßt sich durch den Einsatz von Keramiken noch steigern. Dadurch wird der Wirkungsgrad der Turbine verbessert und der Kraftstoffverbrauch erniedrigt.

Die Sonderkeramiken auf SiC-Basis sind Werkstoffe, die aufgrund ihrer guten Hochtemperatureigenschaften vielversprechend sind. SiC ist wegen seiner hohen Härte, guten Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit schon heute von großer praktischer Bedeutung, z.B. in der Schleifmittel- und Feuerfestkeramikindustrie. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind jene als Heizelemente für elektrische Öfen, sowie als Bauteile für Motoren. Die Anwendungen setzen Herstellungsverfahren, die reproduzierbare Ergebnisse liefern, voraus.

2.1. Sintern und Heißpressen von SiC

Die treibende Kraft für den Sinterprozess ist das Bestreben eines Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen. Die verschiedenen Sinterprozesse unterscheiden sich in den möglichen Mechanismen des Materialtransportes, die zu der Verdichtung beim Sintern führen. Diese Mechanismen sind: viskoses und plastisches Fließen, Oberflächen-, Grenzflächen-, Volumendiffusion, Verdampfung-Wiederkondensation und Lösung-Wiederausscheidung /1/.

Keramiken, in denen - wie im SiC - kovalente Bindungsverhältnisse herrschen, galten lange Zeit als nicht sinterfähig, da die Selbstdiffusionskoeffizienten (wegen der stark gerichteten interatomaren Kräfte) klein sind, oder weil Oberflächendiffusion oder Verdampfung-Wiederkondensation die wichtigen Materialtransportmechanismen sind und zu nur geringer Schwindung führen /2,3/.

SiC ist ohne Zusätze nur unter Druck und bei hoher Temperatur sinterfähig. Die Verdichtung von SiC gelang erst durch Heißpressen unter Druck von 70 MPa bei hoher Temperatur (2500°C) /4/. Durch Zusatz bestimmter Dotierungselemente, wie Al, Fe, Cr, Ca und Li, konnten Alliegro, Coffin und Tinklepaugh /4/ zeigen, daß auch bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur sowohl β - als auch α -SiC verdichtet werden kann. Prochazka /5/ sinterte drucklos sauerstoffarme Pulver mit Additiven von 0.36 Gew% B und 0.5 Gew% C bei 2040°C bis fast zur theoretischen Dichte (96.4% TD).

Zur Erklärung des Einflusses der Sinterzusätze auf das Sinterverhalten wurden verschiedene Modelle entwickelt, die im folgenden zusammengefaßt sind.

2.1.1. Einfluß von B-Zusätzen auf das Sintern von SiC

Nach Prochazka /5/ ist der Volumendiffusionsprozeß der wichtigste Sintermechanismus bei mit B dotierten SiC-Pulvern. Das SiC-Pulver ist erst dann sinterfähig, wenn mehr B zugesetzt wird als in SiC löslich ist. Bor lagert sich an den Korngrenzen des SiC an, verursacht eine Erniedrigung des Verhältnisses der freien Energien von Korngrenzen und Oberflächen ($E_{s,s}/E_{c,s}$)^{1,2,4} ermöglicht dadurch das Sintern.

Überschreitet die vorhandene B-Menge die Löslichkeitsmenge sehr stark, so bilden sich interkristalline B-reiche Phasen /5/.

Murata und Smoak /6/ haben die maximale Löslichkeit von B[^]C, BN und BP in SiC-C-Proben bestimmt und bei einer Temperatur von 2200°C und unter C-Zugabe von 4 Gew% folgende Werte ermittelt:

1.61 mol% für BN (0.82 at% B),
1.92 mol% für BP (0.96 at% B)
und 0.36 mol% für B[^]C (0.73 at% B).

Die Proben mit den höchsten Dichten wurden mit der Zusatzmenge erzielt, die der jeweiligen Löslichkeit des Sinterzusatzes in SiC entspricht.

Suzuki und Hase /7,8/ haben B-Proben im SiC-Tiegel bei verschiedenen Temperaturen (1350°C und 1550°C) eine Stunde wärmebehandelt, danach haben sie das in den Tiegel diffundierte B durch Lösung der Korngrenzenphasen aus dem SiC bestimmt (0.4 bzw. 12.0 ug/mg SiC). Auf diese Weise konnten sie zeigen, daß die B-Diffusion an den SiC-Kornoberflächen stattfindet. Sie analysierten außerdem B-dotierte, gesinterte SiC-Proben mit einem Massenspektrometer. Die B-Zusätze wurden vorwiegend an Korngrenzen beobachtet. Liegt die Sintertemperatur über 1950°C, so konnten sie B auch im Korninnern feststellen. Damit haben die Autoren gezeigt, daß beim Sintern bis 1950°C der Materialtransport durch die von den Zugaben gebildete Korngrenzenphase bestimmt ist.

Bor erhöht auch die Diffusion von C in Si. Entsprechende Experimente wurden an Si-Whiskern in CH₄-H₂-Atmosphäre

(1:99) durchgeführt /9/. Die nicht mit B dotierten Si-Whisker wurden durch Karborierung bei 1400°C in SiC-Schichten umgewandelt. Sie haben den inneren Durchmesser (d_{I-SiC}) gleich dem äußeren Si-Whisker-Durchmesser (d_g^*) ($d_{I-SiC} = d_{C-i}$), d.h. die Schicht wurde nur durch Diffusion von Si gebildet. Bei mit B dotierten Si-Whiskern erfolgte die Bildung von SiC-Schichten, unter sonst gleichen Bedingungen, schneller als bei reinen Si-Whiskern, durch zusätzliche Diffusion von C in Si ($d_{r,r} < d_{,,}$) /9/.

Das Sintern von SiC mit B-Zusatz erfolgt nach Lange und Gupta /10/ durch einen Flüssigphasensinterprozeß, bei dem während des Sinterns eine B-haltige Schmelze auftritt. Ist ein B-Überschuß vorhanden, so erreichen die Proben keine vollständige Verdichtung. Bei allen dichten, mit B dotierten SiC-Proben haben Lange und Gupta /10/ metallische Ausscheidungen beobachtet, die sich beim Sintern wahrscheinlich in flüssigem Zustand befanden.

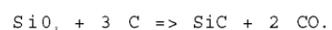
Nach Bind und Biggers /11,12/ kann B⁺C bei Temperaturen von ca. 2000°C mit der an den Oberflächen der SiC-Körner vorhandenen SiO⁻-Schicht eine flüssige Phase bilden, die eine bessere Verdichtung durch viskoses Fließen ermöglicht. Die kurze Zeit von 3 min für die Schwindung stimmt mit dieser Vorstellung überein. Nach Bind und Biggers /12/ löst sich das B des B⁺C im SiC und bewirkt eine Sinterbeschleunigung durch Erniedrigung der freien Oberflächenenergie. Böcker und Hausner /13/ schlagen gleichfalls einen Flüssigphasenprozeß als Sintermechanismus im SiC-B-System vor.

Nach /11/ entsteht eine flüssige Phase bei Temperaturen oberhalb 1800°C, wenn B⁺C und Al₂C₃ als Sinterhilfen den Proben zugefügt werden. Diese flüssige Phase beeinflusst den

Beginn des Verdichtungsprozesses. Nach der Bildung der flüssigen Phase lösen sich die Sinterhilfen in den SiC-Körnern. Die weitere Verdichtung erfolgt durch Diffusionsprozesse. Ist die Menge der flüssigen Phase kleiner als die lösliche Menge der Sinterhilfen in den SiC-Körnern, so können sich die Sinterhilfen vollständig in SiC lösen. Wird jedoch die Löslichkeitsgrenze der Sinterhilfen überschritten, so bleibt flüssige Phase an den Korngrenzen erhalten

2.1.2. Einfluß von C-Zusätzen auf das Sintern von SiC

Verschiedene Autoren /3, 6, 13/ haben C-Zusätze verwendet und damit die auf den SiC-Pulvern vorhandene SiO₂-Schicht entfernt. Es gilt die Reaktionsgleichung:



Die Desoxidation der SiC-Körner sollte eine Erhöhung der Oberflächenenergie E_o ermöglichen /15/.

Prochazka /5/ hat durch chemische Behandlung sowohl die SiO₂-Schicht als auch den freien C entfernt und dieses SiC-Pulver unter Zusatz von B gesintert. Dabei trat eine sehr geringe Schwindung der Proben ein. Die Schwindung wurde durch Zugabe von C (bis zu 0.5 Gew%) wesentlich verstärkt. Eine größere Zugabe von C veränderte die Dichte der Probe nicht mehr. Bei einem nicht gereinigten SiC-Pulver beträgt nach Murata /6/ die optimale Zugabe von C ca. 4 Gew% und ist von B-haltigen Zusätzen unabhängig.

Der Einfluß des C und des O auf die Sinterfähigkeit des SiC wurde an ultrafeinen β-SiC-Pulvern untersucht /16/. Die

Autoren /16/ haben SiC-Proben mit unterschiedlichen Verhältnissen $r = (C_c - C_0) / C_{-n}$ analysiert (C_c , C_0 , C_{-n} = Konzentration des C, 0 bzw. Si). Die mit B und C dotierten Proben erreichten eine Verdichtung von über 95% der theoretischen Dichte für $r = 1$. Mit zunehmendem C-Überschuß ($r > 1$) ergab sich eine geringere Dichte, so daß schließlich eine Dichte von nur 7555 TD bei $r = 1.1$ erreicht wurde. Wahrscheinlich reichert sich C an den Korngrenzen an und behindert dadurch den Massetransport. Kleine r -Werte ($r < 1$) verursachten ebenfalls eine niedrige Dichte, so sind bei $r \hat{=} 0.95$ die Dichten nur noch 50% TD.

2.1.3. Einfluß von Al-Zusätzen auf das Sintern von SiC

Außer den B-haltigen Zusätzen wurden auch Al-haltige Stoffe, wie z.B. Al_2O_3 /17/» Al_2C_3 /18/ und AlN /18/ als Sinterhilfen verwendet. Die Wirkung von Al-haltigen Zugaben auf das Sinterverhalten ist noch nicht endgültig geklärt; mehrere Autoren /10, 12, 17/ stimmen jedoch darin überein, daß Al_2O_3 während des Sinterns eine flüssige Phase bildet.

Lange und Mitarbeiter /17, 19, 20/ haben bei einer Heißpreßtemperatur von 1950°C dichte SiC-Proben (99% TD) dann erreicht, wenn mehr als 2 vol% Al_2O_3 beigefügt wurde. Sie erklären den Verdichtungs Vorgang durch den Lösung-Wiederausscheidungs-Mechanismus. Proben mit feinkörnigem Ausgangspulver konnten besser verdichtet werden, da kleine Körner sich besser in der flüssigen Phase auflösen lassen. Durch Erhöhung der Al_2O_3 -Zusätze nahm die mittlere Korngröße des heißgepreßten SiC ab- /17/. Die Korngrenzenphase, die vermutlich eine Al-Silikat-Phase darstellt, lagerte sich vorwiegend in den Tripelpunkten jedoch auch in Korngrenzen an und verteilte sich bei Erhöhung der Heißpreßtemperatur homogen zwischen den SiC-Körnern der Probe /19/.

r

Bigg und Biggers /12/ haben nach kurzer Heißpreszeit (ab 2 min) mit 2 Gew% Al²O³-Zusatz bis 99% TD verdichtet. Nach den Autoren /12/ reagiert die Al²O³-Zugabe mit der SiO₂-Schicht und bildet eine flüssige Phase. Diese sammelt sich in den Poren der Probe, und der entstehende Kontakt zwischen den SiC-Körnern ermöglicht die Diffusion.

Nach Boussard und Daire /21/ entsteht im System Si-Al-C eine flüssige Phase, welche die SiC-Körner auflöst. Da Si und C in die flüssige Phase diffundieren, erfolgt die Verdichtung vorwiegend über Lösung-Wiederausscheidungsprozesse.

Proben mit kleinen Zusätzen von AlN bei Heißpresstemperaturen zwischen 1950°C und 2100°C lassen sich nicht gut verdichten /22/. Um den Sintervorgang dennoch einzuleiten, mußte bei den Proben mit bis zu 10 Gew% AlN-Zugabe zusätzlich noch B₂O₃ zugefügt werden. Lagen die Mengen der AlN-Zusätze oberhalb 10 Gew%, so verdichteten die SiC-Körper ohne andere Additive. AlN und die SiC 2H-Modifikation haben ähnliche Gitterparameter (SiN: $a_0 = 0,3114$ nm, $c_a = 0,49792$ nm bzw. 2H-SiC: $a_0 = 0,30815$ nm, $c_a = 0,50307$ nm) /23/ und können Mischkristalle mit hexagonaler Struktur bilden /24-26/.

Nach dem Heißpressen bei Temperaturen bis 2100°C hatten die Körner in den SiC-AlN-Proben in Abhängigkeit von der Korngröße verschiedene Zusammensetzungen: (i) kleine Körner (< 0,05 µm) waren reich an SiC und (ii) große Körner (> 0,5 µm) bestanden hauptsächlich aus AlN (80 Gew% AlN) /25/. Die röntgenographische Analyse /25/ erlaubte jedoch nur die Ermittlung mittlerer Gitterparameter ohne Differenzierung nach Korngröße.

Die Körner der SiC-AlN-Proben sind kleiner und äquialler als jene von reinen SiC- oder AlN-Proben (bei gleicher

Heißpreßtemperatur) und können gleichzeitig aus verschiedenen Polytypen (3C, 6H und 2H) bestehen /2t/.

Schwetz und Lipp /18/ erhielten, im Gegensatz zu anderen Autoren /22/, dichte SiC-Proben nach Zugabe kleiner Mengen (2 Gew%) von AlN. Die Sintertemperatur wurde bis zum Ende des Schwindungsvorgangs erhöht. Dadurch wurde eine Dichte von 97,5% TD erreicht.

Broussaud und Mitarbeiter /27, 28/ haben verschiedene Al- und B-haltige Materialien ($B^{\wedge}C$, SiB^{\wedge} , $SiBg$, $AlB_{1,2}$, BN und $Al^{\wedge}Cj$) als Zusätze für β -SiC-Proben zum Heißpressen bei $T = 1950^{\circ}C$, $P = 50$ MPa (30 min) verwendet. Die erzielten Dichten waren immer $> 97,5$ STD. Ein $Si^{\wedge}N^{\wedge}$ -Zusatz konnte keine Schwindung der Proben erzeugen im Gegensatz zu Al- und B-haltigen Stoffen. Daraus wurde geschlossen, daß die Sinterhilfsmittel B oder Al als Basis enthalten müssen. Bei gleichzeitiger Zugabe von Al und B erreichten die SiC-Proben eine höhere Dichte als die nur mit Al oder nur mit B dotierten Proben. Darüberhinaus konnte die Sintertemperatur um ca. $100^{\circ}C$ erniedrigt werden, was auf einen Flüssigphase-sinterprozeß zurückgeführt wurde /29/.

In Tabelle 1 sind die möglichen Sintermechanismen für die verschiedenen Systeme von SiC-Sinterhilfen nach mehreren Autoren zusammengefaßt.

2.2. Phasendiagramme

Zum Verständnis der Sinter- und Kornwachstummechanismen ist die Kenntnis der entsprechenden Phasendiagramme erforderlich. Da neben den Sinterzusätzen auch Verunreinigungen vorhanden sein können, müssen mehrkomponentige Phasen-

diagramme betrachtet werden, als Beispiel sei Si-C-Al-O-Ar und Si-C-B-O-Ar angegeben. Diese komplizierten Systeme sind nur teilweise experimentell oder theoretisch ermittelt. Die wichtigsten Phasendiagramme sollen im folgenden kurz beschrieben werden:

Si-C. Wie in Abschnitt 2.4 noch ausführlich beschrieben wird, ist für SiC eine Vielzahl polymorpher Phasen möglich. SiC zersetzt sich bei 2760°C unter Bildung von Si-reicher Gasphase und C /30, 31/.

Si-C-B. Für dieses ternäre System ist bislang keine stabile ternäre Phase gefunden worden. Im pseudobinären System SiC-B_{jj}C wurde auf experimentellem Wege ein Eutektikum bei 35 mol% SiC und 2240°C ermittelt /307. Dörner /32/ hat für das Si-C-B-System die Schmelzflächen, Isotherme und Temperatur-Konzentrations-Schnitte (T-K-Schnitte) berechnet. In den Isothermen ist das Zweiphasengleichgewicht B_{jj}C-Schmelze bis zu relativ tiefen Temperaturen (1900°C) stabil. Der T-K-Schnitt von B[^]C-SiC zeigt eine flüssige Phase bis herab zu einer Temperatur von 2150°C. In dem T-K-Schnitt von SiC-B liegt eine flüssige Phase bis 1570°C vor.

Si-C-Al. Im quasiternären System B[^]C-Al[^]C[^]-SiC existieren die Phasen Al[^]SiC[^] und Al₁₀Si₃C[^] /14/, wobei Al[^]SiC[^] auch von anderen Autoren beschrieben wurde /33, 34/.

Die Körner eines SiC-Pulvers sind mit einer SiO₂-Schicht bedeckt. Sauerstoff muß daher zur Beschreibung des Sinterns von SiC-Pulvern mit einbezogen werden. SiO₂ kann in verschiedenen kristallinen Strukturen oder auch glasartig bis zur Schmelztemperatur vorliegen.

Der berechnete T->K-Schnitt des pseudobinären Systems SiC-SiO₂ /35/ zeigt ab 1723°C SiC und Glasschmelze im Gleichgewicht, ab 1813°C bildet sich auch Gas und Metallschmelze.

Für das System Si-O-C haben Krivsky und Schuhman /36/ die möglichen Gleichgewichtsreaktionen in Abhängigkeit vom Druck berechnet. Bei einer Temperatur von 1427°C und einem Druck von 1 atm wird bei allen Zusammensetzungen von SiO₂ + C eine Mischung der zwei Phasen erfolgen. Eine Erniedrigung des Drucks oder eine Erhöhung der Temperatur verursachen die Bildung von O-haltiger Gasphase und SiC.

Im pseudobinären System AlN-SiO₂ liegt ein Eutektikum bei 3 Gew% AlN und 1187°C /37/ vor und im System SiOg-AlgO⁺ bei 3 mol% Al₂O₃ und 1552°C /38/.

Rocket und Foster /39/ beobachteten im System BgO⁺-SiO₂, ein Eutektikum bei 97 mol% B₂O₃ und 450°C mit steilem Abfall der Liquiduslinie.

Die Berechnungen von Gleichgewichtszuständen in SiC-haltigen Systemen mit bis zu 8 Elementen (Si, Al, B, C, O, N, H und Ar) sollten die Beurteilung der Stabilität einer Oxidschicht ermöglichen, die sich am SiC in oxidierender Atmosphäre bildet /HO/. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, daß die Stabilität der Schicht von Zusatzelementen im SiC abhängig ist. Im folgenden sollen zwei Systeme erklärt werden, die SiC in O-haltiger Atmosphäre beschreiben.

Si-C-B-O-Ar. Bei einer repräsentativen Zusammensetzung von 1Si:1C:2B:3O:1Ar ergibt sich das Phasengleichgewicht in Bild 1 im Temperaturbereich von 1500 K bis 3000 K /40/. Bei 1500 K (1227°C) liegt schon Glasschmelze, die hauptsächlich

aus B-haltigem Silikat besteht, und gasförmiges CO vor. Wird CO ständig vom System entzogen, so kann der Oxidationsprozeß weiterlaufen bis das ganze SiC und B[^]C aufoxidiert ist. Bei 2000 K (1727°C) sind im thermodynamischen Gleichgewicht nur noch Metall- und Glasschmelze, sowie eine Gasphase vorhanden. Die Gasphase besteht neben CO und SiO auch aus flüchtigen B-Verbindungen.

Si-C-Al-O-Ar. Die Zusammensetzung aus dem zweiten ausgewählten System ist 1Si:1C:2Al:3O:1Ar /40/ (Bild 2). Unterhalb von 1500 K (1227°C) wird Al zu Al₂O₃ aufoxidiert. Ab 1630°C wird SiO₂, CO, sowie Al₂O₃ in die Gasphase abgegeben. Da Al₂O₃ sehr stabil ist, bildet es erst bei hohen Temperaturen (ab 1850°C) zusammen mit SiO₂ eine Glasschmelze. Zwischen 1850°C und 2170°C ist auch eine metallische Schmelze vorhanden.

Die Kenntnis der Phasendiagramme läßt die Ermittlung stabiler Phasen im Gleichgewicht bei der jeweiligen Sinter-temperatur zu. Deshalb sollte für jede Zusammensetzung das entsprechende Phasengleichgewicht berechnet oder experimentell ermittelt werden. Sowohl die experimentelle Ermittlung als auch die vollständige Berechnung ist jedoch sehr aufwendig. Eine Abschätzung der Stabilität der einzelnen Substanzen kann der Gibbs'schen freien Energie (AG⁰) in Abhängigkeit von der Temperatur entnommen werden.

Die Gibbs'sche freie Energie der wichtigen Si-, Al-, B- und C-Verbindungen ist in Bild 3 als Funktion der Temperatur dargestellt, wobei die Kurven aus den Daten der JANAF-Tabellen /41/ für die Reaktionen mit einem Mol Gas (O₂) oder einem Mol Produkt (SiC, B[^]C, BN und AlN) berechnet wurden. Aus diesen einfachen Diagrammen kann die Reduktions- bzw. Oxidationstendenz der verschiedenen Zusammensetzungen in

Abhängigkeit von der Temperatur durch die relativen Werte von AG^* bestimmt werden.

2.3. Kornwachstum

SiC ohne Zusätze zeigt beim Heißpressen oder Sintern Kornvergrößerung, ohne daß die Probe selbst verdichtet wird /7/. Deshalb wird das Kornwachstum nur von solchen Mechanismen verursacht, die eine kleine Schwindung bewirken (Verdampfung-Wiederkondensation oder Oberflächendiffusion). Suzuki und Hase /1/ und Prochazka, Johnson und Giddings /42/ schlagen vor, daß das Kornwachstum von SiC-Pulvern durch Oberflächendiffusion erfolgen sollte.

Das Kornwachstum ist von Temperatur /17/, Zeit /17/ und Atmosphäre /43/ abhängig. Außerdem kann es durch Sinterhilfen beeinflusst werden, insbesondere durch B /2/, AI /19/ und C /42/. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wachstumsrate gering und die durchschnittliche Korngröße erhöht sich mit der Zeit /ZI/. Die Wachstumsrate wird bei höherer Temperatur wesentlich beschleunigt. Zusätzlich tritt bei hohen Temperaturen Sekundärkornwachstum auf /45/. In SiC wachsen die Sekundärkörner plattenförmig (siehe z.B. Bild 12) oder auch mit federartiger Struktur /46/ (siehe z.B. Bild 7).

Sekundärkornwachstum tritt dann ein, wenn eine zweite Phase oder Poren in der Probe vorkommen /45/. Plattenförmige Sekundärkörner werden erwartet, wenn: (i) eine Anisotropie der Oberflächenenergie vorhanden ist und (ii) die Probe bestimmte und geringe Verunreinigungen an den Korngrenzen enthält /45/. Der Materialtransport kann dann durch die Korngrenzenphase zwischen den großen und kleinen Körnern erfolgen. Durch das Sekundärkornwachstum nimmt die Dicke der

Kerngrenzenphase zu. Überschreitet die Korngrenzenphase eine für das Material charakteristische Dicke, so wird sowohl das Sekundärkornwachstum als auch das normale Wachstum beendet /45/. Nach Coble und Burke /47/ ist eine flüssige, das ganze Korn benetzende Korngrenzenphase für plattenförmiges Wachstum erforderlich.

Die Ursache der Entstehung der großen "federartigen" Körner (siehe z.B. Bild 7) ist noch nicht verstanden. Die Bildung dieser Körner hängt sehr stark von der Art und Menge der Zusätze ab. Nach dem Modell von Johnson und Prochazka /46/ ist flüssige Phase zur Bildung der federförmigen Körner erforderlich. Die Dichte der Proben ändert sich nicht mit dem Wachstum federartiger Körner /46/.

Shinozaki und Kinsman /48/ schlagen vor, daß die federartigen Körner aus zwei beieinander liegenden α -Phasen-Gebieten mit gemeinsamer Korngrenze entstehen können. Der oft beobachtete Winkel zwischen den benachbarten Basisebenen von 38° kann damit jedoch nicht erklärt werden.

Untersuchungen an vier federartigen Körnern in gesinterten SiC-Proben ergaben einen Winkel von 41.5° zwischen den c-Achsen der beiden aneinandergrenzenden α -SiC-Kristalle, die dieselbe Polytypenstruktur aufweisen /49/. Die Autoren /49/ weisen darauf hin, daß die Mikrostruktur der federartigen Körner ähnlich der in einer Cu-Ga-Legierung ist. Diese metallische Legierung mit 20 at% Ga weist eine massive Umwandlung von der kubisch raumzentrierten zur kubisch flächenzentrierten bzw. hexagonal dichtest gepackten Struktur auf /50-53/. Bei massiven Umwandlungen ist nahezu keine Diffusion erforderlich, und es gibt außerdem keine Veränderung der Zusammensetzung. Nach der Umwandlung haben die Körner der Cu-Ga-Legierung auch eine federförmige

Gestalt, wobei die Seiten an der (10T1)-Ebene verzwillingt sind und der Winkel $((0001)/(10T1)) = 123.84^\circ$ beträgt. Im Gegensatz zu den federförmigen Körnern der Cu-Ga-Legierung kann der Winkel bei den SiC-Körnern (38° /48/ oder 41.5° /49/) mit keiner einfachen Zwillingssebene erklärt werden; zu ihrer Beschreibung sind komplizierte Ebenen notwendig /54/.

Zusätze von B 12/ und C /13, 55/ reduzieren das Sekundärkornwachstum in SiC. Die Verwendung von Al-haltigen Additiven /18, 56/ verhindert das störende Kornwachstum wohl wesentlich stärker als es bei B-haltigen Additiven der Fall ist.

2.4. Polytypismus des SiC

Einige Strukturen, die dichteste Kugelpackung besitzen (z.B. SiC, CdI₂ und ZnS), haben eine Richtungs polymorphie, die man als Polytypismus bezeichnet. Diese Strukturen besitzen in zwei Dimensionen gleiche, dichtest gepackte Ebenen. Nur die Stapelfolge in der dazu senkrechten Richtung ist für die verschiedenen Polytypen unterschiedlich /57/.

Die Struktur des SiC lässt sich in Tetraedern beschreiben, bei denen entweder ein C-Atom im Zentrum und vier Si-Atome in den Ecken (CSi^{\wedge}) liegen oder ein Si-Atom im Zentrum und vier C-Atome in den Tetraederecken (SiC^{\wedge}). Die Struktur des SiC kann man durch Aneinanderfügen von solchen Tetraedern bilden, wobei die Lage jedes Tetraeders den Koordinaten einer dichtesten Kugelpackung entspricht. Durch die Stapelfolge dichtest gepackter Ebenen (A, B oder C) entsteht die dreidimensionale Struktur /58/. Die Polytypen sind nach Ramsdell mit einer Zahl und einem Buchstaben bezeichnet. Die Zahl entspricht der Periodizität und der Buchstabe C, H oder

R der resultierenden Struktur (kubisch, hexagonal oder rhomboedrisch). 3C bedeutet kubisch mit der Stapelfolge ABC, 2H entspricht der Wurtzit-Struktur (AB), 4H bedeutet eine hexagonale Struktur mit vier Schichten (ABAC) usw. (Bild 4) /57/.

Die Stapelfolge der verschiedenen Polytypen des SiC unterscheidet sich erst im dritten oder noch höheren Nachbarabstand. Dadurch sind die gesamten Gitterenergien der verschiedenen Strukturen sehr ähnlich. Die Dichte aller Polytypen ist gleich /59/ (3.21 g/cm^3 /60/).

Die kubische Struktur des SiC wird als β -Phase bezeichnet, alle hexagonalen und rhomboedrischen Strukturen als α -Phase. Die α -Polytypen unterscheiden sich nur in der c-Periodizität und können durch wenige Schichtfolgen (2H oder 4H) bis zu sehr langen Stapelfolgen (z.B. 783R /61/) aufgebaut werden. Schaffer /62/ hat die bis 1969 untersuchten Strukturen zusammengestellt. Inzwischen wurden jedoch mehrere Polytypen bekanntgegeben, so zum Beispiel: 9R /63/, 40H /64/ und 261R /65/. Die Entstehung und die Stabilität der verschiedenen Polytypen ist noch nicht verstanden.

Die verschiedenen Polytypenstrukturen können durch röntgenographische Analyse ermittelt werden. Für die Untersuchung langperiodischer Polytypen sind Einkristalle erforderlich. Da solche Einkristalle jedoch oft mehrere Strukturen enthalten, ist eine eindeutige Analyse meist schwierig. Die langperiodischen Polytypen können auch durch Direktabbildung mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Mit dieser experimentellen Methode konnten neue Polytypen gefunden und bekannte bestätigt werden /66 - 68/.

Die am häufigsten vorkommenden Polytypen sind 3C, 4H, 6H und 15R (Bild 4). Die langperiodischen Polytypen lassen sich aus diesen "Grundpolytypen"-Strukturen beschreiben /68/.

Die β -Phase (kubisch) ist bei Temperaturen bis ca. 1850°C stabil, oberhalb wandelt sie in eine α -Phase /11/. Die α -Struktur bleibt im allgemeinen beim Abkühlen erhalten. Die Rückumwandlung findet nur unter wohldefinierten Bedingungen statt, z.B. bei hohem N₂-Druck und hohen Temperaturen (ab 1 MPa-N₂ und 1800°C) /69/.

Die β/α -Umwandlung hängt von der Temperatur /70, 71/, dem Druck /69/ und den Verunreinigungen /55/ stark ab. Al- und B-Zusätze, die normalerweise als Sinterhilfen verwendet werden, führen nach der Umwandlung zu verschiedenen Polytypen des SiC. So begünstigen Additive aus Al oder Al-Verbindungen im allgemeinen bei β -SiC-Pulvern die Umwandlung in die 4H-Struktur /7, 70, 72, 73/, es kann jedoch auch das 6H-SiC nach der Umwandlung überwiegend vorliegen /71/. Eine Ausnahme stellt die Sinterhilfe AlN dar, das eine β/α -Umwandlung in die 2H-Struktur bewirkt /22/. Diese Umwandlung ist leicht zu verstehen, da sowohl SiC als auch AlN in der Wurtzit-Struktur vorliegen können, und deshalb eine Lösung von AlN in den SiC-Körnern möglich ist /24/.

B-haltige Stoffe begünstigen (im Gegensatz zu Al-Materialien) oft die Umwandlung von β -SiC zur 6H-Struktur /46, 72, 74/. Sie können jedoch unter bestimmten, bislang nicht bekannten Bedingungen auch eine Umwandlung in 4H-SiC bewirken. So haben Lorenz und Petzow /75/ durch Zusätze von B und C ein Volumenverhältnis des 4H-SiC : 6H-SiC von 2:1 beobachtet. Die Sinterhilfe aus Al und B (AlB₂) bis zu Anteilen von 0.36 Gew% bewirkt, daß β -SiC nach der

Umwandlung vorwiegend in der 6H-Struktur vorliegt. Für höhere Konzentrationen als 0.6 Gew% der Additive bildet sich weniger 6H- als 4H-SiC /55/.

Die unterschiedliche Wirkung von AI und B auf die β/α -Umwandlung ist noch nicht aufgeklärt. Der einzige bislang bekannte Unterschied ist, daß die in Lösung befindlichen AI-Atome die Si-Plätze des SiC-Gitters besetzen, und B sowohl die C- als auch die Si-Plätze einnehmen kann /73/. Die B-Verteilung im SiC-Gitter ist von der kristallographischen Orientierung abhängig /76/ mit höherer Konzentration in den (0001)_c-Ebenen des C-Untergitters. Die Beobachtungen sind jedoch nicht zu einer Erklärung des unterschiedlichen Umwandlungsverhaltens ausreichend.

α -SiC-Pulver, das vorwiegend aus dem 6H-Polytyp besteht, wird auch mit AI- oder B-Zusätzen in die 4H-Struktur umwandeln. Diese Umwandlung wird bei einer Temperatur von 2100°C hauptsächlich durch Al-Zusätze begünstigt /56/. Schwetz und Lipp /18/ haben die 6H-4H-Umwandlung nach Zugabe sowohl von AI als auch von B beobachtet. AI fördert die Umwandlung bei niedriger Temperatur (2050°C) stärker als B, während die Umwandlung bei höherer Temperatur (2200°C) mit B-Zusätzen stärker abläuft.

3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Das Gefüge der heißgepreßten SiC-Keramiken soll mit Hilfe der quantitativen Metallographie als Funktion der verschiedenen Parameter des Heißpressens beschrieben werden (Abschnitt 3.1). Die Untersuchung der β/α -Phasenumwandlung erfolgt durch röntgenographische Analyse (Abschnitt 3-2). Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erlaubt eine mikroskopische Analyse der verschiedenen Phasen in den Proben (Abschnitt 3.3). Die hier angewendeten Untersuchungsmethoden werden im folgenden kurz beschrieben.

3.1. Quantitative Metallographie

Das Gefüge wird mit lichtmikroskopischen und raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen quantitativ erfaßt und ausgewertet. Die Parameter der Körner - Fläche (A), maximaler Durchmesser (D) und Umfang (U) - werden gemessen. Die Gestalt der Körner läßt sich durch zwei verschiedene Formfaktoren und den Häufigkeitsverteilungen beschreiben. Der erste in der vorliegenden Arbeit verwendete Formfaktor, F_{Form} ist nach Fischmeister /II/ aus dem Verhältnis von Fläche (A) und Umfang (U) gebildet :

$$F_{\text{Form}} = 4 \pi A / U^2 .$$

Dieser Formfaktor besitzt für einen Kreis den Wert 1. Je stärker die Form von der kreisförmigen Gestalt abweicht, desto kleiner ist F_{Form} .

Der Formfaktor F_{elong} wird durch das Verhältnis von größter und kleinster Ausdehnung beschrieben:

$$F_{\text{elong}} = D_{\text{min}} / D_{\text{m}}$$

F_{elong} ist gleich 1 für einen Kreis und wird um so kleiner je länglicher die Körner sind.

3.2. Röntgenographische Analyse

Für polykristalline Proben sind zwei Methoden zur Bestimmung der Polytypenverteilung bekannt : Röntgenbeugung /78, 79/ und Neutronenbeugung /80/. In der vorliegenden Arbeit wurde die röntgenographische Analyse /78, 79/ für die Aufteilung in die vier am häufigsten vorkommenden SiC-Polytypen (3C, 6H, 4H und 15R) angewendet. Für die Analyse werden die normierten Strukturfaktoren der Polytypen berechnet. Dann können die normierten Intensitäten, die die Koeffizienten eines Gleichungssystems der unbekannt Anteile der verschiedenen Polytypen sind, gewonnen werden. Um die Analyse durchführen zu können, müssen die Intensitäten von sechs Reflexen (Netzebenenabstand zwischen 0.217 nm und 0.266 nm) im Winkelbereich $2\theta = 30^\circ$ und 42° erfaßt und dann mit Hilfe der Gleichungssysteme /79/ die Anteile der vier Polytypen berechnet werden.

3.3. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM)

Im TEM wird der einfallende Elektronenstrahl an einer kristallinen Probe in den durchgehenden Strahl (S_0) und in mehrere abgebeugte Strahlen (S_n) aufgespalten. Der Beugungs-kontrast entsteht im TEM, wenn nur ein Strahl zur Abbildung benutzt wird. Mit der Hellfeldabbildung (HF), bei der nur der durchgehende Strahl das Bild erzeugt, und der Dunkel-feldabbildung (DF), bei der nur ein abgebeugter Strahl verwendet wird, können die in den Gefügen vorkommenden Defekte analysiert werden /81/.

Bei der direkten Gitterabbildung wird außer dem durchgehenden Strahl mindestens noch ein abgelenkter Strahl zur Bilderzeugung verwendet. Diese Abbildung ist der Abbildung in einem optischen Mikroskop ähnlich. Gitterabbildung erlaubt die Beobachtung der verschiedenen, in einem Korn vorhandenen Polytypen des SiC /82 - 86/. Sie ist deshalb für die Polytypenanalyse einzelner Körner sehr hilfreich. Es können gleichzeitig vorhandene Polytypen nicht immer durch Beugungsuntersuchungen identifiziert werden, da die Bereiche mit einem einzelnen Polytyp oft sehr klein sind. Für die direkte Gitterabbildung ist eine exakte Orientierung der Körner (Basalebene parallel zum Elektronenstrahl) erforderlich, und sie ist nur an dünnen kristallinen Bereichen ($t < 10$ nm) möglich /87/.

Das Transmissionselektronenmikroskop erlaubt die Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen von kleinen Bereichen (< 200 nm). Durch Auswertung der Beugungsaufnahmen können Aussagen über die Orientierung des Korns und über die Polytypenverteilung gemacht werden /88/.

Das Vorhandensein von Glasphase in den Korngrenzen kann durch direkte Gitterabbildung, durch eine spezielle Dunkelfeldabbildung oder durch Abbildungen mit verschiedenen Defokusbedingungen untersucht werden. Das genaueste, jedoch nicht immer anwendbare Verfahren ist die direkte Gitterabbildung. Diese Methode erfordert sehr dünne Bereiche in der Probe, die die direkte Gitterabbildung beider Körner ermöglichen. Außerdem muß die Korngrenze parallel zum einfallenden Elektronenstrahl orientiert sein /89, 90/.

Bei der speziellen Dunkelfeldabbildung einer Glasphase entsteht das Bild nur durch Elektronen, die in der amorphen Phase gestreut werden ("diffus" Streuung). Da sowohl der

durchgehende Strahl als auch alle abgelenkten Strahlen von der Objektivaperturblende ausgeblendet werden, dienen nur die Elektronen aus dem diffusen Ring zur Erzeugung des Dunkelfeldbilds /91/. Die Dunkelfeldabbildung mit den diffus gestreuten Elektronen reagiert auf Kippung der Korngrenze und Defokus nicht so empfindlich wie die direkte Gitterabbildung, ist jedoch nicht so genau wie die letzte Methode /92/.

Bei der Defokussierungsmethode entstehen analog zu Beugung an einer Kante, in Abhängigkeit vom Defokus streifenförmige Kontrastlinien (Fresnelsäume) /93 - 95/. Die Elektronen, die sich durch die Probe ausbreiten, haben - bezogen auf die Elektronen, die sich im Vakuum fortbewegen - einen Phasenunterschied. Durch Defokussierung wird dieser Phasenunterschied in einen sichtbaren Amplitudenkontrast umgewandelt /96/, was mit der Entstehung von Fresnelsäumen verbunden ist. Mikrorisse und amorphe Filme erzeugen bei Unterfokussierung eine helle Linie zwischen zwei dunklen Linien und bei Überfokussierung eine dunkle Linie zwischen zwei hellen /94/.

3.4. Analytische Elektronenmikroskopie (AEM)

Durch inelastische Streuung des einfallenden Elektronenstrahls in einer Probe entstehen elementspezifische Signale, die für die AEM verwendet werden können. Durch den Nachweis dieser Signale läßt sich die Elementkonzentration im Mikrobereich der Probe bestimmen.

Der einfallende Strahl kann ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms durch Stoß entfernen. Bei diesem Prozeß ist die übertragene Energie mindestens so groß wie die

Bindungsenergie des entfernten Elektrons. Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz der beiden Schalen wird durch die Emission eines charakteristischen Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons abgegeben. Die verschiedenen Elemente können entweder durch den Energieverlust des einfallenden Strahls oder durch die charakteristische Röntgenemission nachgewiesen werden /97/.

Bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wird die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Energieverlust gemessen. Die charakteristischen Energieverluste entsprechen den Bindungsenergien der Elemente, und die Fläche unter den bei diesen Energien entstehenden Kanten ist proportional zur Konzentration dieser Elemente. Alle Elemente lassen sich mit EELS qualitativ nachweisen, quantitative Ergebnisse können jedoch nur von leichten Elementen ($Z < 14$) gewonnen werden.

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) können Elemente mit einer Ordnungszahl größer als 11 durch die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung qualitativ und quantitativ erfaßt werden.

4. EXPERIMENTELLES

4.1. Probenherstellung

Die unterschiedlich zusammengesetzten SiC-Proben wurden durch Heißpressen hergestellt. Die Zusammensetzung der Ausgangspulver ist in Tabelle 2 aufgeführt. Bei der Präparation wurden die erforderlichen Mischungen eingewogen. Die Pulvermischungen wurden dann in Achatschalen mit Achatkugeln in n-Hexan eine Stunde gemischt. Nach dem Trocknen (100°C-2 h) und Sieben wurden die Mischungen in Graphitmatrizen abgefüllt, deren Außen- und Innendurchmesser 20 mm bzw. 10 mm betrug.

Figur 5 zeigt schematisch die Heißpresse, mit der die Proben druckgesintert wurden. Die Temperatur wurde mit einem Teilstrahlungs-pyrometer (Typ Dr.Mauer, Spektralpyrometer, TMR-33) an einem Kohlenstoffplättchen ca. 1.5 mm über den Proben gemessen (Bild 5). Das Heißpressen erfolgte bei einem Druck von $P = 22.5 \text{ MPa}$, die Temperatur wurde zwischen 1900°C und 2250°C, und die Heißpreßdauer zwischen 30 und 120 min eingestellt.

Im folgenden werden die verschiedenen Proben durch die Kennzeichen $x \text{ A-T-t}$ charakterisiert, wobei x der Molanteil des Zusatzes A, T die Heißpreßtemperatur in °C und t die Heißpreßdauer in min angeben.

Zur Bestimmung des Gewichtsverlustes wurden die Proben vor und nach dem Drucksintern gewogen. Der Gewichtsverlust war in der Regel kleiner als 3%. Die Dichte der Proben wurde nach der Auftriebsmethode in destilliertem Wasser bestimmt. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0.15 \%$ der relativen Dichte.

4.2. Sinterversuche

Ein Sinterversuch wurde in einem Hochtemperaturdifferentialdilatometer durchgeführt. Die Temperatur und die Längenänderung der Probe wurden über der Zeit des Aufheizens und des Sinterns aufgezeichnet. Das mit 3 mol% BN und 2 mol% C dotierte SiC-Pulver wurde erst isostatisch gepreßt und mit einer Aufheizrate von 11°/min bis zu einer Temperatur von 2050°C aufgeheizt. Die Haltezeit bei 2050°C betrug 30 min und die Untersuchung erfolgte in stehender Argon-Atmosphäre.

4.3. Probenpräparation für die Lichtmikroskopie (LM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die parallel und senkrecht zur Druckrichtung liegenden Flächen der Proben wurden mit Hilfe der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um die Gefüge und eine mögliche Vorzugskornwachstumsrichtung zu beobachten. Die Proben wurden auf 60 µm und 20 µm Diamantscheiben geschliffen und mit 6-, 3-, 1- und 0.25 µm Diamantpaste poliert. Nach der Beobachtung der Porositätsverteilung im Lichtmikroskop wurden die Proben mit Murakami-Lösung ($K^{\wedge}Fe(CN)_6$:NaOH) geätzt. Das kontrastierte Gefüge wurde im Lichtmikroskop und - nach einer Goldbedampfung - im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

4.4. Quantitative Gefügeanalyse

Die mit Hilfe der Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie gewonnenen Bilder wurden an einem halbautomatischen Bildanalysator (mit angeschlossenem Rechner und Plotter) quantitativ ausgewertet. Von jeder Probe wurden mindestens 250 Körner erfaßt.

Die Körner wurden in zwei Kategorien aufgeteilt, nämlich - kleine Körner (KK), deren Durchmesser bis zu einigen Mikrometern beträgt und Sekundärkörner (SK), deren Durchmesser üblicherweise oberhalb von 30 nm liegt.

4.5. Probenpräparation für TEM

Die Präparation der Proben für die TEM-Untersuchungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren /98/. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität wurden die Proben auf Cu-Träger geklebt und anschließend mit einer Kohlenstoffschicht bedampft, um so ein elektrisches Aufladen im TEM zu vermeiden.

Die TEM-Untersuchungen erfolgten in einem Siemens ELMISKOP-102 bei einer Beschleunigungsspannung von 125 kV. Der Doppelkipphalter erlaubte eine Kippung der Probe um $\pm 35^\circ$ in zwei zueinander senkrechten Richtungen.

Die analytische Mikroskopie wurde mit einem TEM mit Rasterzusatz (JEOL 200 CX, TEMSCAN) mit angeschlossenen EDS- und EELS-Detektoren bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Der Winkel zwischen der umgekippten Probenoberfläche und dem Si-Halbleiter-EDS-Detektor betrug 72° . Die EELS-Spektren wurden im TEM-Betrieb bei 2 bis 10×10^4 facher Vergrößerung (untersuchter Probenbereich 0.15 - 0.03 μm) aufgenommen. Der Akzeptanzwinkel des Detektors für die inelastisch gestreuten Elektronen betrug 12 mrad.

4.6. Röntgenographische Polytypenanalyse

Für die Häufigkeitsbestimmung der vier am häufigsten vorkommenden SiC-Polytypen - 3C, 6H, 4H und 15R - wurden röntgenographische Analysen durchgeführt.

Um Einflüsse durch bevorzugte Kornwachstumsorientierungen zu vermeiden, wurden die Proben in Achatschalen pulverisiert. Die Diffraktogramme wurden in einem Philips-Goniometer PW-1011/01 aufgenommen. Als Strahlenquelle diente eine Kupferanode bei 40 kV Beschleunigungsspannung und Strömen zwischen 20 und 26 mA. Die Winkelgeschwindigkeit betrug 0.5 Grad/min und der Papierschub 2 cm/min. Für jede Probe wurden vier Messungen durchgeführt.

5. ERGEBNISSE

5.1. Heißpressen

SiC-Pulver wurde mit einer Zugabe von 1.6 oder 3.0 mol% B[^]C, BN oder AlN und 2 mol% C bei einer Temperatur zwischen 1900°C und 2250°C heißgepreßt (Tab.3). Die Untersuchungen zeigen, daß die Sinterhilfen bei den verschiedenen Temperaturen und für die verschiedenen Mengen unterschiedlich wirken. Im folgenden sollen die Beobachtungen an den SiC-Proben beschrieben werden.

5.1.1. Proben mit B[^]C-Zusätzen

Bei den Proben aus Pulvern, die 1.6 mol% B[^]C Zusatz hatten, wurde im allgemeinen die höchste Dichte erzielt. Bild 6 zeigt die relative Dichte der verschiedenen Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur (nach einer Heißpreßzeit von 30 min). Wie aus Bild 6 zu entnehmen ist, beträgt nach dem Heißpressen bei 1900°C die relative Dichte nur 94.1% TD, aber bereits bei einer Temperatur von 1950°C ist die Dichte schon 97.2% TD. Dieser Wert bleibt bis zur höchsten hier verwendeten Temperatur von 2200°C ungefähr konstant. Nach dem Heißpressen bei 2100°C konnte für eine von zwei Proben eine höhere Dichte von 99.2% TD erreicht werden. Strukturelle Untersuchungen zeigen jedoch, daß sich Sekundärkörner mit Federstruktur gebildet haben (Bild 7) und sich außerdem nur 65 vol% der β -Phase in α -Phase umwandelte, während bei allen anderen bei 2100°C heißgepreßten Proben sich mehr als 87 vol% α -SiC bildete. Eine größere Zusatzmenge von B[^]C (3 mol%) führte zu niedrigeren Dichten (Tab.3), ebenso wie längere Heißpreßzeiten (60 und 120 min, bei 2100°C) (Bild 8).

5.1.2. Proben mit BN-Zusätzen

Die Abhängigkeit der Dichte der BN dotierten Proben als Funktion der Heißpreßtemperatur ist ebenfalls in Bild 6 dargestellt. Die Enddichte der Proben nahm bei einer Erhöhung der Temperatur bis 2200°C zu, bei 2250°C wurde sie jedoch wegen des stark auftretenden Kornwachstums wieder erniedrigt (Tab.4). Die mit 1.6 mol% BN dotierten Proben, die unterhalb 2200°C heißgepreßt wurden, haben eine niedrigere Dichte als die bei gleicher Temperatur heißgepreßten, mit B^jC dotierten Proben (Bild 6). Die bei 2200°C heißgepreßte, mit 1.6 mol% BN dotierte Probe (1.6 BN-2200-30) zeigt jedoch die gleiche Dichte wie die entsprechende, mit B[^]C dotierte Probe (1.6 B[^]C-2200-30). Eine höhere Konzentration von BN bei einer Heißpreßtemperatur von 2100°C verbessert die Sinterfähigkeit der Proben (Tab.3).

Die verschiedenen Sinterhilfen wurden in gleichen Kollanteilen den Proben beigefügt, das bedeutet jedoch, daß bei B[^]C und BN verschiedene Atomanteile von B vorliegen. Für die Heißpreßtemperatur von 2100 C wurden die Dichten der Proben in Abhängigkeit vom B-Atomanteil ermittelt (Sinterzeit 30 min). Die höchste Dichte ergab sich für die Probe mit 1.5 at% B (3 mol%.BN) (Bild 9).

5.1.3. Proben mit AlN-Zusätzen

Die Dichte der mit AlN dotierten Proben ist nach dem Heißpressen niedriger als bei den mit B dotierten Proben (kleiner als 90% TD). Die höchste Dichte bei Proben mit Zugabe von 1.6 mol% AlN wurde beim Heißpressen mit 2100°C erreicht (Bild 6). Bei höheren Temperaturen blieb die Dichte

niedriger trotz geringem Sekundärkornwachstum. 3.0 mol% AlN erbrachte eine höhere Verdichtung als 1.6 mol% bei der Heißpreßtemperatur von 2100°C.

5.2. Sinterversuche

Der drucklose Sinterversuch in einem Dilatometer der mit BN dotierten Probe erbrachte eine Enddichte von nur 64% TD. Bild 10 zeigt die Abhängigkeit der Sinterrate von der Temperatur. Die Sinterrate, welche durch Differenzierung der Schwindungskurve nach der Zeit gewonnen wurde, läßt zwei Maxima erkennen. Der Sinterbeginn liegt bei 1200°C und die Maxima bei 1420°C bzw. 2000°C.

5.3. Gefüge

Das β -SiC-Ausgangspulver wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die charakteristischen Parameter der Körner wurden gemessen (Tab.5), um so die Veränderung der entsprechenden Daten nach dem Heißpressen festzustellen.

Bei den polierten Proben wurde die Porositätsverteilung im LM qualitativ beobachtet und das Gefüge der geätzten Flächen im LM und REM untersucht. Die bei niedrigen Temperaturen (bis 2000°C) heißgepreßten Proben zeigten homogenes Kornwachstum (D^{\wedge} bis 3 μ m). Ab einer Temperatur von 2100°C läßt sich jedoch Sekundärwachstum beobachten. Dies macht eine Aufteilung der Körner in zwei Klassen erforderlich : (i) kleine Körner (KK) und (ii) Sekundärkörner (SK). Die quantitative Analyse wurde in drei Schritten durchgeführt : (i) Der Anteil der Sekundärkörner, (ii) die Korngröße der kleinen Körner und (iii) die der Sekundärkörner wurde bestimmt.

5.3.1. Porositätsverteilung

Die bei niedrigen Temperaturen heißgepreßten Proben (1.6 B,C-1900-30, 1.6 BN-2000-30 und 1.6 AlN-2000-30) zeigen eine feine und gleichmäßig verteilte Porosität mit gelegentlichen großen Poren, die um porenfreie Bereiche angeordnet sind (A in Bild 11). Eine Steigerung der Heißpreßtemperatur führt zu einer Vergrößerung der Poren.

In den bei höheren Temperaturen heißgepreßten, B-haltigen Proben liegen die Poren inter- und intrakristallin vor (Bild 12). Die intrakristallinen Poren sind klein und abgerundet (als A in Bild 12 bezeichnet), die interkristallinen Poren sind groß und besitzen eine längliche Form (B in Bild 12). Wie in Bild 12 angegeben, sind einige Körner (C) ganz oder zur Korngrenze hin weniger porös, allerdings haben sich dann an den Korngrenzen sehr große Poren (B) oder interkristalline Phasen (D) gebildet.

Die Porosität ist über den Probenquerschnitt nicht konstant. Im innern Bereich ist die Porosität höher als an den Probenrändern.

5.3.2. Kornwachstum

Die Bestimmung des Anteils der Sekundärkörner, welche in den bei $T > 2100^{\circ}\text{C}$ heißgepreßten Proben entstehen, erfolgte durch Messung der Gesamtfläche (TF) und der Summe der Sekundärkörnerfläche (SKF). Der Anteil der Sekundärkörner (V^{m}) ermittelt sich nach:

$$V^{\text{m}} = 100 \times \text{SKF} / \text{TF} \{ \% \}.$$

Bis zu einer Heißpreßtemperatur von 2000°C enthalten die Proben keine Sekundärkörner (Tab.4), siehe Bild 13. Das Sekundärwachstum ist am stärksten bei den mit B[^]C dotierten Proben. Die mit B[^]C dotierten Proben enthalten nach dem Heißpressen bei 2100°C für 30 min nur noch weniger als 1 vol% kleine Körner. Bei den mit BN dotierten Proben steigt der Volumenanteil der Sekundärkörner nach einer Erhöhung der Heißpreßtemperatur oder durch Steigerung der Menge der Sinterhilfe bei T = 2100°C.

In den mit AlN dotierten Proben wurde ein sehr geringes Sekundärkornwachstum beobachtet. Nach dem Heißpressen bei 2200°C beträgt der Sekundärkornanteil der mit 1.6 mol% AlN dotierten Probe nur 2.6 vol%. Bei der bei gleichen Bedingungen heißgepreßten Probe mit B[^]C als Sinterhilfe, sind kleine Körner nicht mehr zu beobachten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

5.3.3. Kleine Körner

Die Veränderung der entsprechenden Daten der kleinen Körner, wie Korngröße und Formfaktoren nach dem Heißpressen (Tab.6), kann durch Vergleich mit den Daten des Ausgangspulvers (Tab.5) festgestellt werden.

Der Mittelwert der Durchmesser der Körner ist bei der bei 1900°C heißgepreßten, mit B[^]C dotierten Probe (1.6 B[^]C-1900-30) schon viermal größer als beim Ausgangspulver. Die Körner sind länglicher geworden, was unmittelbar aus den niedrigen Formfaktoren zu sehen ist ($F_{1111} = 0.66$, 'Form' = 0.83). Nach einer Erhöhung der Heißpreßtemperatur auf 1950°C oder 2000°C vergrößert sich der Korndurchmesser

weiter (Bild 14) und verkleinern sich die Formfaktoren (Bild 15 und 16). Ähnliche Beobachtungen ergaben sich auch bei den mit BN oder AlN dotierten, bei 2000°C heißgepreßten Proben (Tab.6), wobei der Mittelwert der Teilchendurchmesser (D) 3.0 μm (BN) bzw. 1.3 μm (AlN) beträgt.

Der Durchmesser der kleinen Körner nimmt mit Erhöhung der Heißpreßtemperatur weiter zu, selbst dann, wenn Sekundärwachstum auftritt. Die mittleren Korndurchmesser der verschiedenen Proben sind in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur in Bild 17 dargestellt. Es läßt sich erkennen, daß die Körner der mit AlN dotierten Proben wesentlich kleiner sind als die Körner der B-haltigen Proben.

Die Formfaktoren der mit B dotierten Proben werden kleiner mit Erhöhung der Heißpreßtemperatur bis 2100°C (Bild 18, 19 und Tab.6). Bei jeder Temperatur haben die Körner der mit B dotierten Proben ähnliche mittlere Durchmesser und Formfaktoren. In den AlN enthaltenden Proben entstehen jedoch kleinere und äquialaxialere Körner bei allen Temperaturen (Bild 17-19), wobei die Formfaktoren nahezu unabhängig von der Heißpreßtemperatur sind.

Wie aus den Daten der Tabelle 6 zu entnehmen ist, zeigen die mit BjjC dotierten, bei 2100°C heißgepreßten Proben kein kontinuierlicheres Wachstum oder kleinere Formfaktoren der kleinen Körner bei längeren Heißpreßzeiten (60 bzw. 120 min).

5.3.4. Sekundärkörner

Bei den mit B dotierten Proben tritt Sekundärkornwachstum unter Bildung von sehr großen, unregelmäßig geformten

(Bild 12) oder federförmigen Körnern (Bild 7 und 20) auf. Die beiden Arten von Sekundärkörnern wurden bei der Auswertung zusammengefaßt.

Bilden sich wenige Sekundärkörner, so sind sie innerhalb der aus kleinen Körner bestehenden Matrix statistisch verteilt. Sind jedoch nur noch wenige kleine Körner vorhanden, dann sind diese in kleine Bereiche zwischen den Sekundärkörnern eingebettet (Bild 21).

Die Summenhäufigkeitskurven des Korndurchmessers (%) der mit B_{jj}C dotierten Proben ist nahezu unabhängig von der Heißpreßzeit (30, 60 und 120 min) und von der Menge der Zusätze (1.6 und 3.0 mol%) (Bild 22). Die bei 2200°C heißgepreßte, mit B[^]C dotierte Probe besteht fast nur aus Sekundärkörnern, die aber kleiner sind als die Sekundärkörner der bei 2100°C gesinterten Proben. Die Formfaktoren werden nach längeren Heißpreßzeiten oder mit größerer Zusatzmenge nicht erniedrigt (Bild 23) (Tab.7)

Der mittlere Teilchendurchmesser der mit BN dotierten Proben nimmt mit zunehmender Heißpreßtemperatur (von 2100°C bis 2200°C) zu, jedoch nach 2250°C verkleinert er sich wieder (Bild 24). Ähnliche Beobachtungen ergaben sich an den mit B[^]C dotierten Proben.

Ein Teil der Sekundärkörner in den bis 2200°C heißgepreßten, BN dotierten Proben haben federförmige Gestalt. Die Häufigkeit dieser Körner ist innerhalb der Proben nicht konstant, sie nimmt vom Zentrum der Proben zum Rand hin zu. In der bei 2250°C heißgepreßten Probe wurde kein federartiges Korn beobachtet, die Sekundärkörner sind unregelmäßig und plattenförmig.

In den mit B[^]C oder mit BN dotierten Proben sind die Formfaktoren nahezu unabhängig von der Heißpreßtemperatur (Bild 25, 26). Eine Erhöhung der B-Zusatzmenge bewirkt auch keine Veränderung bei den Formfaktoren (Tab.7).

Auch in den mit AlN dotierten Proben entsteht Sekundärkornwachstum, jedoch ist ihr Volumenanteil wesentlich geringer als bei den mit B dotierten Proben (Tab.4). Wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist, sind die Körner kleiner als bei den B-haltigen Proben, und der Durchmesser ist von der Temperatur stark abhängig (Bild 24).

5.4. Röntgenographische Polytypenanalyse

Die Anteile der Polytypen - 3C, 6H, 4H, und 15R - wurden, wie im Abschnitt 3.3 angegeben, ermittelt.

Die verschiedenen Zusätze beeinflussen das Umwandlungsverhalten unterschiedlich stark. Während die mit B[^]C oder mit BN dotierten Proben einen α -Phasenanteil bis zu 90% des Volumens erreichten, wurde in den mit AlN dotierten Proben ein maximaler Anteil von 57 vol% umgewandelt (3 AlN-2100-30) (Tab.4).

Die Anteile der Phasen (β oder α) der B-haltigen Proben sind von der Temperatur sehr abhängig. Der α -Phasenanteil der 1.6 B[^]C-1900-30-Probe liegt unterhalb der Nachweisgrenze des röntgenographischen Verfahrens (ca. 5 vol%). Durch die Temperaturerhöhung auf 1950°C oder 2000°C stieg der Anteil an umgewandelter Phase auf 20 vol% an. Ab einer Heißpreßtemperatur von 2100°C sind bei den mit B[^]C dotierten Proben ca. 90% des Probenvolumens umgewandelt (Bild 28). Die restlichen 10 vol% des β -SiC, die nach einem Heißpressen bei

2100°C - 30 min noch vorhanden sind, wandeln auch nach Heißpreßzeiten von 60 und 120 min nicht um (Bild 29). Bei der 1.6 B[^]C-2100-30-1-Probe, deren Sekundärkörner vorwiegend Federstruktur besitzen, sind nur 65% des Probenvolumens zur α -Phase umgewandelt (Tab.4).

Bei den mit 1.6 mol% BN dotierten Proben wandelte sich weniger kubische Struktur zur α -Phase um, im Vergleich zu den bei entsprechenden Temperaturen heißgepreßten, B[^]C-haltigen Proben (Bild 30). Der Anteil der α -Phase der mit BN dotierten Proben wuchs mit zunehmenden Temperaturen und betrug nach dem Heißpressen bei 2250°C (30 min) 87 % des Probenvolumens. Der Anteil des nach dem Heißpressen bei 2100°C umgewandelten SiC nahm mit einer Erhöhung des BN-Zusatzes zu (Tab.8).

Trägt man die Anteile der verschiedenen Polytypen als Funktion des B-Gehalts (bei den bei 2100°C 30 min heißgepreßten mit BN oder B[^]C dotierten Proben) auf (Bild 31), so ist daraus klar zu erkennen, daß mit zunehmendem B-Atomanteil der Probe mehr β / α -Umwandlung stattfindet.

Dagegen ist die β / α -Umwandlung in den Al-haltigen Proben wesentlich kleiner als in den mit B dotierten Proben. Die Phasenumwandlung ließ sich durch eine Erhöhung der Heißpreßtemperatur nur wenig beeinflussen. So enthält die bei 2200°C heißgepreßte Probe noch 63 vol% als β -SiC (Bild 32). Bei einer Sintertemperatur von 2100°C fällt der Anteil des β -SiC von 70 vol% in der mit 1.6 mol% AlN dotierten Probe auf 43 vol% bei der Probe mit 3 mol% Zusatz ab (Tab.8).

Die Anteile der verschiedenen Polytypen hängen sehr stark von Zusatzmenge und -art und der Heißpreßtemperatur ab. Die bei einer Temperatur von weniger als 2000°C heißgepreßten

Proben sind, unabhängig vom Zusatz, von β -SiC zu 6H- und 15R-Strukturen umgewandelt (Tab.8), wobei nur kleine 4H-SiC-Anteile beobachtet wurden. Bei den B-haltigen Proben ist jedoch der Anteil der 4H-Struktur bei Heißpreßtemperaturen von 2100°C und oberhalb deutlich höher als der der anderen α -Polytypen. Mit Erhöhung der B-haltigen Zugabe, bei einer Heißpreßtemperatur von 2100°C bleibt 4H-SiC die am häufigsten vorkommende α -Struktur. Demgegenüber ist der Anteil des 4H-Polytyps bei den mit 1.6 mol% AlN dotierten Proben bei allen Temperaturen (2000°C < T < 2200°C) sehr klein - d.h. eine bevorzugte Umwandlung zu 6H- und 15R-Polytypen fand statt. Überraschenderweise ergibt eine Erhöhung des AlN-Zusatzes auf 3 mol% nach der Phasenumwandlung vorwiegend 4H-SiC, so daß die 4H-Struktur in dieser Probe die häufigste der α -Polytypen ist.

5.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM Ergebnisse werden in zwei Aspekte detailliert analysiert : (i) Aufbau der SiC-Körner aus verschiedenen Polytypen und (ii) Präsenz und Analyse von Glasphase und Ausscheidungen.

5.5.1. Polytypismus

In einem Korn werden oft verschiedene Polytypen des SiC beobachtet, deren Struktur mit Hilfe der Feinbereichsbeugung ermittelt werden kann. Dazu kippt man die Probe am zweckmäßigsten so, daß die $\langle 110 \rangle_s$ und $\langle 112^{\circ}0 \rangle_s$ -Richtungen parallel zum Elektronenstrahl liegen. Bei dieser Orientierung ist die Identifikation von β - und α -Phase einfach, und da die $(111)_s$ - und (0001) -Ebenen, die zur

Abbildung verwendet werden können, ebenfalls parallel zur Einstrahlrichtung stehen, ist auch die direkte Gitterabbildung möglich.

Schon aus den REM-Aufnahmen (z.B. Bild 13) konnten Zwillinge in den SiC-Körnern beobachtet werden. Durch TEM wurden die Zwillinge bestätigt (Bild 33). Die Dichte der Zwillinge ist dabei nicht konstant. Sie sind vorwiegend im inneren Bereich des Kornes vorhanden (Bild 33) und sie liegen parallel zur längeren Achse des Kornes (Bild 13 und 35).

In Bild 33 ist ein charakteristisches Korn der 1.6 B₁C-2000-30-Probe dargestellt. In dem Korn sind drei Gebiete zu beobachten, die verschiedene Struktur besitzen. Am Rand des Kornes ist die kubische Struktur (β), daneben eine auf (111)-Ebene verzwillingte kubische Struktur (β') und im Zentrum befindet sich ϵ -Phase mit noch etwas verzwillingter β -Phase. In dem umgewandelten Bereich ist kein α -Polytyp vorwiegend. Aus den mit $(TT1)^\wedge$ und (11T) Beugungsreflexen durchgeführten Dunkelfeldaufnahmen (Bild 33-e und -f) können kubische und verzwillingte Bereiche beobachtet werden. Aus den Beugungsbildern läßt sich die Orientierungsbeziehung zwischen der α - und β -Phase ermitteln; wie erwartet /99 - 101/, sind die (0001)_α- und {111}_β-Ebenen und die Richtungen $\langle 1120 \rangle_\alpha$ und $\langle 110 \rangle_\beta$ parallel.

Ein Korn der 1.6 B¹C-1950-30-Probe wurde mit direkter Gitterabbildung analysiert. Bild 34 zeigt verschiedene Aufnahmen desselben Kornes. Wie in Bild 34-a angegeben, treten Bereiche aus β -, verzwillingter β - und ϵ -Phase auf. Bild 34-c und -d sind aus dem verzwilligten β -Bereich (β'), wobei Gebiete aus β -Phase mit einigen Nanometern Breite noch vorhanden sind, sowie Gebiete mit schon umgewandelter α -Struktur (vorwiegend 4H). In Bild 34-d sind die

verzwillingten Bereiche klar gezeigt, wobei die Dichte der Zwillinge sehr unterschiedlich ist.

Eine ähnliche Mikrostruktur zeigen die kleinen Körner der bei einer Temperatur ab 2100°C heißgepressten Proben. Ein Beispiel ist in Bild 35 dargestellt. Es sind Bereiche beobachtbar, die aus reiner β -Phase, stark verzwillingter β -Phase (β') und α -Phase bestehen. Die α -Struktur besteht aus verschiedenen Polytypen, die jedoch anhand des Beugungsbildes schlecht analysierbar sind. Dieselbe Mikrostruktur wurde in allen anderen untersuchten kleinen Körnern ermittelt.

Bei der Untersuchung der Sekundärkörner konnten oft nur Teile dieser großen Körner analysiert werden, da deren Ausdehnung oft viel größer ist als der durchstrahlbare Bereich am Rand einer TEM Probe. Die Sekundärkörner bestehen zum großen Teil aus α -SiC. In einem Sekundärkorn konnten unterschiedliche Polytypen gefunden werden, in den meisten Fällen überwiegt jedoch eine Struktur, die bei den mit B[^]C dotierten Proben im allgemeinen 4H ist, einige Körner bestehen jedoch aus 6H-SiC.

Das in Bild 36 dargestellte Sekundärkorn enthält verschiedene Polytypen, vorwiegend ist jedoch 4H-SiC, wie auch aus dem Beugungsdiagramm (Bild 36-c) zu entnehmen ist. Bild 36-a zeigt einen Bereich des Korns mit überwiegender 4H-Struktur und abwechselnden anderen Polytypen (6H bzw. 21R). Bild 36-b ist eine Abbildung mit höherer Vergrößerung eines fast perfekten 4H-Bereiches. In diesem Bereich sind jedoch auch andere Polytypen zu beobachten.

Die kleinen Körner der mit BN dotierten Proben haben eine ähnliche Mikrostruktur wie die Körner der mit B.C dotierten

Proben. Sie besitzen ebenfalls die drei Gebiete mit verschiedener Struktur (β , β' und a), wobei die a -Phase zwischen den verzwilligten kubischen Phasen liegt. Seltener ließ sich die β -Phase zwischen zwei a -Phasengebieten beobachten (Bild 37). Die a -Phase besteht in diesem Korn wieder aus mehreren Polytypen, wobei manchmal in kleinen Gebieten ein Polytyp überwiegt. Das Beugungsdiagramm (Bild 37-b) stammt aus einem Gebiet mit einem hohen Anteil an 15R-Struktur.

Die Aufteilung der Sekundärkörner in verschiedene Phasen entspricht der Aufteilung in den kleinen Körnern. Der Anteil der β -Phase ist in den Sekundärkörnern jedoch wesentlich kleiner. Die kubische Struktur ist, wie in Bild 38 erkennbar, nur ganz am Rand der Teilchen vorhanden. Die a -Phase (Bild 38) ist aus Bändern von wenigen Manometern Breite der vielfach wechselnden Polytypen zusammengesetzt. Es wurde in diesem Korn kein ausgedehntes Gebiet mit nur einer dominierenden Polytypenstruktur beobachtet.

Bei den mit Al dotierten Proben wurden nur die Polytypen der kleinen Körner untersucht, da die Sekundärkörner nur einen sehr kleinen Volumenanteil (< 3.0 vol/O) einnehmen und in allen untersuchten Proben nicht in dem im TEM durchstrahlbaren Bereich beobachtbar waren.

In den mit AlN dotierten Proben ist die Aufteilung der verschiedenen Phasen innerhalb eines kleinen Kornes ähnlich wie bei den B-haltigen Proben. Die Körner haben abwechselnde Phasen (β , β' und a) und in den a -Bereichen sind schmale Bänder vorhanden, die aus einem Polytyp bestehen. Die überwiegende a -Struktur in den untersuchten Körnern der mit 1.6 mol% AlN dotierten Proben ist 6H-SiC.

In dem in Bild 39 dargestellten Korn konnten zwei Zwillingsvarianten beobachtet werden, mit denen zwei a-Phasengebiete beginnen. Diese a-SiC Bereiche bestehen aus mehreren Polytypen, deren c-Achsen einen Winkel von 70.5° zueinander bilden, siehe Beugungsdiagramm (Bild 39-c).

5.5.2. Korngrenzenphasen

Korngrenzenphasen wurden in den verschiedenen Proben mit Hilfe von Beugungsdiagrammen, Dunkelfeld- und Defokussierungs-Methoden untersucht und in der 3 BN-2100-30-Probe mit Hilfe von EELS und EDS analysiert.

Bei den bis zu 2000°C heißgepreßten, mit B dotierten SiC-Proben sammelte sich Glasphase in ziemlich großen Bereichen an, wie in Bild 40 zu sehen ist. Das Vorhandensein von amorpher Phase wurde mit Hilfe von SAD (Bild 40-c) und Dunkelfeldabbildungen (Bild 40-b) bestätigt. Die amorphe Phase kann aber auch als nur einige Nanometer dicke Schicht an Korngrenzen vorkommen. Die SiC-Korngrenzen sind meistens gekrümmt, was die Beobachtung der amorphen Phase erschwert. Bild 41 stellt eine Korngrenze der 1.6 B,C-2000-30-Probe mit ca. 3 nm dicker amorpher Schicht dar. In diesem Fall wurde sowohl die Defokussierungs- als auch die Dunkelfeldmethode angewendet. Die Existenz von B direkt in den Korngrenzen der 3.0 BN-2100-30-Probe konnte mit EELS nicht nachgewiesen werden, da im TEM-Mode die laterale Auflösung nicht hoch genug ist. Im STEM-Mode konnten wegen Kontamination der Probe keine Analysen gemacht werden. In den SiC-Körnern konnte ebenfalls kein gelöstes B nachgewiesen werden.

Bei den mit B dotierten Proben, bei welchen Sekundärwachstum zu beobachten ist, ist die amorphe Phase hauptsächlich in

den Tripelpunkten zwischen den kleinen Körnern konzentriert. Bild 42-a zeigt ein Beispiel von amorpher Phase zwischen den kleinen Körnern in der 3.0 BN-2100-30-Probe, wie das Dunkelfeldbild mit diffus gestreuten Elektronen und das Beugungsbild (Bild 42-b bzw. -c) nachweisen. Bei der quantitativen EELS-Analyse (Bild 42-d) in der Glasphase ergibt sich : 16 at% Si, 20 at% B, 20 at% C, 10 at% N und 33 at% O. Die Konzentrationen an Si und C sind wahrscheinlich zu hoch, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß ein Teil des SiC-Korns in die Analyse miteinbezogen wird. Die Glasphase befindet sich auch in den Korngrenzen zwischen Sekundärkörnern, teilweise in großen Mengen, wie in Bild 42-e zu sehen ist. Die oft beobachtete kugelförmige Zweite-Phase in den Körnern wurde durch Dunkelfeldabbildung als amorphe Phase identifiziert (Bild 42-e).

Die mit AlN dotierten Proben haben einen großen Anteil an amorpher Phase. Diese Phase ist entweder in großen Bereichen angesammelt oder sie liegen in den Korngrenzen. Ein Beispiel einer amorphen Korngrenzenphase, die 20 nm dick ist, stellt Bild 43 dar. Die Glasphase in den Korngrenzen bei den AlN dotierten Proben ist damit viel dicker als bei den entsprechenden B-haltigen Proben.

In allen Proben wurden die Sinterhilfen als Ausscheidungen gefunden. Bei den mit B¹⁰C dotierten Proben wurde der Zusatz sowohl in den Korngrenzen (bei den bei niedriger Temperatur heißgepreßten Proben) als auch in Sekundärkörnern beobachtet. Die Abtragrate beim Ionendünnen der B¹⁰C-Körner war sehr klein, deshalb ist die Dicke der B¹⁰C-Körner größer als die der SiC-Matrix. Daher konnten nur Körner, die ganz am Rand des Probenlochs lagen, durch Beugungsdiagramme identifiziert werden.

Bild 44 zeigt ein durch SAD identifiziertes B[^]C-Korn im Inneren eines Sekundärkorns in der 3.0 B[^]C-2100-30-Probe. Bild 44-a ist eine Dunkelfeldabbildung mit einem (0001) - SiC-Reflex. Das B[^]C-Korn zeigt als andere Phase einen dunklen Kontrast. Die anderen Körner, die auch zu beobachten sind, konnten nicht durch SAD analysiert werden, sie sind vermutlich auch B[^]C.

BN konnte in drei verschiedenen Strukturen beobachtet werden, nämlich: hexagonal ($a = 0.2504$ nm, $c = 0.6661$ nm), 4H ($a = 0.2553$ nm, $c = 0.4228$ nm) und kubisch ($a = 0.3616$ nm). Es liegt als einige μ m große Agglomerate von feinen Körnern zwischen den SiC-Körnern vor. Bild 45-a ist eine Abbildung eines hexagonalen BN-Agglomerates in der 1.6 BN-2100-30-Probe, und Bild 45-b stellt das entsprechende Beugungsdiagramm dar. In der 3.0 BN-2100-30-Probe konnten die BN-Ausscheidungen auch durch EELS nachgewiesen werden.

AlN wurde in den verschiedenen Proben in zwei Strukturen, 4H ($a = 0.3114$ nm, $c = 0.4979$ nm) und kubisch ($a = 0.412$ nm), beobachtet. AlN ist auch als Agglomerat feiner Körner vorhanden, ein Beispiel dafür zeigt Bild 45-c, in dem AlN in kubischer Struktur vorliegt, siehe Beugungsdiagramm Bild 45-d.

Die mit B dotierten Proben haben an vielen Tripelpunkten oder an Korngrenzen kleine dunkle Ausscheidungen. Sie bestehen meistens aus mehreren kleinen, kristallinen Körnern, was durch SAD-Aufnahmen und Dunkelfeldbilder gezeigt werden konnte. In der 3.0 BN-2100-30-Probe wurden solche Ausscheidungen durch EELS und EDS analysiert (Bild 46). Mit der Analyse konnte Si, B, C, Ti, Al, Fe, Ni und Cr nachgewiesen werden. Da eine hohe C-Konzentration gemessen wurde, handelt es sich sehr wahrscheinlich um Carbide.

Auf Grund der eutektischen Punkte in den Phasendiagrammen, SiO_2 - B_2O_3 /39/, SiO_2 - Al_2O_3 /38/ und SiO_2 - AlN /37/, kann bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von SiO_2 eine flüssige Phase vorhanden sein. Solche Glasschmelzen ergeben sich in den komplexen, berechneten Gleichgewichtsdiagrammen Si-C-B-O-Ar bei Temperaturen schon unterhalb 1230°C /40V. Der Sinterbeginn kann damit auf das viskose Fließen dieser Glasphase zurückgeführt werden.

Die Viskosität der amorphen Phasen auf den Kornoberflächen ist sehr wichtig, da die Körner sich in einer glasartigen Phase besser umordnen können. Fließt ein Teil der amorphen Phase zu den Tripelpunkten, so ist damit eine Schwindung der Probe verbunden. ²3~ "" Al₂O₃-Zusätze in der Silikat-Phase (SiO_2) verursachen eine Erniedrigung ihrer Viskosität /103/. Da die B_2O_3 -Schmelze eine viel niedrigere Viskosität hat als die Al_2O_3 -Schmelze, kann die B-Silikat-Phase eine niedrigere Viskosität erreichen als die entsprechenden Al-Silikat-Schmelzen. B_2O_3 hat darüberhinaus ² _o eine sehr niedrige Oberflächenspannung (80 mN/m bei 900 C) /104/, und da die Oberflächenspannung einer Mischung aus zwei Komponenten kein additives Verhalten hat, wird sich die Komponente mit der geringsten Oberflächenspannung an der Kornoberfläche anreichern /104/. Damit kann sich eine B-reiche Glasphase aus der Silikat-Phase auf den SiC-Kornoberflächen anlagern. Im Gegensatz zum B_2O_3 besitzt Al_2O_3 eine sehr hohe Oberflächenspannung (550 mN/m² bei 2150 C /104/). Das hat zur Folge, daß sich Al_2O_3 auf den Kornoberflächen nicht anlagern kann. Auf Grund der Anlagerung von B auf den SiC-Kornoberflächen ist die Viskosität der amorphen Phase in diesen Bereichen entsprechend niedrig, was eine bessere Verdichtung zur Folge haben dürfte.

Das zweite gemessene Maximum (bei ca. 2000 C) der in Bild 10 dargestellten Sintergeschwindigkeitskurve der mit 3.0 mol% BN dotierten Probe kann durch einen Lösung-Wiederausscheidungs-Prozeß erklärt werden. Die von Suzuki und Hase /1/ gemessene Zeitabhängigkeit der Schwindung in B-dotierten SiC-Proben von $\frac{1}{t^2}$ weist darauf hin, daß die Verdichtung durch Lösung-Wiederausscheidung entsteht, wobei die Diffusion in der flüssigen Phase der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist /105/.

In der 3.0 BN-2100-30-Probe wurde B in der Glasphase in Tripelpunkt durch EELS nachgewiesen. Dies bestätigt, daß sich zumindest ein Teil des zugefügten B in der Glasphase löst unter Bildung einer B-Silikat-Phase (Bild 42). Andere Autoren /106, 107/ haben Al in den Korngrenzen von Al dotierten Proben beobachtet. Dies weist darauf hin, daß sich auch die Sinterhilfen auf Al-Basis in der Glasphase lösen unter Bildung von Silikaten, die eine niedrigere Viskosität haben als SiO₂, da Addition von 2×10^{-3} mol% Al₂O₃ die Viskosität des SiO₂ erniedrigt /103/. Dies hat eine Erhöhung der Diffusion in der Glasphase gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung zur Folge. Für den Diffusionskoeffizienten (D) eines Teilchens mit Radius r in Abhängigkeit von der Temperatur und der Viskosität (η) des Glases gilt:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Cohrt und Grathwohl /108/ kamen nach Kriechuntersuchungen zu dem Ergebnis, daß B und Al die Diffusion von C in SiC begünstigen. Da eine höhere Konzentration von B an den SiC-Kornoberflächen vorliegt, ist die Diffusion bei den B-haltigen Proben höher als bei den mit AlN dotierten Proben. So kann die bessere Verdichtung der mit B dotierten

Proben, im Vergleich zu den mit Al dotierten Proben, durch die verschiedenen Eigenschaften von B-Silikat - niedrige Viskosität, niedrige Oberflächenspannung und Begünstigung der Diffusion von C in SiC - erklärt werden.

Die beste Dichte der mit 1.6 mol% AlN dotierten Proben wurde bei der Heißpreßtemperatur von 2100°C erreicht (Bild 6). Obwohl bei höheren Temperaturen kaum Sekundärkornwachstum auftrat (Tab.4), wurde die Verdichtung verhindert. Die mit 1.6 mol% B[^]C dotierten Proben besitzen nach dem Heißpressen bei Temperaturen zwischen 1950°C und 2200°C eine ungefähr konstante Dichte von 97.5% TD (Bild 6). Das berechnete Gleichgewichtsdiagramm Si-C-Al-O-Ar /40/ (Bild 2) zeigt das Vorhandensein einer metallischen Schmelze, wobei größere Mengen dieser Schmelze im Temperaturbereich von 2070°C bis 2180°C vorkommen. Im berechneten Gleichgewichtsdiagramm des Si-C-B-O-Ar-Systems /40/ (Bild 1) ist ab 1930°C nur metallische Schmelze vorhanden. So wurden die besseren Verdichtungen in den mit 1.6 mol% AlN oder B[^]C dotierten Proben dann beobachtet, wenn metallische Schmelze im System vorhanden sein sollte. Diese Beobachtung kann nur durch den besseren Diffusionsvorgang in der metallischen Schmelze erklärt werden.

In den mit 1.6 mol% BN dotierten SiC-Proben blieb die Dichte bei Erhöhung der Heißpreßtemperatur, im Gegensatz zu den Beobachtungen mit B[^]C, nicht konstant. Sie ist niedriger als bei den mit B[^]C dotierten Proben und nimmt bis 2200°C zu. Es kann angenommen werden, daß der kleinere Anteil von B in den mit 1.6 mol% BN dotierten Proben (0.8 at% B) gegenüber den mit 1.6 mol% B[^]C dotierten (3.2 at% B) zu geringerer Verdichtung führt. Daneben kann auch die höhere Stabilität des BN (im Vergleich zu B[^]C) (Bild 3) eine niedrige Dichte verursachen, die sich jedoch mit Erhöhung der Heißpreß-

temperatur, wegen der Zersetzung der B-N-Bindung und der Anreicherung von B in der Glasschmelze, steigert (Bild 6). Es sei bemerkt, daß die bei 2250°C heißgepreßte Probe mit den bei niedrigen Temperaturen heißgepreßten Proben nicht verglichen werden kann, da das beobachtete ausgeprägte Sekundärkornwachstum zu niedriger Verdichtung führt.

Die Abhängigkeit der Dichte der bei einer Temperatur von 2100°C heißgepreßten Proben vom B-Atomanteil (zugefügt als BN oder B[^]C) ist sehr stark. Die höchste Dichte (99% TD) wurde mit einem Zusatz von 1.5 at% B erzielt. Die Erniedrigung der Dichte mit höheren B-Anteilen kann durch die hohe Anzahl von Ausscheidungen aus Sinterhilfen in den Proben (Abschnitt 5.5.2), welche den Materialtransport erschweren können, erklärt werden. Einige Ausscheidungen bestehen nicht nur aus Sinterhilfen, sondern auch aus Verunreinigungen (Fe, Ni, Cr, Ti, . . .), wie mit EDS gemessen wurde (Bild 46). Diese Verunreinigungen sind in den Ausgangspulvern vorhanden und bilden wahrscheinlich nach dem Heißpressen in den Tripelpunkten Carbide. Solche Ausscheidungen wurden auch von anderen Autoren /109/ in mit B dotierten SiC-Proben beobachtet.

Bei den mit B[^]C dotierten, bei 2100°C heißgepreßten Proben wurde eine kleine Erniedrigung der Dichte bei langen Heißpreßzeiten (60 und 120 min) beobachtet (Bild 7), im Vergleich zu der 30 min heißgepreßten Probe. Die Bildung und das Entweichen O-haltiger Gasphasen (CO, SiO, ..) können die kleinere Dichte erklären. Hausner /110/ beobachtete einen Gewichtsverlust in B-C-dotierten Proben, was auf die Bildung von SiO zurückgeführt wurde. Eine Erhöhung des O-Anteils verursachte höheren Gewichtsverlust und Erniedrigung der erzielten Dichten.

Das Vorhandensein von flüssiger Phase in den mit B und in den mit AI dotierten Proben wurde durch TEM-Untersuchungen bestätigt (Abschnitt 5.5.2). Die Dicke der amorphen Phase in den SiC-Korngrenzen ist jedoch in den mit B dotierten Proben wesentlich kleiner als in den mit AI dotierten Proben (3 nm bzw. 20 nm) (Bild 41 und 43).

An mit Al-B-C dotierten Proben gelang durch analytische Verfahren der Nachweis eines Al-reichen, doch auch B enthaltenden Korngrenzenfilmes /72, 106, 111/. In den mit B-C dotierten Proben wurde jedoch kein B als Belegung in den Korngrenzen beobachtet, sondern nur in Lösung in den SiC-Körnern. Die Diffusion von B in die SiC-Körner ist somit wohl für die hier beobachteten dünnen, amorphen Korngrenzen-schichten verantwortlich, da angenommen werden muß, daß sich ein Teil der B-Silikat-Glasphase in den Körnern löst. Die Konzentration von B in den SiC-Körnern ist jedoch sehr klein und konnte mit EELS in der 3.0 BN- 2100-30-Probe nicht beobachtet werden (Abschnitt 5.5.2). Die theoretische Nachweisgrenze ist ca. 1 atS.

In den Proben wurden Ausscheidungen von den Zusätzen ($B^{\wedge}C$, BN oder AlN) mit Hilfe der Transmissionselektronen-mikroskopie beobachtet (Abschnitt 5.4.2). Dies weist darauf hin, daß bei der Vorbereitung der Pulvermischungen keine gute Verteilung der Zugaben erreicht wurde, was jedoch durch feinere Ausgangspulver oder längere Mahldauer gelingen kann. So würden wahrscheinlich kleinere Anteile der Zusätze die gleichen hier beobachteten Verdichtungen der Proben ermöglichen.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse weisen darauf hin, daß die Verdichtung sowohl bei den AI- als auch bei den B-haltigen SiC-Proben durch (i)-viskoses Fließen

und (ii)- Lösung-Wiederausscheidung während des Heißpreßvorganges bedingt ist. Der Einfluß der B-haltigen Zusätze auf den Sintervorgang kann wohl durch die Anlagerung von B-reichen Silikaten auf den SiC-Kornoberflächen und die niedrige Viskosität dieses Silikats erklärt werden.

Bei höherer Temperatur können zusätzlich Volumendiffusionsprozesse wichtig sein. So ist die Diffusion der Materie von der Oberfläche der SiC-Körner zu den innerhalb der Körner liegenden Poren, unter Abnahme der Porosität in den Körnern, möglich, was bei den bei hoher Temperatur heißgepreßten Proben beobachtet wurde (Bild 12).

6.2. Kornwachstum - Polytypismus

Das Kornwachstum der bei Temperaturen bis 2000°C heißgepreßten Proben ist homogen. Ist die Heißpreßtemperatur 2100°C oder höher, findet Sekundärkornwachstum bei allen Proben (mit verschiedenen Sinterhilfen) statt (Tab.4). Bei den ab 1950°C heißgepreßten Proben wurde der durch Umwandlung der β -Phase entstandene α -Anteil röntgenographisch bestimmt (siehe Abschnitt 5.4) (Tab.4). Die durch quantitative Metallographie ermittelten Volumenanteile der Sekundärkörner (V_{β}) und die Volumenanteile der α -Phase (V_{α}) sind in jeder Probe unterschiedlich groß (Tab.4). Bei der 1.6 BjjC-1900-30-Probe ist dieser Anteil unterhalb der Nachweisgrenze der röntgenographischen Methode (< 5 vol%). Die α -Bereiche in den Körnern konnten jedoch mit Hilfe der Beugungsanalyse im TEM beobachtet werden (Abschnitt 5.5.1).

Die Formfaktoren der kleinen Körner und die der Sekundärkörner einer Probe sind unterschiedlich (Tab.6 und 7). Die Formfaktoren der gleichen Kornart (KK oder SK) sind jedoch

gleich bei den Proben, die mit BN oder B[^]C als Sinterhilfe bei der gleichen Temperatur heißgepreßt wurden (Bild 18,19 und 25), obwohl die Volumenanteile der a-Phase (und die der Sekundärkörner) in den verschiedenen Proben unterschiedlich sind (Tab.4). Eine Erhöhung der Zusatzmenge von BN bei einer Heißpreßtemperatur von 2100°C verstärkte die Phasenumwandlung und das Sekundärwachstum, die Formfaktoren und die Durchmesser beider Kornarten bleiben jedoch unverändert. Die mit Al dotierten Proben haben größere Formfaktoren und Korndurchmesser als die entsprechenden B-haltigen Proben. Mit einer Erhöhung der Menge von AlN (die in diesem Fall auch eine höhere Verdichtung bringt) werden die Körner länglicher (kleinere Formfaktoren). Damit folgt, daß die Gestalt und der Durchmesser beider Kornarten hauptsächlich von dem Zusatzstoff (B- oder Al-haltig), der Heißpreßtemperatur und der Verdichtung der Probe abhängen, aber nicht von den Volumenanteilen der a-Phase und der Sekundärkörner in der Probe.

In den SiC-Proben vergrößert sich die mittlere Korngröße, auch wenn kein Zusatz beigefügt wurde und die Proben keine Verdichtung zeigen /7/. Dies deutet darauf hin, daß zwei Wachstumsprozesse möglich sind : (i) Verdampfung-Wiederausscheidung und (ü) Oberflächendiffusion. Die hier beobachtete abgerundete Form der SiC-Körner der mit Sinterhilfen dotierten Proben ist jedoch ein starker Hinweis darauf, daß der Lösung-Wiederausscheidungs-Prozeß für das Kornwachstum am meisten verantwortlich ist. Nach dem Ablauf dieses Prozesses erwartet man gekrümmte Oberflächen, da diese eine größere Löslichkeit zeigen als ebene Oberflächen /104/. So konnte mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse nicht ermittelt werden, welcher Mechanismus, neben der Diffusion durch die flüssige Phase, für das Kornwachstum noch verantwortlich sein kann.

Die kleineren Korndurchmesser und größeren Formfaktoren der mit AlN dotierten Proben im Vergleich zu den entsprechenden B-haltigen Materialien kann durch den geringeren Materialtransport durch die flüssige Phase, der auch zu niedrigerer Verdichtung führt, erklärt werden.

Die Gestalt der nach dem Heißpressen bei einer Temperatur ab 2100°C gebildeten Sekundärkörner ist entweder plattenförmig oder federartig. Federartige Körner kommen nur in den mit B dotierten Proben vor, hauptsächlich in den mit BN dotierten Materialien. Die federartigen Körner wurden in den mit B dotierten, bei hoher Temperatur ($T > 2200^{\circ}\text{C}$) heißgepressten Proben, die einen großen Volumenanteil an Sekundärkörnern haben (1.6 B[^]C-2200-30 und 1.6 BN-2250-30), nicht beobachtet. Außerdem zeigen zwei gleich behandelte Proben (1.6 B[^]C-2100-30 und 1.6 B[^]C-2100-30-1) sehr verschiedene Volumenanteile an federförmigen Körnern. Diese Beobachtungen sind jedoch nicht genug, um die Abhängigkeit der Bildung solcher Körner von der Temperatur, vom Sekundärkornanteil oder von der Aufheizgeschwindigkeit (die in der Arbeit nicht genau kontrolliert werden konnte) zu ermitteln.

Plattenförmige Körner bilden sich vorwiegend in den mit BN oder B[^]C dotierten Proben. Solche Sekundärkörner konnten jedoch auch in den Al-haltigen Proben beobachtet werden. Das Wachstum dieser Körner kann durch die anisotrope Oberflächenenergie erklärt werden. Es erfolgt durch die Diffusion von Si und C in der flüssigen Korngrenzenphase. Da B-Silikate eine niedrige Viskosität und höhere Oberflächenenergie haben, können sie die SiC-Körner unter Bildung einer dünnen Schicht gut benetzen. Die dünne Schicht erlaubt das plattenförmige Kornwachstum /45, 47/. Die Zunahme des Anteils von Sekundärkörnern in den Proben durch Erhöhung der Menge an B oder Erhöhung der Heißprestemperatur (Tab.4) kann

durch Erhöhung der Diffusion durch die flüssige Phase oder Erniedrigung der Viskosität der Glasphase und der Oberflächenenergie, was eine besserer Benetzung der SiC-Körner zur Folge hat, erklärt werden. So können bei einer Heißpreßtemperatur ab 2200°C viele SiC-Körner vollständig mit einer dünnen Schicht benetzt werden. Dadurch wachsen sehr viele Sekundärkörner gleichzeitig und die aus kleinen Körner bestehende Matrix wird schnell aufgebraucht, so daß das Wachstum rasch wieder zum Erliegen kommt. Dieser Prozeß wird daher den mittleren Durchmesser der Sekundärkörner in den mit B dotierten, bei hohen Temperaturen heißgepreßten Proben (1.6 B[^]C-2200-30 und 1.6 BN-2250-30) erniedrigen (Bild 24). Bei der 1.6 BN-2250-30-Probe hat das stark Wachstum der Sekundärkörner eine Erniedrigung der Dichte im Vergleich mit der bei 2200°C heißgepreßten Probe der gleichen Zusammensetzung zur Folge.

Die aus Al-Silikat bestehende Glasphase besitzt eine höhere Viskosität und höhere Oberflächenenergie als die B-Silikat-Phase. Deshalb sind die SiC-Körner in den mit AlN dotierten Proben nicht vollständig mit einer dünnen Schicht umgeben, was eine Verringerung des Sekundärwachstums zur Folge hat.

Die ausgedehnte Fläche der plattenförmigen Körner liegt parallel zur (0001) -Ebene. Die kleinen Körner haben ebenfalls die größte Fläche parallel zu C¹¹¹ -^{0z}- (0001) - Ebenen (Abschnitt 5.5.1). Das Sekundärkornwachstum entsteht nicht nur an Proben aus β -SiC, sondern auch in den Proben mit α -SiC als Ausgangspulver, wie an bei hoher Temperatur ($T > 2100^\circ\text{C}$) gesinterten Proben beobachtet wurde (/18/, /56/). In diesen Proben erfolgte ebenfalls Polytypen-umwandlung (α/α') (6H in 4H). Das Kornwachstum ist auch bei den aus α -SiC-Ausgangspulvern hergestellten Proben vorwiegend von der Art und Menge der Zusätze und der Sintertemperatur abhängig 756/.

Untersuchungen /57/ zeigten, daß die Struktur von SiC-Einkristallen von den Verunreinigungen abhängt. Diese Abhängigkeit kann sehr kompliziert sein, wie in den mit AI dotierten Einkristallen, wo die Kristalle mit kleineren Mengen an AI die 6H- (in den Bereichen 0.0 - 0.05% und 0.10 - 0.3% AI) oder 15R-Struktur (im Bereich 0.05 - 0.1% AI), und die mit einer AI-Konzentration ab 0.3% die 4H-Struktur besitzen.

Der Anteil an umgewandelter Phase ist sowohl von der Art und Menge der Sinterzusätze als auch von der Heißpreßtemperatur abhängig (Tab.4). Da eine Erhöhung der Temperatur bzw. der Menge an B- oder Al-haltigem Sinterzusatz die Umwandlung stark fördert, ist es durchaus möglich, daß die Umwandlung durch die Diffusion von B bzw. AI im SiC-Gitter begünstigt wird. Die Anlagerung von B in SiC ist anisotrop. Die höchsten B-Konzentrationen wurden in den (0001) -Ebenen des C-Untergitters beobachtet /76/ (B sitzt vorwiegend auf C-Plätzen, es kann jedoch auch Si-Plätze besetzen /73/). So kann die hohe B-Konzentration in den (0001) - Ebenen des C-Untergitters die Polytypenumwandlung verursachen, die durch Zwillinge auf den (111)_c-Ebenen parallel zu (0001)_c-Ebenen entsteht (Bild 34). Die a/a'-Polytypenumwandlung /18, 56/ läßt sich wohl durch anisotrope Anlagerung der Additiven ebenfalls erklären. Die "neuen" Polytypen (cx') dürften wegen der neuen Zusatzmenge im SiC-Gitter stabiler sein als die des a-SiC-Ausgangspulvers.

In den mit 1.6 mol% AlN dotierten Proben wandelte die β -Phase, bei den Temperaturen zwischen 2000°C und 2200°C, überwiegend in 6H-SiC um. Dies kann durch die kleine Menge Al-haltigen Zusatzes, welcher in den Proben nicht einmal ganz gelöst wurden (Abschnitt 5.5.2), verursacht werden. Die mit 3.0 mol% AlN dotierten Proben zeigen jedoch 4H-SiC als

vorwiegender Polytyp, was wegen der Erhöhung der Konzentration von Al und nach den Beobachtungen von anderen Autoren /70, 72, 73/ zu erwarten war. Die 2H-SiC Modifikation wurde nicht gefunden. Es ist wahrscheinlich ein hoher Anteil an AlN für die Bildung der Mischkristalle SiC-AlN mit 2H-Struktur nötig.

In der Arbeit wurde das 4H-SiC als vorwiegend entstandener Polytyp in allen mit B dotierten, bei Temperaturen ab 2100°C heißgepreßten Proben gemessen. Lorenz und Petzow /75/ haben auch 4H-SiC als vorwiegende ϵ -Struktur in mit B und C heißgepreßten Proben gefunden. Ein kompliziertes Verhältnis zwischen Polytypenumwandlung und der Verdichtungstemperatur der Proben wurde ebenfalls gefunden /71/; der überwiegende Polytyp in den bei Temperaturen ab 2000°C gesinterten Proben war jedoch 6H-SiC, wie dies auch von anderen Autoren angegeben wurde . /46, 72/. Da die veröffentlichten Daten an B-haltigen Proben so unterschiedlich sind, ist es zu vermuten, daß auch die Diffusion von Verunreinigungen (z.B. aus den Ausgangspulvern) die Polytypenumwandlung beeinflussen können.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß in den SiC-Körnern der mit B oder Al dotierten Proben Bereiche des α -SiC vorhanden sind (Bild 33, 37, 39). Der Volumenanteil (pro Korn) der ϵ -Phase ist bei den bei niedrigen Temperaturen heißgepreßten Proben klein und wird, vorwiegend in den Sekundärkörnern, größer bei Erhöhung der Heißpreßtemperatur. Der Anteil an umgewandelter Phase (ϵ -SiC) ist in den Körnern der mit Al dotierten Proben kleiner als in den entsprechenden B-haltigen Materialien. Der Übergang zwischen "reiner" β - und "reiner" ϵ -Phase ist nicht scharf. Es gibt einen Übergangsbereich mit verzwillingter kubischer Phase (β'), d.h. die ϵ -Phase liegt zwischen zwei

verzwillingten β -Phasenbereichen (β'). Die Zwillingsebene ist eine $(111)_s$ -Ebene und es können, wie in Bild 39 zu sehen ist, in einem Korn mehrere Varianten vorkommen.

Bild 34-b zeigt ein Gebiet eines kleinen Kornes, in dem umgewandelte Bereiche (a) und verzwillingte β -Bereiche (β') vorkommen. Die $(111)_s$ -Zwillingsebene (Bild 34-b und -c) weist darauf hin, daß die β/a -Umwandlung durch Bildung und Wachstum von feinen Zwillingen geschieht, wie auch Jeeps und Page /84/ vorschlagen. Jeeps und Page /83/ beobachteten eine Wiederverteilung von Verunreinigungen während der β/a -Umwandlung und des Sekundärkornwachstums, was auch mit dem Modell der Polytypenumwandlung durch Diffusion der Additive in den SiC-Körnern übereinstimmt.

Zur Bildung von 4H-SiC (6H-SiC) ist es nötig, daß jede zweite (dritte) $(111)_s$ -Ebene ein Zwillingsebene ist. Das hier beobachtete Korn (Bild 34) zeigt jedoch eine teilweise unregelmäßige Verteilung der Zwillinge, was eine a-Phase aus verschiedenen Polytypen zur Folge hat. Die TEM-Untersuchungen an anderen Körnern beweisen, daß die a-Phase meistens aus verschiedenen Polytypen besteht, wobei die Körner selten einen Bereich mit nur einer a-Struktur haben.

7. ZUSAMMENFASSUNG

β -SiC Pulver wurde mit verschiedenen Sinterhilfen ($B^{\wedge}C$, BN oder AlN), jeweils mit freiem C, bei Temperaturen zwischen $1900^{\circ}C$ und $2250^{\circ}C$ heißgepreßt. Die Proben, die bei Temperaturen oberhalb $2100^{\circ}C$ heißgepreßt wurden, weisen ein inhomogenes Gefüge bestehend aus zwei unterschiedlichen Korngrößenklassen auf: (i) kleine Körner (KK) - mit Durchmessern von einigen μm und (ii) Sekundärkörner (SK) - mit Durchmessern $> 30 \mu m$. Die kleinen Körner werden mit Erhöhung der Heißpreßtemperatur größer und länglicher. Die Sekundärkörner vergrößern sich ebenfalls mit erhöhter Temperatur bis zu einem Maximum bei etwa $2200^{\circ}C$. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur werden die Korndurchmesser wieder kleiner.

Die mit AlN dotierten Proben zeigen vergleichsweise ein geringeres und isotropes Kornwachstum, außerdem wandelt sich während des Heißpressens ein geringerer Volumenanteil in die α -Phase um, als das bei den mit B dotierten Proben der Fall ist.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die $(0001)_s$ - und $\{111\}_s$ -Ebenen und die Richtungen $\langle 1120 \rangle_s$ und $\langle 110 \rangle_s$ parallel sind und daß "reine" β - und "reine" α -Bereiche der SiC-Körner stets durch auf (111) -Ebenen verzwilligten β -Bereiche voneinander getrennt sind. Die Bildung der $\{111\}_s$ Zwillingsene wurde auf anisotrope Diffusion und Anlagerung der Sinterhilfe (oder Verunreinigungen) im SiC-Gitter zurückgeführt. Die β -Phase wandelt in α -SiC durch die Entstehung und Wachstum von Zwillingen um. Da die Verteilung der Zwillinge nicht gleichmäßig ist, werden die α -Bereiche aus mehreren Polytypen zusammengesetzt. Sowohl die kleinen Körner als auch

die Sekundärkörner sind nicht vollständig umgewandelt, sie weisen an den Rändern der Körner nichtumgewandeltes β -SiC auf.

Die mit B dotierten (als BN oder $B^{\wedge}C$), bei einer Temperatur ab $2100^{\circ}C$ heißgepreßten Proben enthalten das 4H-SiC als vorwiegenden, umgewandelten Polytype. Eine Steigerung der Heißpreßtemperatur oder eine Erhöhung des Zusatzes aus Bor bei den bei $2100^{\circ}C$ heißgepreßten Proben verursachte eine verstärkere β/a -Umwandlung, was auf eine beschleunigte Diffusion von Bor im SiC-Gitter zurückzuführen ist. Bei den Proben mit 1.6 mol% AlN als Sinterhilfe ($2000^{\circ}C < T < 2200^{\circ}C$) wandelt sich das β -SiC in α -Phase, jedoch unter bevorzugter Bildung von 6H-SiC um. Bei der mit 3.0 mol% AlN Zusatz und bei Temperatur von $2100^{\circ}C$ heißgepreßten Probe ist im Gegensatz dazu 4H-SiC als vorwiegender Polytyp anzutreffen, was durch höhere Konzentration von Al im SiC-Gitter erklärt wurde, da bekannt ist, daß kleinere Al-Mengen die 6H- oder 15R-SiC-Bildung begünstigen, größere Mengen jedoch zu 4H-SiC führen.

Die aufgenommene Sintergeschwindigkeitskurve an einer mit 3 mol% BN dotierten Probe besitzt zwei Maxima, die durch viskoses Fließen bzw. Lösung-Wiederausscheidungs-Prozesse erklärt werden können. B bzw. Al erniedrigen die Viskosität und die Schmelztemperatur der auf den SiC-Körnern vorhandenen SiO_2 -Schicht. Durch die kleinere Viskosität ist ein Benetzen der Oberflächen aller Körner möglich, und außerdem kann die Glasphase leichter zu den Tripelpunkten fließen. Mit EELS konnte B in der Glasphase der Tripelpunkte nachgewiesen werden. Da eine solche B-haltige Glasphase im Gegensatz zur Al-haltigen Glasphase eine sehr niedrige Oberflächenspannung hat, lagern sich die B-reichen Phasen auf den Oberflächen der SiC-Körner an. Dies hat eine starke

Erniedrigung der Viskosität der Glasphase an den Körnern zur Folge, was die Diffusion begünstigt. So können die mit B dotierten Proben eine höhere Enddichte als die Al-haltigen erreichen.

Die Dichte der bei 2100°C heißgepressten, mit B dotierten Proben zeigt eine starke Abhängigkeit vom zugefügten B-Anteil. Die höchste Dichte (99.0% TD) wurde mit Zusatz von 1.5 at% B erzielt. Höhere Mengen von B-Zusätzen erschweren wahrscheinlich den Materialtransport, was auch eine Erniedrigung der Enddichte der Probe zur Folge hat. Die höchsten Dichten der mit Al oder B dotierten Proben wurden bei Temperaturen, bei denen das entsprechende Phasendiagramm das Vorhandensein von metallischer Schmelze angibt, erzielt. Dieses Phänomen ist durch eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit in der metallischen Schmelze zu erklären.

Das Sekundärkornwachstum in den ab 2100°C heißgepressten Proben wird durch die anisotrope SiC-Oberflächenenergie und das Vorhandensein von flüssiger Phase, die die Körner umgibt, verständlich. Bei den mit AlN dotierten Proben wurden amorphe Korngrenzenphasen mit einer Dicke von 20 nm beobachtet. Die B-haltigen Proben zeigen ebenfalls Glasphase, die jedoch nur eine Dicke von ca. 3 nm hat. Die Bildung von Sekundärkörnern in den mit B dotierten Proben ab 2100°C kann somit durch die Präsenz einer dünnen Schicht auf den SiC-Körnern erklärt werden, da diese für das Sekundärwachstum nötig ist. So haben die mit B dotierten, bei ca. 2000°C heißgepressten Proben die besten Voraussetzungen für die Hochtemperaturanwendung, nämlich eine hohe Dichte und, ebenso wie die Al-dotierten Proben, kein Sekundärkornwachstum.

System"	Referenz	Flüssige Phase	Sinterprozeß
SiC + B + C	/107	Ja	FPS oder RK
SiC + B + C	/13/	Ja	FPS
SiC + B + C	/5/	—	Diff.
SiC + B + C	12/	—	Diff.
SiC + B	/7, 8/	1	Diff-KGP
SiC + B,C + Al,C,		Ja	FPS, Diff
SiC + B + Al + C	/29/	Ja	FPS, Diff
SiC + B,C + SiO ₂	12/	Ja	VF, Diff
SiC + Al + C	/21/	Ja	FPS
SiC + Al ₂ O ₃	/17, 19, 20/	Ja	FPS
SiC + Al ₂ O ₃ + SiO ₂	/12/	Ja	VF, Diff

FPS = Flüssigphasensintern

RK = Reaktionssintern

Diff. = Volumendiffusionssintern

Diff-KGP = Sintern durch Diffusion in der Korngrenzenphase

VF = Viskoses Fließen

Tab. 1 - Zusammenfassung der möglichen Sintermechanismen für die Systeme SiC - Sinterhilfen, nach den verschiedenen Autoren.

Pulver	Firma	Zusammensetzung (Gew %)
SiC	ultra-fine-Betarundum Ibigawa Electric Industry Co Ltd Japan	0.34-0.47 freies Si 0.22-0.33 freies SiO, 0.03-0.06 Al 0.03-0.07 Fe
B [^] C	F 1200/3 - Hermann C. Starck Berlin	min. 76.5 B min. 21.0 C max. 0.1 Fe 0.05-0.35 O
BN	Elektroschmelzwerk Kempten GMBH	43.-45. N, 38.-42. B 08.-16. O, max 0.5 freies B max . 0 .1 C
AlN	HCST-530 Hermann C. Starck Berlin	65.03 Al 31.85 N 3.12 O

Tab. 2 - Verwendete Ausgangspulver und Zusammensetzung nach Herstellerangabe.

	x (moll)	T (°C)	t (min)	Probe	Dichte (STD)
B [^] C	1.6	1900	30	1.6 B,C-1900-30	94.1
B [^] C	1.6	1950	30	1.6 B,C-1950-30	97.2
B,C	1.6	2000	30	1.6 B,C-2000-30	97.4
B,C	1.6	2100	30	1.6 B,C-2100-30	97.5
B,C	1.6	2100	30	1.6 B,C-2100-30-1	99.2
B,C	1.6	2200	30	1.6 B,C-2200-30	97.4
B,C	1.6	2100	60	1.6 B,C-2100-60	96.6
B,C	1.6	2100	120	1.6 B,C-2100-120	96.8
B,C	3.0	2100	30	3.0 B,C-2100-30	95.2
BN	1.6	2000	30	1.6 BN -2000-30	93.7
BN	1.6	2100	30	1.6 BN -2100-30	95.8
BN	1.6	2200	30	1.6 BN -2200-30	97.4
BN	1.6	2250	30	1.6 BN -2250-30	92.9
BN	3.0	2100	30	3.0 BN -2100-30	99.0
A1N	1.6	2000	30	1.6 A1N-2000-30	77.5
A1N	1.6	2100	30	1.6 A1N-2100-30	79.9
A1N	1.6	2150	30	1.6 A1N-2150-30	78.1
A1N	1.6	2200	30	1.6 A1N-2200-30	72.1
A1N	3.0	2100	30	3.0 A1N-2100-30	87.8

Tab. 3 - Bedingungen beim Heißpressen (P = 22.5 MPa) und die Enddichte der Proben. Außer den Sinterhilfen enthalten alle SiC-Proben auch 2 mol% freien C.

Probe	4 °		3 °		1 °	
	%	KK	%	KK	%	KK
1.6-1900-30	100	100	-	-	-	-
1.6-1950-30	100	78	-	-	-	-
1.6-2000-30	100	80	100	78	100	87
1.6-2100-30	0	3	13	70	57	99.6
1.6-2100-30-1	68	35	-	-	-	-
1.6-2150-30	-	-	-	-	98.2	65
1.6-2200-30	0	10	47	25	97.4	63
1.6-2250-30	-	-	0.4	13	-	-
1.6-2100-60	0	9	11	-	-	-
1.6-2100-120	0	2	10	-	-	-
3.0-2100-30	0	5	10	5.8	31	99.3

Tab. 4 - Volumenanteil der Klein-Körner (V_{KK}) und der nicht umgewandelten kubischen Phase (V^k) in den heißgepressten Proben.

$$\text{Fläche (A)} = 0.04 \pm 0.04 \text{ um}^2$$

$$\text{Umfang (U)} = 0.7 \pm 0.3 \text{ um}$$

$$D_m = 0.25 \pm 0.12 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Fornf}} = 0.12 \pm 0.06$$

$$r_{\text{elong}} = 0.12 \pm 0.06$$

Tab. 5 - Gemessene Daten des SiC-Ausgangspulvers.

Probe	B,C			BN			AlN		
	D _m (µm)	F _{Form}	F _{elong}	D _m (µm)	F _{Form}	F _{elong}	D _m (µm)	F _{Form}	F _{elong}
1.6-1900-30	1.0 ±0.7	0.83 ±0.10	0.66 ±0.16	-	-	-	-	-	-
1.6-1950-30	2.8 ±2.5	0.75 ±0.20	0.54 ±0.18	-	-	-	-	-	-
1.6-2000-30	2.5 ±1.7	0.78 ±0.15	0.61 ±0.20	3.0 ±2.9	0.73 ±0.15	0.51 +0.18	1.3 ±1.0	0.79 +0.16	0.67 ±0.21
1.6-2100-30	4.5 ±3.3	0.67 ±0.15	0.45 ±0.18	4.9 ±1.1	0.61 +0.17	0.13 ±0.17	2.0 +1.3	0.83 ±0.09	0.65 ±0.16
1.6-2150-30	-	-	-	-	-	-	2.7 ±1.6	0.78 +0.10	0.61 ±0.16
1.6-2000-30	-	-	-	1.2 ±3.5	0.66 +0.16	0.17 ±0.18	2.4 ±1.1	0.79 ±0.11	0.63 ±0.18
1.6-2250-30	-	-	-	1.8 ±1.0	0.62 +0.18	0.13 ±0.18	-	-	-
1.6-2100-60	4.9 ±3.1	0.66 +0.16	0.44 ±0.19	-	-	-	-	-	-
1.6-2100-120	4.3 ±3.0	0.68 ±0.15	0.46 ±0.17	-	-	-	-	-	-
3.0-2100-30	4.6 ±4.6	0.62 ±0.18	0.41 ±0.17	1.1 ±3.1	0.61 ±0.20	0.45 ±0.20	2.0 ±1.6	0.73 ±0.11	0.56 ±0.17

Tab. 6 - Teilehendurchmesser und Formfaktoren - F_{Form} und F_{elong} der kleinen Körner nach dem Heißpressen.

Probe	B ₄ C			BN			A1N
	\bar{d}_m (10 pm)	F _{Form}	F _{elong}	\bar{d}_m (10 um)	F _{Form}	F _{elong}	\bar{d}_m (10 ym)
1.6-2100-30	1.6 ±1.1	0.59 ±0.15	0.38 ±0.15	1.5 ±0.9	0.53 ±0.17	0.33 ±0.18	0.4
1.6-2150-30	-	-	-	-	-	-	0.6
1.6-2200-30	1.2 ±1.2	0.60 ±0.15	0.40 ±0.15	2.2 ±1.2	0.50 ±0.16	0.32 ±0.15	1.2
1.6-2100-60	2.0 ±2.0	0.49 ±0.17	0.33 ±0.15	-	-	-	-
1.6-2100-120	1.6 ±1.6	0.52 ±0.15	0.35 ±0.14	-	-	-	-
3.0-2100-30	1.3 ±0.8	0.54 ±0.14	0.34 ±0.15	1.8 ±1.2	0.52 ±0.16	0.34 ±0.16	0.3

Tab. 7 - Teilchendurchmesser \bar{d}_m und Formfaktoren - F_{Form} und F_{elong} der Sekundärkörner nach dem Heißpressen.

Probe	V ₃₀	V ₄₀	V ₄₅	V ₅₀
1.6 B,C-1900-30	100	0	0	0
1.6 B,C-1950-30	78+3	11+2	1+1	10+4
1.6 B,C-2000-30	80+4	10+4	3+2	6+5
1.6 B,C-2100-30	13+10	17±4	42+10	23+1 1
1.6 B,C-2100-30-1	35±5	13 + 8	32+3	20+9
1.6 B,C-2200-30	10+5	15±5	50±5	25±3
1.6 B,C-2100-60	11±6	21+7	40+7	28+11
1.6 B,C-2100-120	10+3	19+4	39+7	33+11
3.0 B,C-2100-30	10+3	19+9	45±5	27±7
1.6 BN-2000-30	78±3	9+5	3+2	9±2
1.6 BN-2100-30	57±6	7+5	23+4	14+8
1.6 BN-2200-30	25±5	20+4	41+7	14+9
1.6 BN-2250-30	13±4	28+5	51+7	7+5
3.0 BN-2100-30	31+6	8 + 8	37±5	25 + 1 1
1.6 AlN-2000-30	87+1	9±2	2±1	3+1
1.6 AlN-2150-30	70+2	16 + 4	4+2	10+2
1.6 AlN-2200-30	65±3	20 + 1	3+1	12+4
3.0 AlN-2100-30	43 + 3	1 6 + 2	29±2	1 3+6

Tab. 8 - Volumenanteile der verschiedenen Polytypen in vol% in den heißgepreßten Proben.

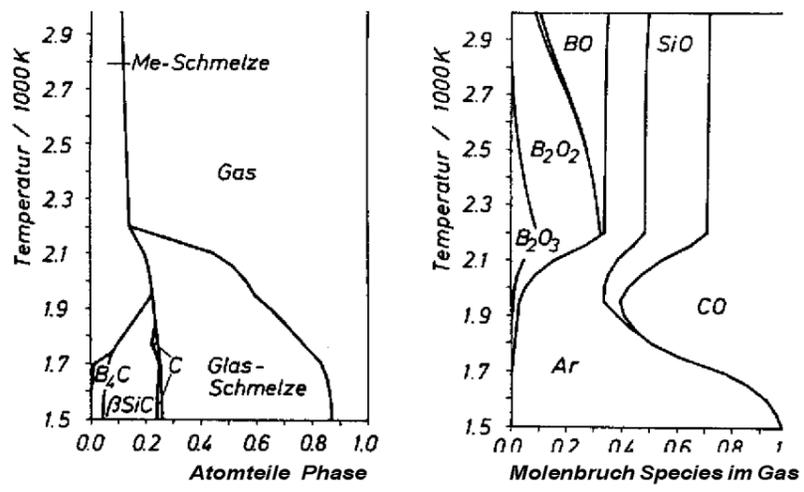


Bild 1 - Phasengleichgewichte aus dem System Si-C-B-O-Ar /42/.

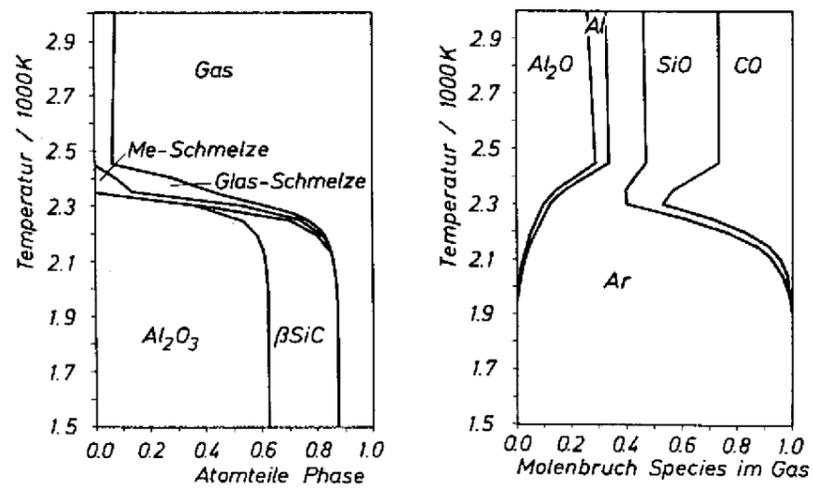


Bild 2 - Phasengleichgewichte aus dem System Si-C-Al-O-Ar /42/.

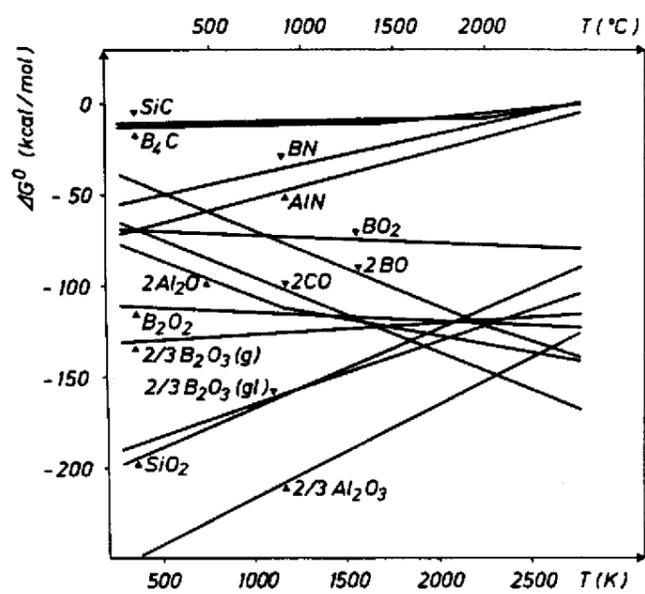


Bild 3 - Gibbs'sche freie Energie in Abhängigkeit von der Temperatur.

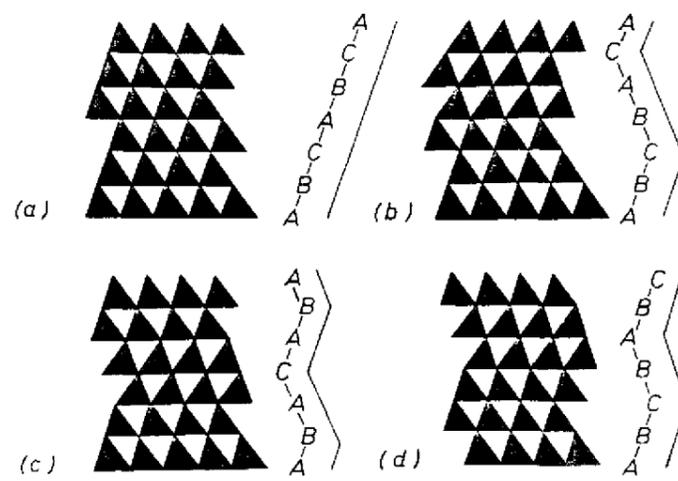


Bild 4 - Der Aufbau der am häufigsten vorkommenden Polytypenstrukturen des SiC durch SiC₄- (oder CSi₄)-Tetraeder. a)- 3C, b)- 6H, c)-4H und d)-15R.

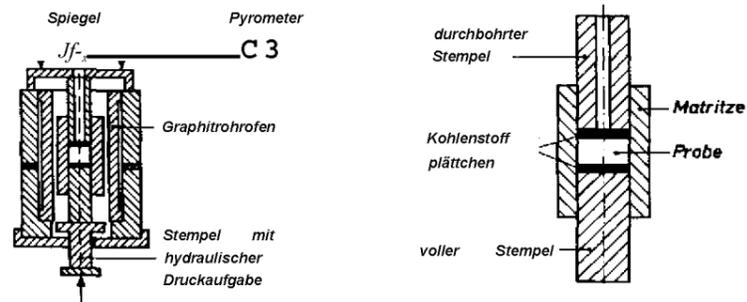


Bild 5 - Schematische Darstellung der Heißpresse.

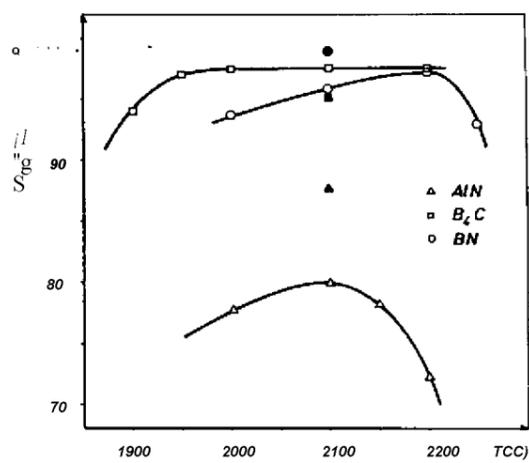


Bild 6 - Temperaturabhängigkeit der relativen Dichte der mit B[^]C, BN oder AlN dotierten Proben, wobei die ausgefüllten und die nicht ausgefüllten Symbole die mit 3.0 mol% bzw. 1.6 mol% dotierten Proben darstellen.



Bild 7 - Lichtmikroskopisches Bild der 1.6 B[^]C-2100-30-1 - Probe, bei der Sekundärkörner mit Federstruktur entstanden sind.

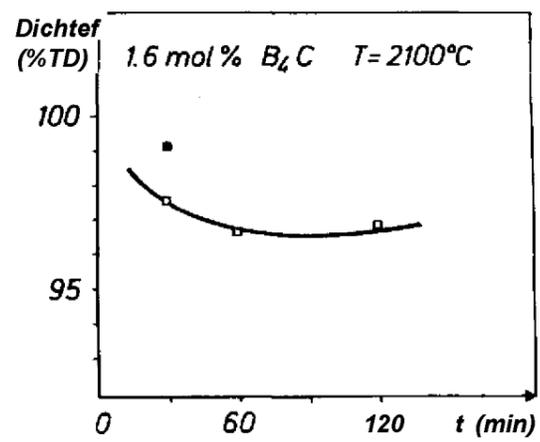


Bild 8 - Abhängigkeit der relativen Dichte von der Dauer des Heißpressens. Das ausgefüllte Symbol stellt die Probe mit federartigen Körnern dar.

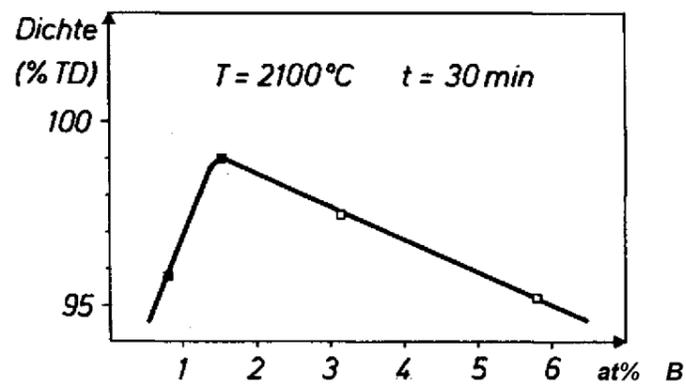


Bild 9 - Abhängigkeit der relativen Dichte vom B-Anteil. Die ausgefüllten und die nicht ausgefüllten Symbole stellen die Proben mit BN- bzw. $B^{\wedge}C$ -Zusätzen dar.

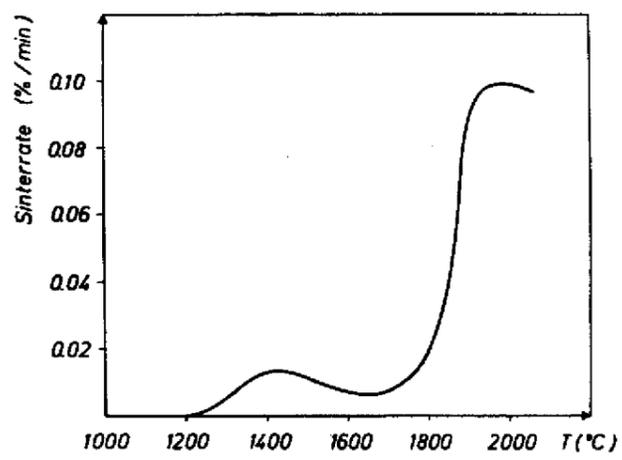


Bild 10 - Verlauf der Sinterrate einer mit 3.0 mol% BN dotierten SiC-Probe beim Aufheizen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit von $11^{\circ}/\text{min}$

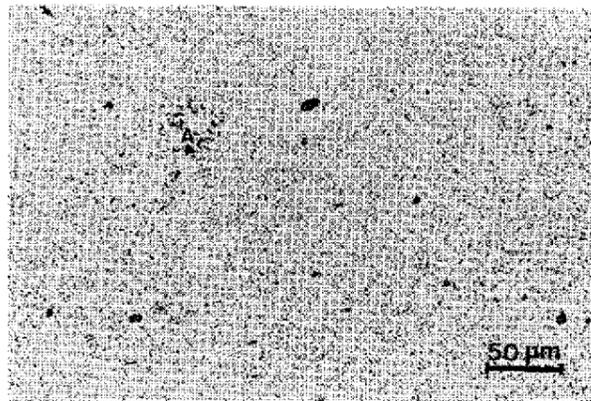


Bild 11 - Lichtmikroskopisches Bild der ungeätzten 1.6 BN-2000-30-Pröbe.

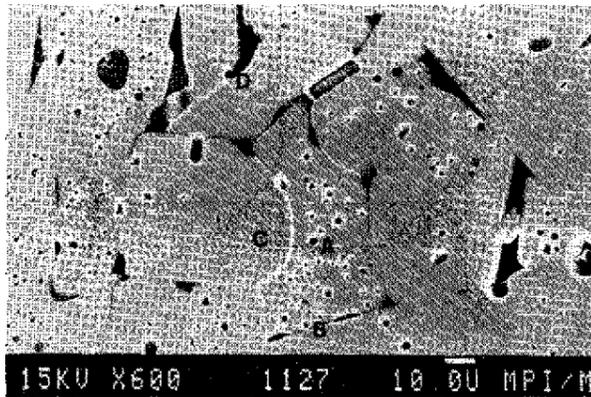


Bild 12 - Rasterelektronenmikroskopisches Bild der 1.6 B4C-2200-30-Probe, die vorwiegend aus Sekundärkörnern besteht. Intrakristalline und interkristalline Poren (A bzw. B), sowie wenige poröse Bereiche (C) und interkristalline Phasen (D) sind zu erkennen.

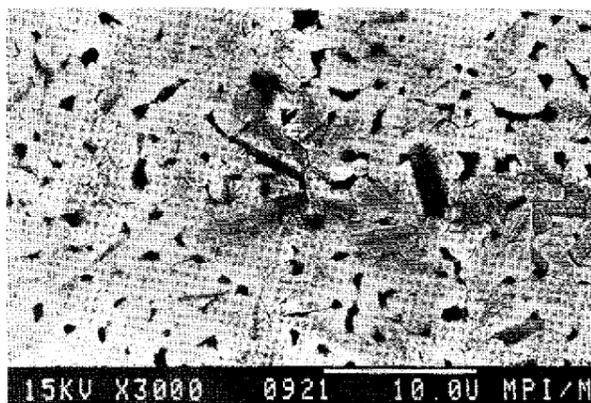


Bild 13 - Rasterelektronenmikroskopisches Bild der 1.6 B4C-2000-30-Probe, die nur kleine Körner enthält.

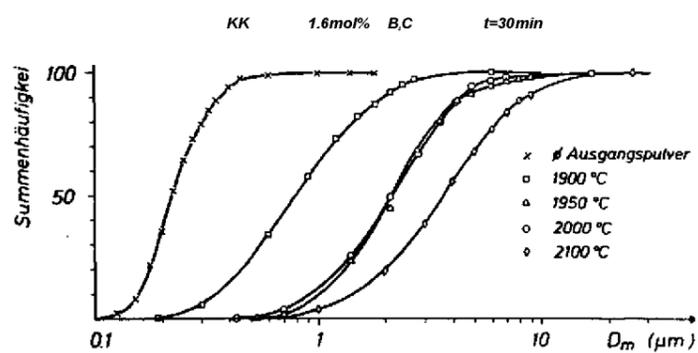


Bild 14 - Häufigkeitsverteilungen der Durchmesser der kleinen Körner der mit 1.6 mol% B₄C dotierten, heißgepreßten Proben.

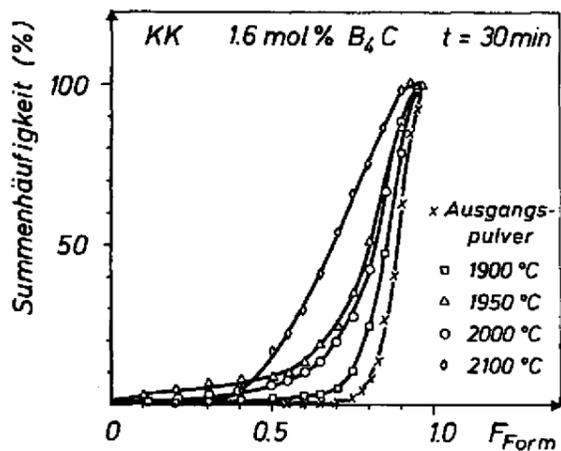


Bild 15 - Häufigkeitsverteilungen des Formfaktors F_{p...} der kleinen Körner der mit 1.6 mol% B₄C dotierten Proben.

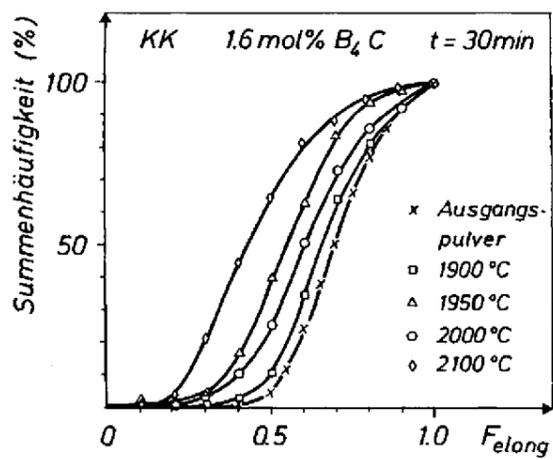


Bild 16 Häufigkeitsverteilungen des Formfaktors F_{elong} der kleinen Körner der mit 1.6 mol% dotierten Proben.

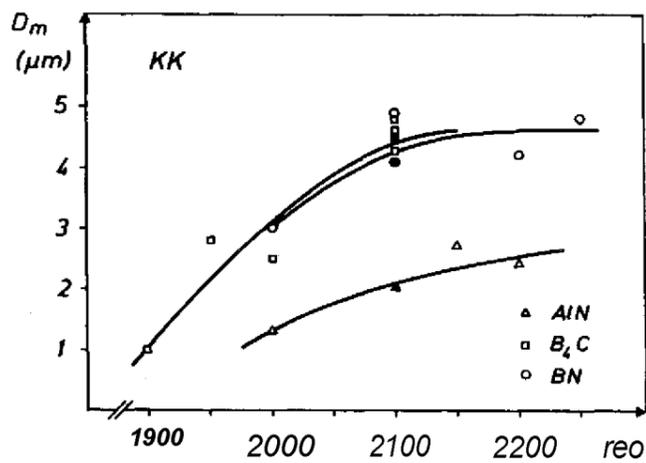


Bild 17 Die Durchmesser der kleinen Körner der mit B⁴C, BN oder AlN dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur. Die ausgefüllten und die nicht ausgefüllten Symbole stellen die mit 3.0 bzw. 1.6 mol% dotierten Proben dar. (Standardabweichung in Tab. 6).

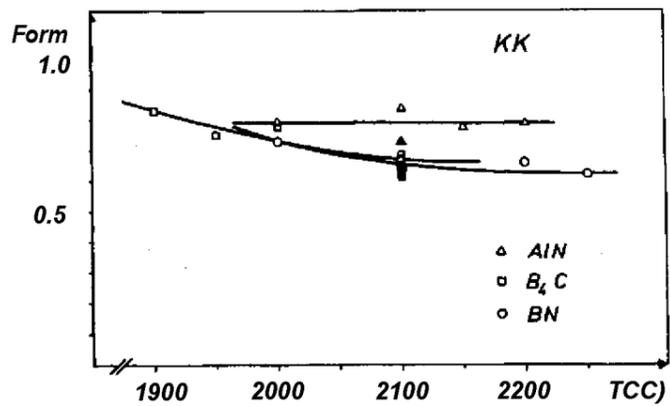


Bild 18 - Temperaturabhängigkeit des Formfaktors F_{Form} der kleinen Körner der Proben wobei die Proben mit 1.6 mol% (3.0 mol%) Zusätzen durch nicht ausgefüllte (ausgefüllte) Symbole dargestellt werden. (Standardabweichung in Tab. 6).

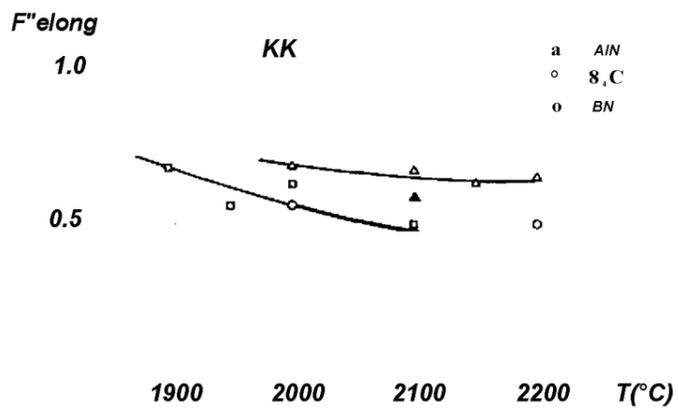


Bild 19 - Temperaturabhängigkeit des Formfaktors F''_{elong} der kleinen Körner der mit B⁴C, BN oder AIN dotierten Proben, wobei die ausgefüllten und die nicht ausgefüllten Symbole die mit 3.0 bzw. 1.6 mol% dotierten Proben darstellen. (Standardabweichung in Tab. 6).

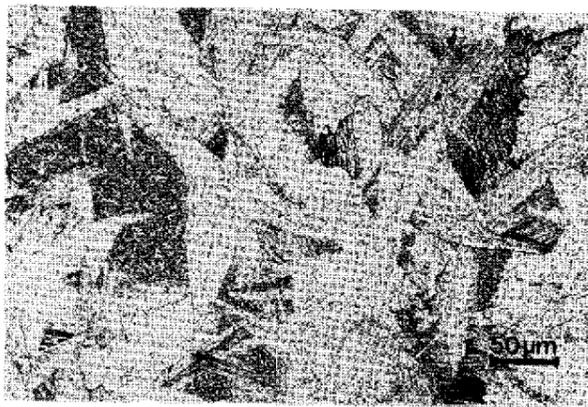


Bild 20 - Lichtmikroskopische Aufnahme der 3.0 BN-2100-30 Probe, die federartige Körner enthält.

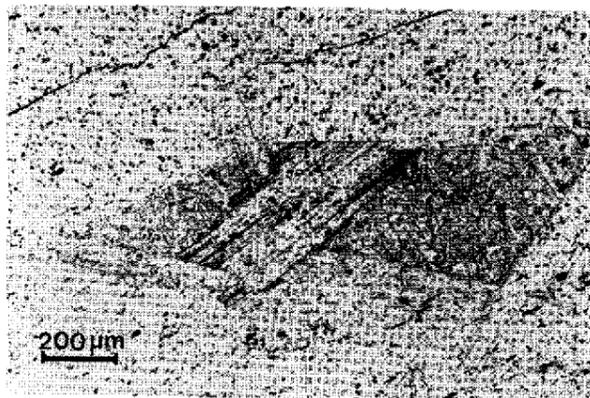


Bild 21 - Lichtmikroskopische Aufnahme der 3.0 BN-2100-30 Probe. Die kleinen Körner sind zwischen den Sekundärkörnern eingebettet.

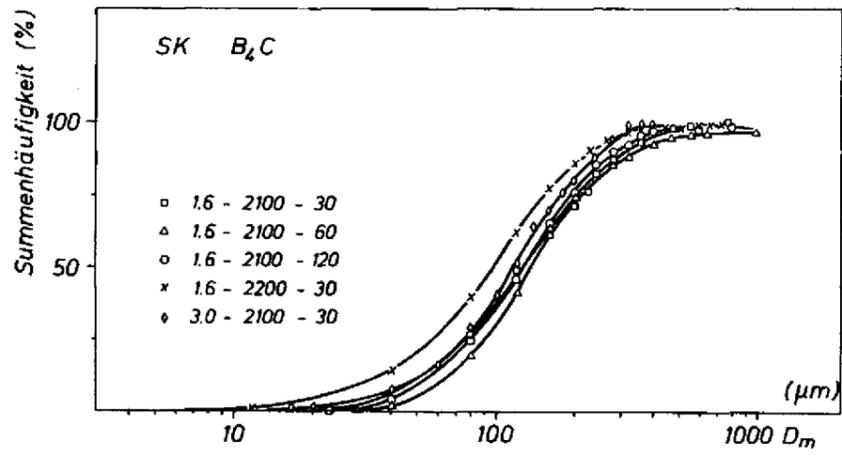


Bild 22 - Häufigkeitsverteilungen des Durchmessers der Sekundärkörner der mit B²C dotierten Proben.

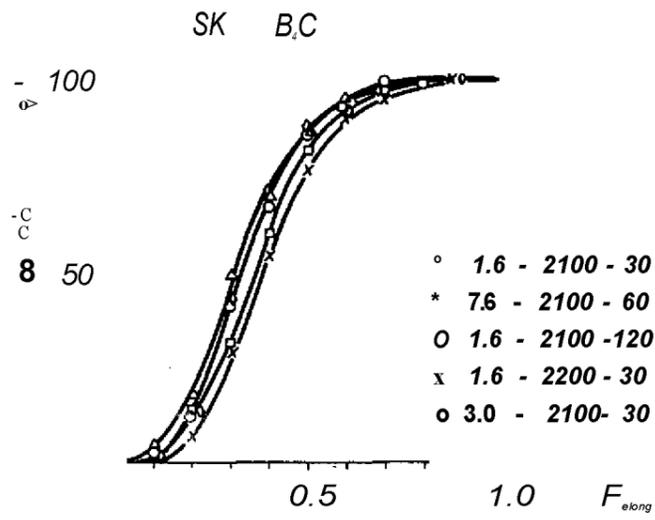
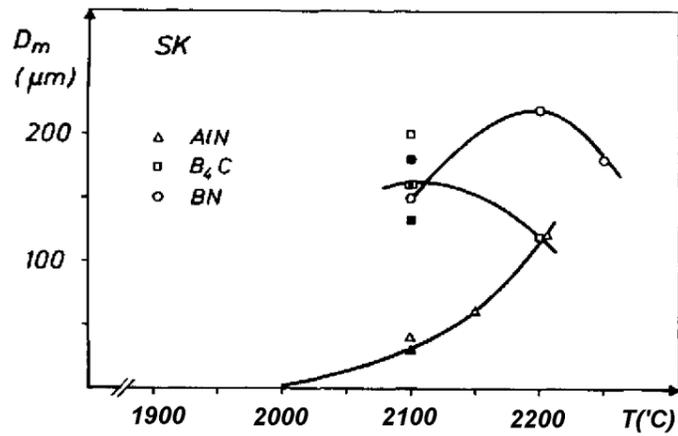


Bild 23 - Häufigkeitsverteilungen des Formfaktors F_{elong} der Sekundärkörner der mit B²C dotierten Proben.



BUG 24 Die Durchmesser der Sekundärkörner der mit B_4C , BN oder AlN dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur. Die ausgefüllten (nicht ausgefüllten) Symbole stellen die Proben mit 3.0 mol% (1.6 mol%) Sinterhilfe dar. (Standardabweichung in Tab. 6).

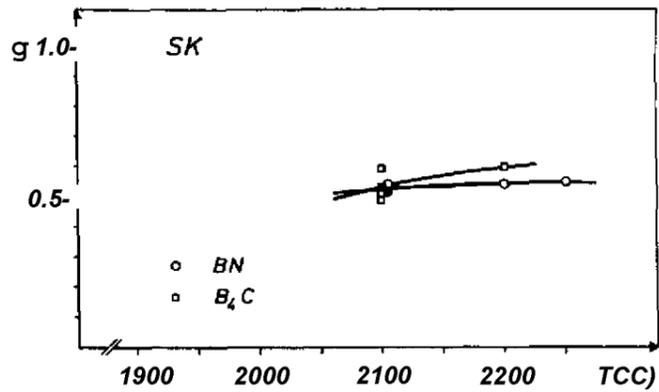


Bild 25 - Temperaturabhängigkeit des Formfaktors $F_{p...}$ der Sekundärkörner der mit Bor dotierten Proben, wobei die mit 1.6 mol% (3.0 mol%) dotierten Proben durch nicht ausgefüllte (ausgefüllte) Symbole dargestellt wurden. (Standardabweichung in Tab. 6).

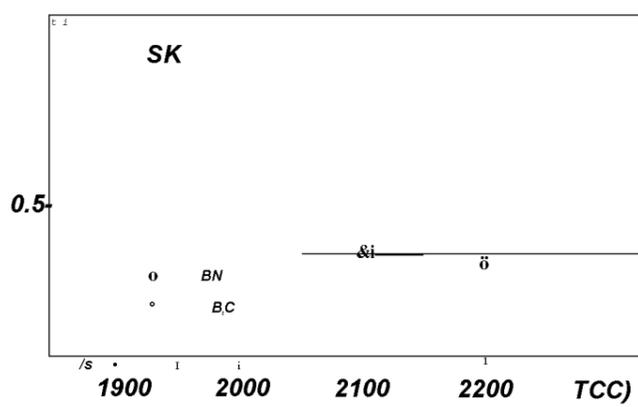


Bild 26 Die Formfaktoren F_{elong} der Sekundärkörner der mit B_{ij}C, BN oder AlN dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur. Die mit 1.6 und 3.0 mol% dotierten Proben wurden durch nicht ausgefüllte bzw. ausgefüllte Zeichen dargestellt. (Standardabweichung in Tab. 6)



Bild 27 - Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges der mit 3.0 mol% AlN dotierten, bei 2100°C heißgepreßten Probe.

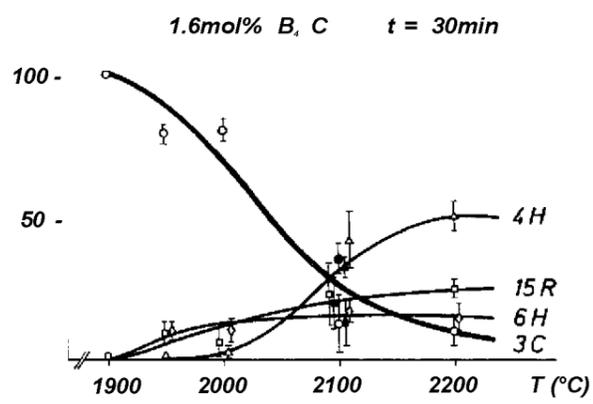


Bild 28 - Polytypenzusammensetzung der mit 1.6 mol% B²C dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur (1900, 1950, 2000, 2100 und 2200°C). Die Probe mit federartigen Körnern ist durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet.

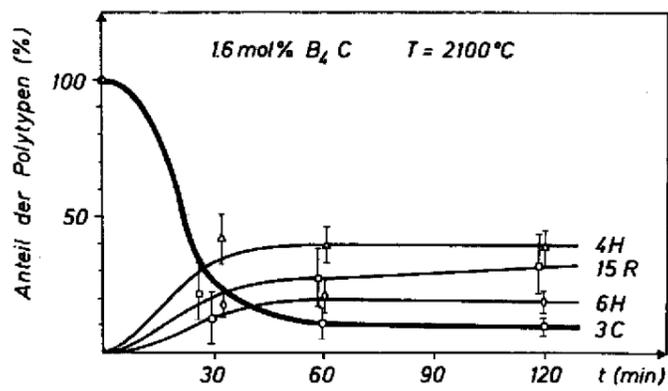


Bild 29 - Polytypenzusammensetzung der mit 1.6 mol% B²C dotierten, bei einer Temperatur von 2100°C heißgepreßten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßzeit.

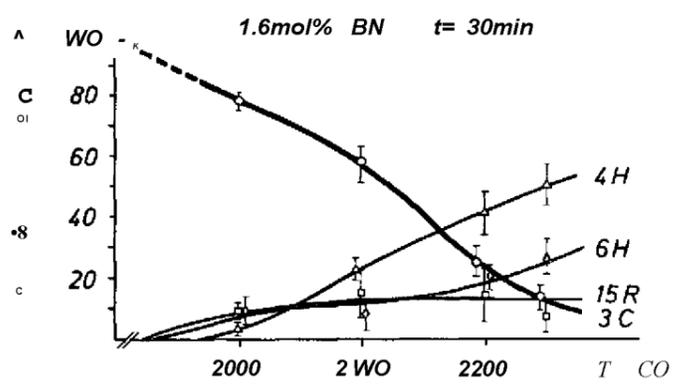


Bild 30 - Polytypenzusammensetzung der mit 1.6 mol% BN dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperaturen (2000, 2100, 2200 und 2250°C).

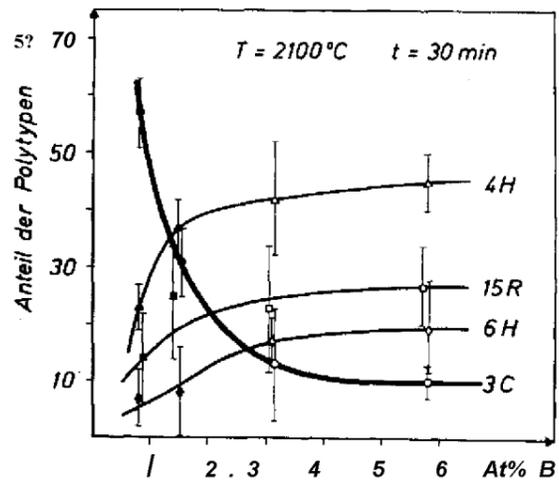


Bild 31 - Abhängigkeit der Polytypenzusammensetzung vom B-Atomanteil. Die ausgefüllten (nicht ausgefüllten) Symbole stellen die Proben mit BN (B^{16}) Zusatz dar.

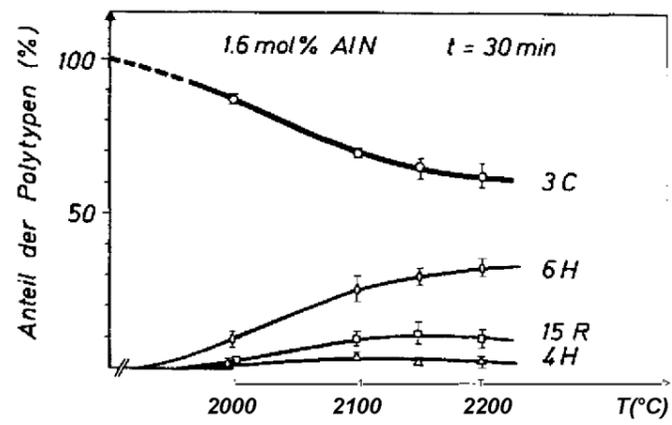


Bild 32 - Polytypenzusammensetzung der mit 1.6 mol% AlN dotierten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur (2000, 2100, 2150 und 2200°C).

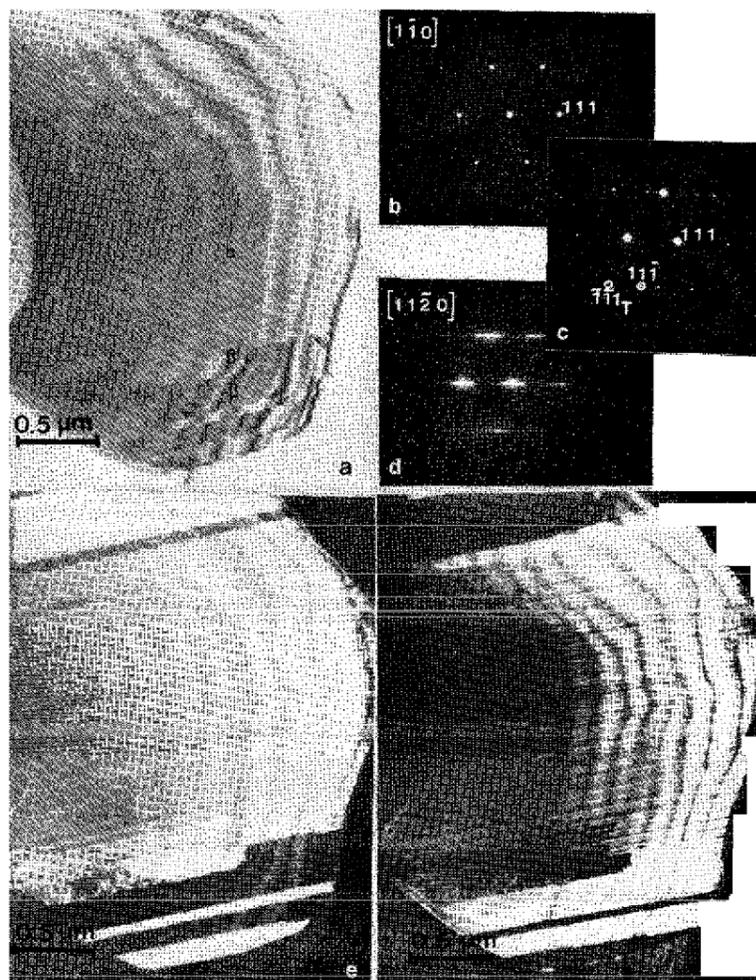


Bild 33 - TEM-Aufnahmen eines Kornes der 1.6 B[^]C-2000-30-Probe. (a)-HF-Abbildung. (b)-(d)-Beugungsaufnahmen der drei Bereiche - kubisch (β), auf (111)-Ebene verzwilligt kubisch (β') bzw. a-Phase, diese aus verschiedenen Polytypen, mit noch etwas verzwilligter β -Phase. Die komplementären DF-Abbildungen (e) und (f) sind mit den $(111)_T$, bzw. $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_T$ -Beugungsreflexen entstanden.

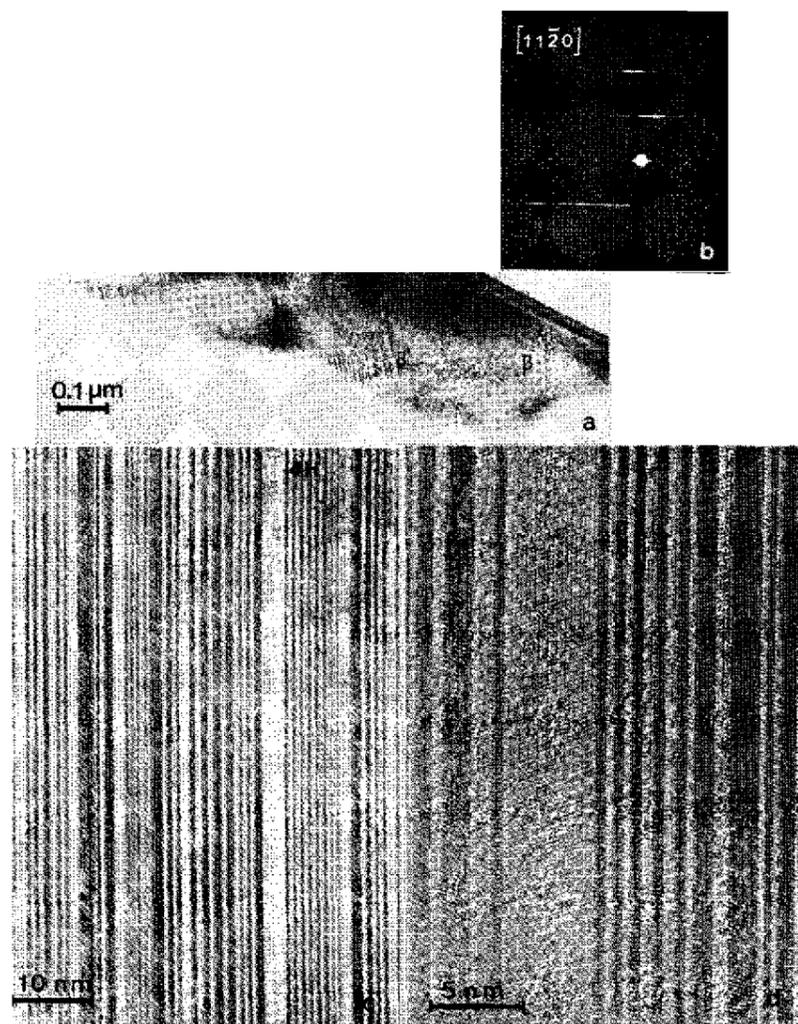


Bild 34 - (a) HF-Abbildung eines kleinen Kornes der 1.6 B₄C-1950-30-Probe, wobei drei verschiedene Gebiete zu beobachten sind - kubisch (β), kubisch mit Zwillingen (β') und α -Phase. (b) Beugungsdiagramm des β' - und α -Phasengebietes. (c) und (d) Direkte Gitterabbildung des β' -Bereiches.

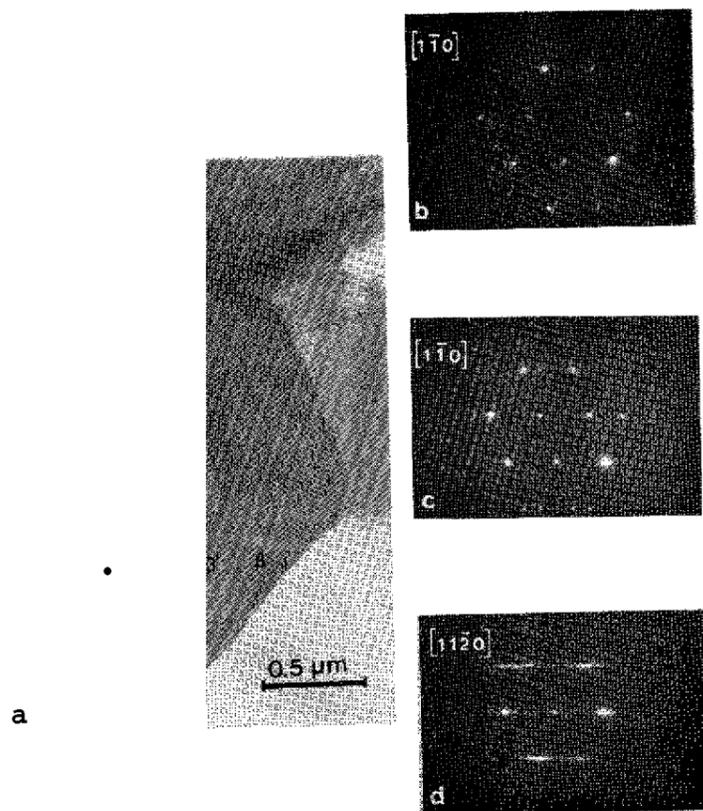


Bild 35 - (a) TEM-Aufnahme eines kleinen Kornes der 1.6 B[^]C-2100-30-Probe mit drei Bereichen - kubisch (β), auf (111)-Ebene verzwillingt kubisch (β') und a-Phase, wie die Beugungsdiagramme aus diesen Bereichen (b)-(d) bestätigen.

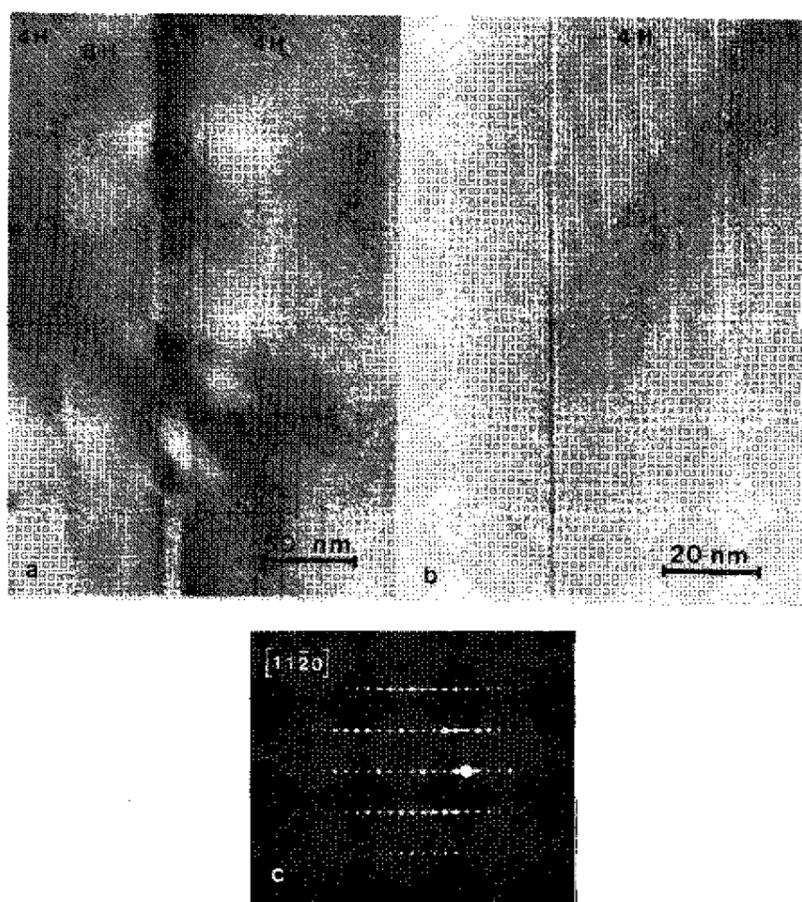


Bild 36 - (a) TEM-Aufnahme eines Sekundärkorns der 3.0 B[°]C-2100-30-Probe.. Die 4H-Struktur ist ausgeprägt.
(b) Höhere Vergrößerung des 4H-Bereichs.
(c) Beugungsdiagramm.

Bild 37 - Ein kleines Korn der 1.6 BN-2100-30-Probe.

(a) Das Korn besteht aus β , β' - mit Zwillingen (β')
und α -Phase, wobei der vorwiegende Polytyp 15R-SiC
ist, wie das Beugungsdiagramm (b) zeigt.

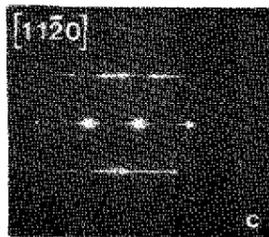


Bild 38 - (a) Sekundärkorn in der 1.6 BN-2100-30-Probe, bei dem die β -Phase nur noch ganz am Rand beobachtet wurde, (b) TEM-Aufnahme des α -Bereichs, der aus verschiedenen Polytypen aufgebaut ist, was auch mit Hilfe des Beugungsdiagramms (c) gezeigt wurde.

U2;-m

20nm

Bild 39 - (a) TEM-Aufnahme eines Klein-Korns der 1.6 AlN 2100-30-Probe, bei dem die Zwillingen auf zwei (111)-Ebenen liegen, (b) Höhere Vergrößerung der zwei a-Phasengebiete, (c) Entsprechendes Beugungsdiagramm.

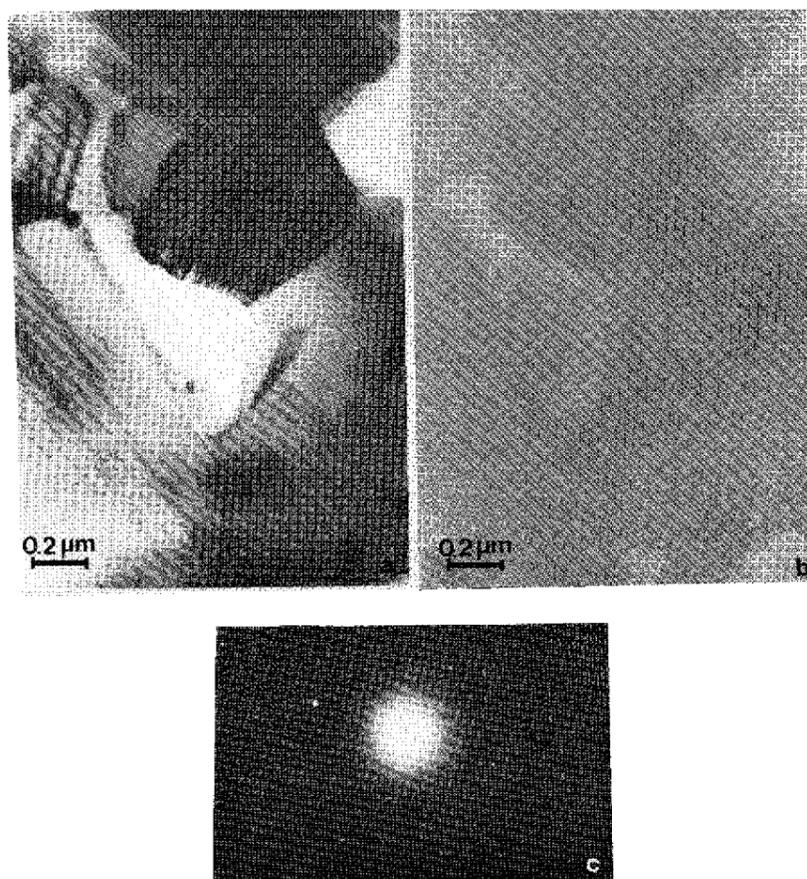


Bild 40 - (a) HF-Aufnahme eines Gebiets der 1.6 B[°]C-1900-30-Probe, das Bereiche aus amorpher Phase enthält, (b) Entsprechende DF-Abbildung aus nur diffus gestreuten Elektronen, (c) Beugungsbild eines der amorphen Bereiche.

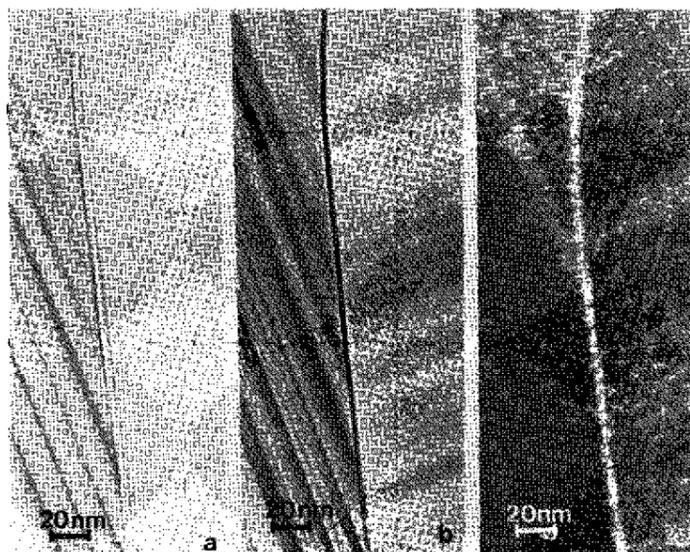


Bild 41 - TEM-Aufnahmen einer Korngrenze der 1.6 B[^]C-2000-30-Probe, mit einer dünnen, amorphen Schicht.
(a)-(b) Unterfokussierte bzw. überfokussierte HF-Abbildung, (c) DF-Abbildung mit diffus gestreuten Elektronen.

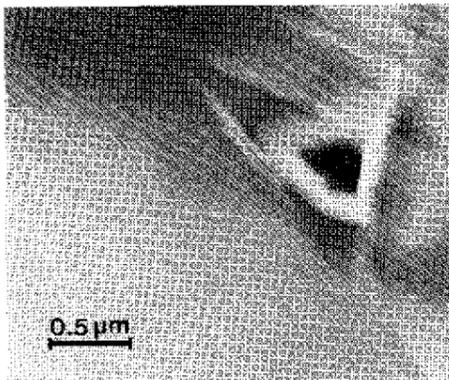


Bild 42 -

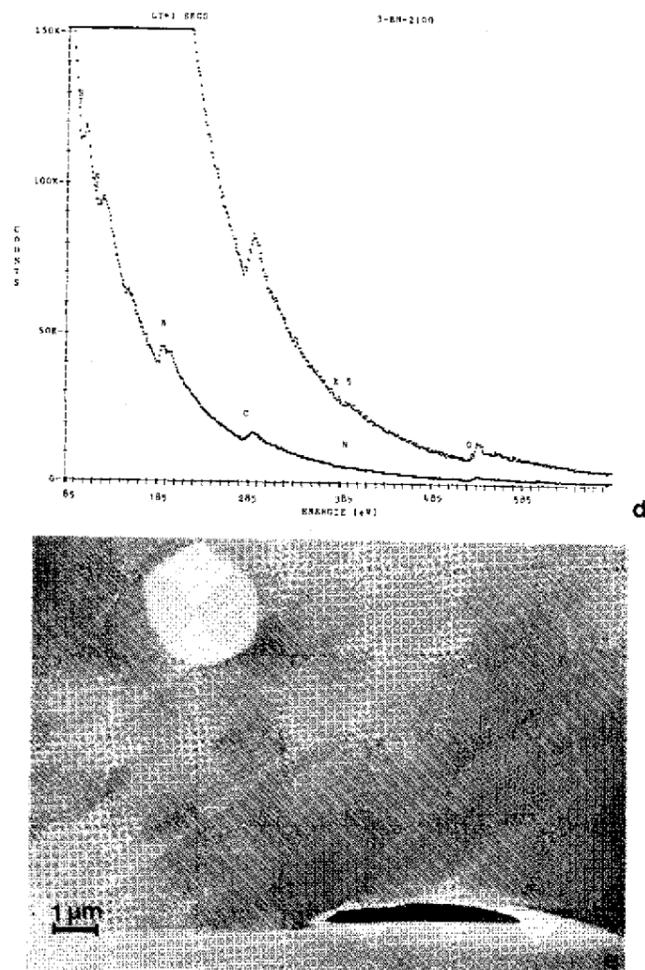


Bild M2 - (a) HF-Abbildung eines Tripelpunkts in der 3.0 BN-2100-30-Probe. (b) DF-Abbildung mit diffus gestreuten Elektronen, (c) Beugungsdiagramm, (d) EELS-Spektrum der Glasphase, (e) DF-Abbildung mit diffus gestreuten Elektronen eines Gebiets der 1.6 B[^]C-2200-30-Probe. Die amorphe Phase liegt in der Korngrenze zwischen zwei Sekundärkörnern und kugelförmig im Innern eines Kornes.

WmEmMmm

HRP EBil111111

•II

Bild 43 - TEM Aufnahmen einer Korngrenze in der 1.6 AlN-
2100-30-Probe. (a) HF-Abbildung, (b) DF-Abbildung
mit diffus gestreuten Elektronen.

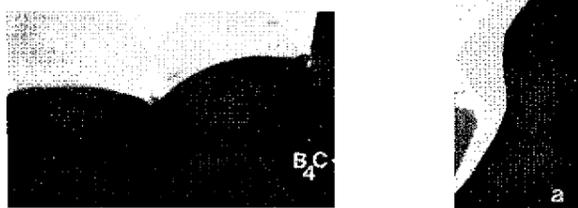


Bild **HH** - (a) DF-Abbildung mit dem $(0001)^{\wedge}$ -SiC-Reflex eines Sekundärkorns, bei dem das innere Korn am Rand des Lochs durch ein Beugungsdiagramm als $B^{\wedge}C$ mit hexagonaler Struktur identifiziert wurde (b) Beugungsdiagramm des SiC-Korns. (Probe 3-0 B_4C -2100-30).

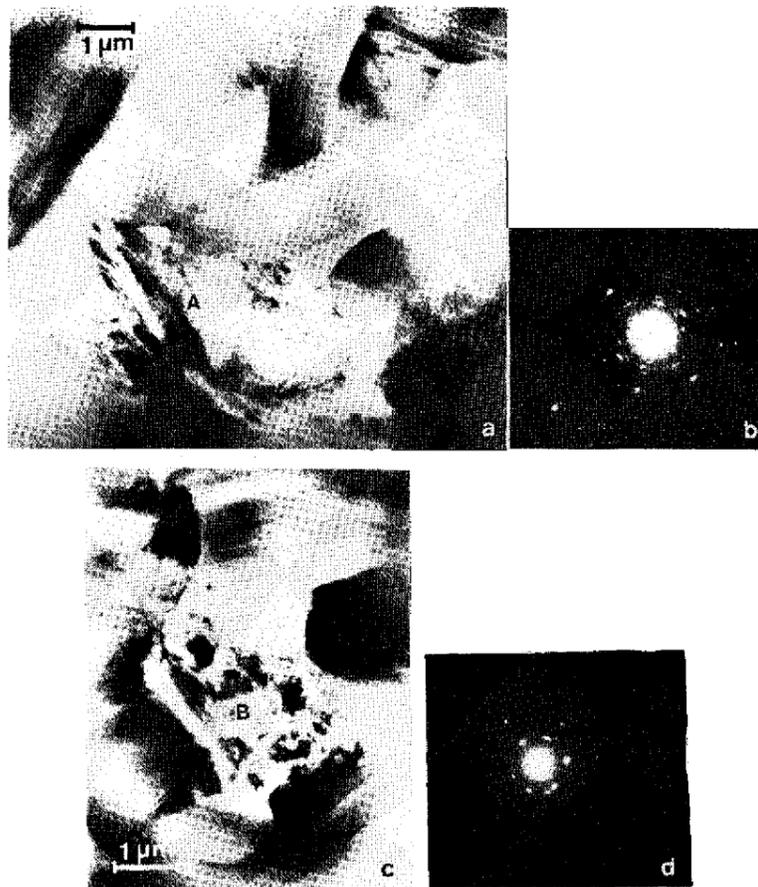


Bild 45 - Die Identifikation der Agglomerate (A) und (B) zwischen SiC-Körnern in den (a) und (c) HF-Aufnahmen ergab durch die Beugungsdiagramme (b) und (d) BN in hexagonaler Struktur bzw. AlN in kubischer Struktur.

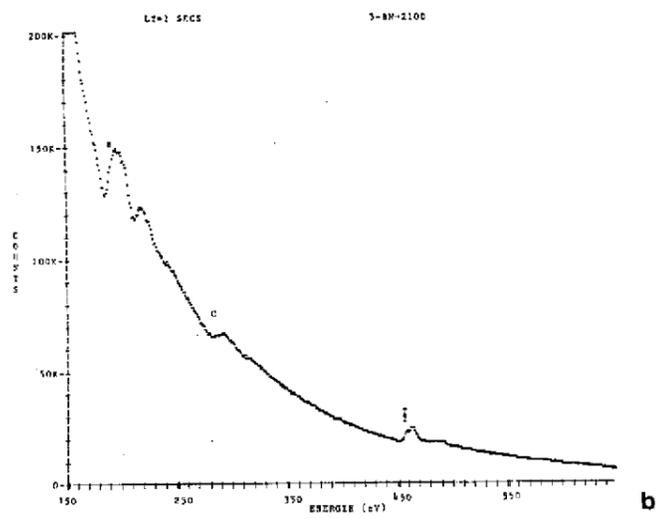
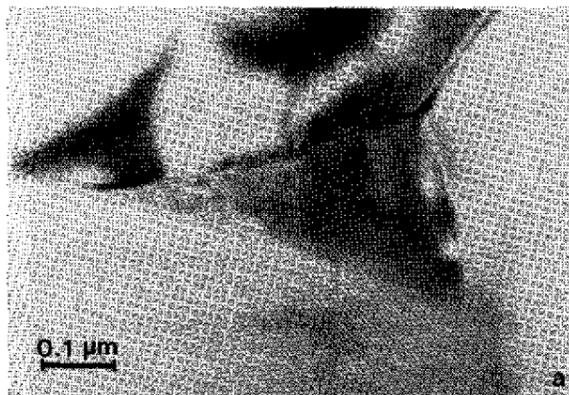


Bild 46-

LZ-200 SECS

-2100 TRIPPELPT

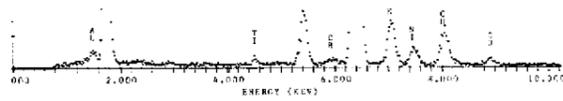


Bild 46 - (a) Kristalline Ausscheidungen in einem Tripel-
punkt der 3.0 BN-2100-30-Probe. (b) EELS-Spektrum,
(c) EDS-Spektrum. Die Cu-Linie wurde von zum
Probenhalter gestreuten Elektronen verursacht.

. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ F. V. Lenel, Powder Metallurgy, Metal Powder Ind. Fed. Princeton (1980).
- /2/ C. Greskovich, J. H. Rosolowski, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1976) 336.
- /3/ S. Prochazka, G. E. Report N. 73 CRD 325 (Nov.1973).
- /4/ R. A. Alliegro, L. B. Coffin und J. R. Tinklepaugh J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 386.
- /5/ S. Prochazka, Special Ceramics 6, British Ceramic Res. Asso., Stoke-on-Trent (1975) 171.
- /6/ Y. Murata and R. H. Smoak, Proc. of Intern. Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japan (1978) 382.
- /7/ H. Suzuki and T. Hase, Proc. of Intern. Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japan (1978) 345.
- /8/ H. Suzuki and T. Hase, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 349.
- /9/ K. M. Friederich and R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) C-141.
- /10/ F. F. Lange and T. K.- Gupta, J. Am. Ceram. Soc. 5.2 (1976) 537.

- /11/ J. M. Bind and J. V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc.
5.8 (1975) 304.
- /12/ J. M. Bind and J. V. Biggers, J. Appl. Phys 41
(1976) 5171.
- /13/ W. Böcker and H. Hausner, Powder Metall. Int. 10
(1978) 87.
- /14/ Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata,
Yogyo-Kyokai-Shi, 88 (1980) 49.
- /15/ S. Prochazka, Silicon Carbide 1973, Ed. by R. C. Marshall,
J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan, University of South
California Press, Columbia (1974) 171.
- /16/ J. Hojo, K. Miyachi, Y. Okabe and A. Sato, J. Am.
Ceram. Soc. 66 (1983) C-114.
- /17/ F. F. Lange, J. Mater. Sei. 10 (1975) 314.
- /18/ K. A. Schwetz and A. Lipp, Science of Ceramics 10
(1980) 149.
- /19/ F. F. Lange, Westinghouse Research Laboratories,
Research Laboratories N. 73 904 - SERAM - R2 (1973).
- /20/ S. C. Singhal and F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc.
58 (1975) 433.
- /21/ P. Boussard et M. Daire, Silicates Industriels
3. (1983) 61.

- /22/ W. Rafaniello, K. Cho and A. V. Virkar, J. Mater. Sei.16. (1981) 3479.
- /23/ ASTM - Kartei, Powder Diffraction Standards.
- /24/ R. Ruh and A. Zangvil, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 260.
- /25/ W. Rafaniello, M. R. Plichta and A. V. Virkar, J. Am. Ceram. Soc. 66. (1983) 272.
- /26/ L. Bentsen, D. P. H. Hasselman and R. Ruh, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) C-40.
- /27/ D. Broussaud, J. P. Dumas and Y. Lazennec, Ceramic Microstructures 76, Ed. by R. M. Fulrath and J. A. Pask, Westview Press (1977) 679.
- /28/ D. Broussaud, A. Wicker and J. L. Magnet, Special Ceramics 7, Proc. of Brit. Ceram. Soc, Ed. by D. Taylor and P. Popper (1981) 19.
- /29/ D. Stutz, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1983).
- /30/ R.Kieffer, E. Gugel, G. Leimer und P. Ettmayer, Ber. Dt. Keram. Ges. 49. (1972) 41.
- /31/ W. F. Knippenberg, Philips Research Reports 18 (1963) 161.
- /32/ P.Dörner, Dissertation, Universität Stuttgart (1982).

- /33/ G. Schneider, Dissertation, Universität Stuttgart (1978).
- /34/ C. J. Barczak, J. Am. Ceram. Soc. M (1961) 299.
- /35/ J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow and H. Krieg, CALPHAD 5. (1981) 125.
- /36/ W. A. Krivsky and R. Schuhmann, Jr., Trans. Metall. Soc. AIME 221 (1961) 898.
- /37/ L. Kaufman, CALPHAD 1 (1979) 45.
- /38/ P. Dörner, L. J. Gauckler, H. Krieg, H.L.Lukas, G. Petzow and J. Weiss, CALPHAD 3. (1979) 241.
- /39/ T. J. Rockett and W. R. Foster, J. Am. Ceram. Soc. 18 (1965) 78.
- /40/ L. J. Gauckler, G. Schneider und J. Ruska, Abschlußbericht 01 ZC 035 - B 13 NTS 1003 (1978).
- /41/ U. S. Dep. of Commerce, National Bureau of Standards, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition (1971).
- /42/ S.Prochazka, C. A. Johnson and R. A. Giddings, Proc. Intern. Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japan (1978) 366.
- /43/ T. Hase and H. Suzuki, Bull, of the Research Lab. for Nuclear Reactors 2 (1977) 35.

- /44/ R. L. Crane and G. W. Hollenberg, Silicon Carbide -1973,
Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan,
University of South California Press, Columbia (1974) 352.
- /45/ W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann,
Introduction to Ceramics, 2nd Edition, Ed. by J. Wiley
and Sons, New York (1975) 461.
- /46/ C. A. Johnson and S. Prochazka, Ceramic Microstructures
76, Ed. by R. M. Fulrath and J. A. Pask, Westview Press
(1977) 366.
- /47/ R. L. Coble and J. E. Burke, Progress in Ceramic Science,
Pergamon Press, Oxford 3. (1963) 197.
- /48/ S. Shinozaki and K. R. Kinsman, Proc. of Crystalline
Ceramics 1977, Ed. by H. Palmour III, R. F. Davis and
T. M. Hare, Plenum Press, New York (1978) 641.
- /49/ L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, A. H. Heuer and S.
Shinozaki, J. Am. Ceram. Soc. 64. (1981) 100.
- /50/ L. Delaey, G. A. Sargent and T. B. Massalski, Phil.
Mag. **II** (1968) 723.
- /51/ G. A. Sargent, L. Delaey and T. B. Massalski, Acta
Met. **16** (1968) 723-
- /52/ H. Gleiter and T. B. Massalski, Acta Met. J8 (1970) 649.
- /53/ T. B. Massalski, Phase Transformations, Chapman & Hall,
London (1970) 433.

- /54/ K. Lancin, J. Mater Sei., im Druck.
- /55/ H. Tanka and Y. Inomata, Yogyo-Kyokai-Shi **81** (1979) 55.
- /56/ W. Böcker, H. Landfermann and H. Hausner, Powder Metall. Inter. U (1979) 83.
- /57/ A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Ed. by John Wiley and Sons Inc., New York (1966).
- /58/ N. W. Jeebs, D. J. Smith and T. F. Page, Acta Cryst. A 35 (1979) 916.
- /59/ C E. Ryan, R. L. Marshall, J. J. Hawley, I. Berman and D. P. Considine, Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds, Ed. by Vahldeik and Mersol, Plenum Press, New York (1968) 177.
- /60/ H. Salmag and H. Scholze, Keramik - Teil 2 : Keramische Werkstoffe, Springer Verlag, Berlin (1983).
- /61/ S. Shinozaki and K. Kinsman, Acta Metall. 26 (1978) 769.
- /62/ P. T. B. Shaffer, Acta Cryst. B25 (1969) 477.
- /63/ N. W. Jeebs and T. F. Page, J. Am. Ceram. Soc. 63. (1980) 102.
- /64/ S. R. Singh, G. Singh and G. van Tendeloo, Phys. Statt. Sol. A 67 (1981) 625.
- /65/ C. L. Kuo, J. Zhou, H. Q. Ye and K. H. Kuo, J. Appl. Cryst. **15**. (1982) 199.

- /66/ M. Dubey and G. Singh, Acta Cryst. A 34 (1978) 116.
- /67/ S. R. Singh and G. Singh, Acta Cryst. A 36 (1980) 779.
- /68/ M. Dubey, G. Singh and G. van Tendeloo, Acta Cryst. A 33 (1977) 276.
- /69/ N. W. Jeeps and T. F. Page, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C-177.
- /70/ J. Ruska, L. J. Gauckler and G. Petzow, Science of Ceramics 5. (1977) 332.
- /7V R. M. Williams, B. N. Juterbock und T. J. Whalen, J. Mater. Sei. Lett.2. (1984) 265.
- /72/ R. Hamminger, G. Grathwohl and F. Thiimmler, J. Mater. Sei. 18 (1983) 353.
- /73/ Y. Tajima and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C-27.
- /74/ R. M. Williams, B. N. Juterbock, C. R. Peters and T. J. Whalen, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1984) C-62.
- /75/ J. Lorenz und G. Petzow, Abschlußbericht 01 ZC 038 A-Za / NT / NTS 1016 (1980).
- /76/ E. N. Moklov, B.P. Zverev, M. G. Ramm and M. M. Usmanova Inorg. Mater. 16 (1980) 1473.
- /77/ H. F. Fischmeister, Z. Metallkunde 65. (1974) 558.
- /78/ S. F. Bartram, G. E. Report 75 CRD 022, March 1975.

- /79/ J- Ruska, L. J. Gaukler, J. Lorenz and H. U. Rexer,
J. Mater. Sei. 14 (1979) 2013.
- /80/ L. F. Pain and R. J. R. Miller, J. Mater. Sei. 10
(1975) 189.
- /81/ A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 226.
- /82/ D. J. Smith, N. W. Jeeps and T. F. Page, J. Microscopy
114 (1978) 1.
- /83/ N. W. Jeeps and T. F. Page, J. Microscopy 116
(1979) 159.
- /84/ N. W. Jeeps and T. F. Page, J. Microscopy 119
(1980) 177.
- /85/ D. J. Smith and M. A. O'Keefe, Acta Cryst. A 33
(1983) 139.
- /86/ J. V. Landuyt, G. V. Tendeloo and S. Amelinckx,
Crystal Growth and Characterization of Polytype
Structures, vol.7, Ed. by P. Krishna, Pergamon
Press, Oxford (1983).
- /87/ D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 236.
- /88/ H. Sato and S. Shinozaki Mat. Res. Bull. 9. (1974)
679.
- /89/ L. U. Ogbuji, Materials Sci. Res. 14, Ed. by J. Pask
and A. Evans, Plenum Press (1981) 713.

- /90/ M. Rühle and G. Petzow, *Materials Sei. Res. 14*, Ed. by J. Pask and A. Evans, Plenum Press (1981) 167.
- /91/ G. Thomas, R. Gronsky, O. L. Krivanek and R. K. Mishra, *Materials Sei. Res. 14*, Ed. by J. Pask and A. Evans, Plenum Press (1981) 35
- /92/ O. L. Krivanek, T. M. Shaw and G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 4223.
- /93/ M. P. A. Vieggers, *Science of Ceramics 12*, Ed. by P. Vincenzini (1984) 245.
- /94/ D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**. (1980) 104.
- /95/ D. R. Clarke, *Ultramicroscopy* **4** (1979) 33.
- /96/ M. Rühle and M. Wilkens, *Cryst. Latt. Def.* **6** (1975) 129.
- /97/ L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1984.
- /98/ C. Springer und M. Rühle, *Sonderbände der prakt. Metallographie 2.*, Ed. By W. U. Kopp and H. E. Bühler (1978) 223.
- /99/ A. H. Heuer, V. Lou, L. Ogbuji and T. E. Mitchell, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **2** (1977) 475.
- /100/ A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. Ogbuji and T. E. Mitchell, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 406.
- /101/ T. E. Mitchell, L. Ogbuji and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 412.

- /102/ G. Leimer, E. Gugel, A. Novothy, H. Hausner und W. Böcker, Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen, Ed. by W. Bunk und M. Böhmer, Springer Verlag (1978) 251.
- /103/ R. H. Doremus, Glass Science, Ed. by John Wilkey and Sons, New York (1973).
- /104/ H. Salmang und H. Scholze, Keramik - Teil 1 : Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, Springer Verlag, Berlin (1982).
- /105/ G. Petzow und W. J. Huppmann, Z. Metallkunde 67_.
- /106/ R. Hamminger, G. Grathwohl and F. Thümmeler, J. Mater. Sei. 18 (1983) 3154.
- /107/ Y. Tajima and W. D. Kingery, J. Mater. Sei. H (1982) 2289.
- /108/ H. Cohrt und G. Grathwohl, Schlussbericht BMFT-Forschungsvorhaben 01 ZC 058 A - ZA/NT/NTS 1016 (1981).
- /109/ A. J. Bourdillon, N. W. Jeeps, W. M. Stobbs and O. L. Krivanek, J. of Microscopy 124 (1981) 49.
- /110/ H. Hausner, Science of Ceramics 12, Ed. by P. Vincenzini (1984) 229.
- /111/ R. Hamminger, G. Grathwohl and F. Thümmeler, Science of Ceramics 12, Ed. by P. Vincenzini (1984) 299. (1976) 579.

Lebenslauf

Persönliches : Ana Helena de Almeida Bressiani
geborene de Almeida,
am t.3.1955, in São Paulo, Brasilien.
Verheiratet seit 1978
mit Jose" Carlos Bressiani.

Eltern Antonio de Almeida
Irene de Souza Almeida, geb. de Souza.

Schulausbildung 1962-65 - Volksschule, São Paulo
1966-72 - Gymnasium, São Paulo.

Studium 1973-76 - Universität von S'ao Paulo
Fachrichtung Physik
1977-79 - Universität von São Paulo
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Seit April 1979 als Mitarbeiterin im Instituto de Pesquisas
Energe'ticas e Nucleares, São Paulo.

Seit Januar 1981 wissenschaftliche Tätigkeit am Max-Planck-
Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoff-
wissenschaften - Stuttgart mit dem Ziel der Promotion.

