

Thomas Köck

**Herstellung und Charakterisierung eines
Si/Cu-Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit angepasster
Faser/Matrix-Grenzfläche**

**IPP 17/6
Juli, 2008**

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Garching bei München

Herstellung und Charakterisierung eines
SiC/Cu-Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit angepasster
Faser/Matrix-Grenzfläche

Thomas Köck

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Baier

Prüfer der Dissertation: 1. Hon.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Eng. (Japan) H.H. Bolt
2. Univ.-Prof. Dr. mont. habil. E. Werner

Die Dissertation wurde am 28.06.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 30.10.2007 angenommen.

Kurzfassung

In zukünftigen Fusionskraftwerken werden die Werkstoffe, die innerhalb des Plasmagefäßes Verwendung finden, enormen Belastungen ausgesetzt. Das am stärksten belastete Bauteil ist der Divertor. Dort treten Wärmeflüsse von $10\text{-}15 \text{ MW m}^{-2}$ auf, die sowohl hohe Anforderungen an das plasmabelastete Wandmaterial (*plasma-facing material*, PFM) als auch an das darunter liegende Wärmesenkenmaterial stellen. Die derzeit für die Wärmesenke vorgesehene Legierung CuCrZr zeichnet sich sowohl durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit als auch durch eine ausreichende Festigkeit bis ca. 620 K aus. Ein Reaktor, der effektiv Strom erzeugen soll, benötigt aber eine Betriebstemperatur von mindestens 820 K an der Schnittstelle zwischen PFM und Wärmesenkenmaterial. In diesem Temperaturbereich und unter Neutronenbestrahlung besitzt die ausscheidungsgehärtete Legierung CuCrZr nicht mehr die geforderte Festigkeit. Daher muss für den Betrieb bei 820 K ein Werkstoff mit höherer Festigkeit entwickelt werden, der eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ besitzt.

Kupfer ist durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit von $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ als Wärmesenkenmaterial bestens geeignet, besitzt aber eine geringe Festigkeit und Kriechbeständigkeit unter erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Neutronenbestrahlung. Das Ziel dieser Arbeit ist, die Hochtemperaturfestigkeit von Kupfer durch die Entwicklung eines neuartigen Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit angepasster Faser/Matrix-Grenzfläche zu verbessern. Als Verstärkungsfasern werden Siliciumcarbidfasern verwendet, die im Vergleich zu Kohlenstofffasern unter Neutronenbestrahlung eine geringere Volumenzunahme aufweisen. Um die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix zu optimieren, werden die Siliciumcarbidfasern mit unterschiedlichen Werkstoffen beschichtet. Dies geschieht mit einer Magnetron-Sputteranlage, die es erlaubt, sehr homogene und dünne Schichten (einige hundert Nanometer) abzuscheiden.

Für Vorversuche werden zunächst sechs unterschiedliche Werkstoffe ausgewählt, die als mögliche Zwischenschichten dienen können. Grundlage hierfür sind eine ausgiebige Literaturrecherche der Systeme SiC/*Metall*/Cu und Si/*Metall*/Cu sowie Ergebnisse eigener Versuche. Im nächsten Schritt wird der vielversprechendste Zwischenschichtwerkstoff durch eine geeignete Prozessführung kontinuierlich optimiert. Dabei werden die Abscheideparameter, wie Prozessdruck, Bias-Spannung und Schichtdicke variiert, um deren Einfluss auf die Schichteigenschaften zu untersuchen und um den Abscheidevorgang optimal anzupassen. Beurteilt werden die hergestellten Verbundwerkstoffe dabei an Hand von drei Kriterien: (i) Adhäsion von Faser und Matrix, die durch Push-out-Versuche ermittelt wird; (ii) Schädigung der Einzelfaser durch die abgeschiedene Zwischenschicht, die durch Einzelfaserzugversuche bestimmt wird und (iii) das Diffusionsverhalten in dem System SiC/*Metall*/Cu, das durch Rutherford-Rückstreupektroskopie

an planaren Modellsystemen untersucht wird.

Für die Voruntersuchungen wurden die Werkstoffe Chrom, Titan, Tantal, Wolfram, Ta-W-N und Ti-Ta-C ausgewählt. Reine Metalle wie Chrom oder Titan zeigen z.T. sehr starke Reaktionen mit Silicium und Kohlenstoff, was einerseits eine hervorragende Adhäsion nach sich zieht, andererseits aber die mechanischen Eigenschaften der Siliciumcarbidfaser stark beeinträchtigt. Damit scheiden diese Werkstoffe als Materialien für die Zwischenschicht aus. Wesentlich bessere Ergebnisse hinsichtlich thermischer Stabilität liefern die Schichtsysteme Ta-W-N und Ti-Ta-C. Letztlich zeigt das Schichtsystem Ti-Ta-C im Vergleich zu den anderen untersuchten Werkstoffen die besten Eigenschaften und wird deshalb als Ausgangsmaterial für den letzten Schritt der Schichtoptimierung ausgewählt. Durch Anpassung der Prozessparameter des Ti-Ta-C-Beschichtungsvorgangs können die mechanischen Eigenschaften der Einzelfasern und somit des gesamten SiC/Cu-Verbundwerkstoffes signifikant verbessert werden. Dies wird mit 3-Punkt-Biegeversuchen demonstriert, die abschließend an reinen CuCrZr und Metall-Matrix-Verbundproben mit kommerziellen SCS-6- und SCS-0-Fasern durchgeführt werden.

Abstract

The materials of future fusion reactors will be operated under extreme conditions. The divertor in such a device is the most severely loaded component. This part is exposed to heat loads of about $10\text{-}15 \text{ MW m}^{-2}$. Therefore, the plasma facing material and the heat sink have to meet high material requirements. Currently, the heat sink material used is the alloy CuCrZr which exhibits a high thermal conductivity and an acceptable strength up to 620 K. To improve the effectiveness of a fusion reactor the coolant temperature has to be increased to 570 K. This means an interface temperature of about 820 K is present between the plasma facing material and the heat sink. Within this temperature range and under neutron irradiation CuCrZr fails the strength requirement. For this reason a material with an adequate high temperature strength and a thermal conductivity of at least $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ has to be developed.

Due to its high thermal conductivity of about $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, copper is an excellent heat sink material. The problem is its low creep resistance and strength under thermal loads and neutron irradiation. The aim of this work is to improve the high temperature strength of copper by the development of a novel metal-matrix composite with an optimised interface between fibre and matrix. To reinforce the copper silicon carbide fibres are used instead of carbon fibres which have a swelling problem under neutron irradiation. To optimize the fibre/matrix interface the fibres are coated with different interface layers. The thin layers are deposited with a magnetron sputter device which allows the production of homogeneous and thin (a few hundred nm) films.

For preliminary tests six promising materials are selected as possible intermediate layers. The basis for this selection are an extensive literature research of the systems SiC/*metal*/Cu and Si/*metal*/Cu as well as own experimental results. In the next step the most promising material is selected for the optimization process. Within this process the deposition parameters (pressure, layer thickness, bias voltage) of the thin films are continuously modified to find the best set of parameters. The produced metal-matrix composites are rated regarding the following three criteria: (i) Adhesion of the fibre and matrix, measured with push-out tests, (ii) impact of the intermediate layer on the fibre properties, measured with single-fibre tensile tests and (iii) diffusion behaviour of the layer in the system SiC/*metal*/Cu, investigated with Rutherford backscattering spectroscopy.

The selected materials for the preliminary tests are chromium, titanium, tantalum, tungsten, Ta-W-N and Ti-Ta-C. Pure metals like chromium or titanium partially show very strong reactions with silicon and carbon. On the one hand this means excellent adhesion, but on the other hand this significantly influences the fibre properties like the ultimate tensile strength.

For this reason these materials are not acceptable as intermediate layers. With regards to thermal stability, the two film systems Ta-W-N and Ti-Ta-C are predominant. The Ti-Ta-C system shows the best properties when compared to the other investigated materials. Therefore it is selected for the optimization process. The experiments show that the fibre properties can be improved not only with the intermediate layer material but also with the adjustment of the process parameters of the Ti-Ta-C deposition. This is demonstrated by 3-point bending tests of a pure CuCrZr sample and two metal-matrix composites fabricated with SCS-6- and SCS-0 silicon carbide fibres.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Strategie der Arbeit	7
3	Stand der Technik	11
3.1	Metall-Matrix-Faserverbundwerkstoffe	11
3.1.1	Verschiedene Herstellungsverfahren	11
3.1.2	Matrixwerkstoffe	13
3.1.3	Verstärkungselemente	15
3.2	Grenzflächen in Verbundwerkstoffen	17
3.2.1	Allgemeine Betrachtung	17
3.2.2	Auswahl geeigneter Zwischenschichten	17
4	Experimentelle Methoden	21
4.1	Werkstoffsynthese	21
4.1.1	Probenpräparation	21
4.1.2	Beschichtung der Diffusions- und Zugproben mit der Magnetron-Sputter- anlage	23
4.1.3	Herstellung des SiC/Cu- Verbundwerkstoffes	25
4.2	Charakterisierung	27
4.2.1	Zusammensetzung	27
4.2.2	Morphologie	32
4.2.3	Mechanische Eigenschaften	32
4.3	Fehlerabschätzung	39
4.3.1	Rutherford-Rückstreupektroskopie	39
4.3.2	Push-out- und Einzelfaserzugversuche	40
5	Prozess der Grenzflächenoptimierung	43
6	Experimentelle Ergebnisse	47
6.1	Kupferschicht	47
6.2	Wolframschicht	51
6.2.1	Ungradierter Übergang, 200 nm Zwischenschicht	51
6.2.2	Gradierter Übergang, 200 nm und 400 nm Zwischenschicht	56

Inhaltsverzeichnis

6.3	Chromschicht	58
6.3.1	Gradiertes Übergang, 300 nm Zwischenschicht	58
6.3.2	Gradiertes Übergang, 480 nm Zwischenschicht	64
6.4	Titanschicht	66
6.5	Tantalschicht	70
6.6	Tantal-Wolframnitrid	71
6.7	Titan-Tantalcarbid-Mehrschichtsystem	77
6.7.1	Variation der Ti-Ta-C-Abscheidparameter	84
6.7.2	Ergebnisse der unterschiedlichen Ti-Ta-C-Schichtsysteme	86
6.7.3	Dreipunkt-Biegeversuche an SiC/Cu-Verbundwerkstoff mit optimierter Ti-Ta-C-Zwischenschicht	93
7	Diskussion der Ergebnisse	97
7.1	Diffusionsverhalten der Zwischenschichten	97
7.2	Einfluss der Zwischenschichten auf die Zugfestigkeit der Faser	100
7.3	Einfluss der Zwischenschichten auf die Adhäsion der Faser	102
7.4	Bewertung der Zwischenschichten	104
8	Zusammenfassung	109
	Literaturverzeichnis	121

Verwendete Symbole

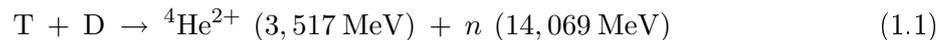
Θ	Kontaktwinkel
ΔG_f	Gibbs Bildungsenthalpie
R_a	Rauigkeit
ΔE_{in}	Energieverlust beim Eindringen in das Target
ΔE_{out}	Energieverlust beim Verlassen des Targets
E_D	Energie des gestreuten Teilchens
K	kinematischer Faktor
θ	RBS-Detektorwinkel
d	Gitternetzebenenabstand
ϑ	Winkel zwischen dem ein- bzw. ausfallendem Röntgenstrahl und den Gitternetzebenen
g	Gangunterschied
λ	Wellenlänge des Röntgenstrahls
τ_f	Grenzflächenhaftreibungswiderstand
μ	Reibungskoeffizient
σ_0	radiale Spannung
E_m	Elastizitätsmodul des Matrixwerkstoffs
E_f	Elastizitätsmodul der Faser
ν_m	Querkontraktionszahl der Matrix
ν_f	Querkontraktionszahl der Faser
α_m	Wärmeausdehnungskoeffizient der Matrix
α_f	Wärmeausdehnungskoeffizient der Faser
σ_r	radiale Druckspannung
σ_z	Spannungszustand der Faser im Abstand z
H	Härte
E	Elastizitätsmodul der Probe
E_i	Elastizitätsmodul des Indenters
A	Kontaktfläche
F_{max}	Maximalkraft
h_{max}	maximale Eindringtiefe
h_f	Eindringtiefe
S	Steifigkeit der Probe am Beginn der Entlastung
E_r	reduzierter Elastizitätsmodul

Inhaltsverzeichnis

v	Querkontraktionszahl der Probe
v_i	Querkontraktionszahl des Indenters
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
s_x	Standardabweichung

1 Einleitung

In zukünftigen Fusionskraftwerken sind die Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe innerhalb des Vakuumgefäßes sehr hoch. Während des Fusionsprozesses von Deuterium und Tritium entstehen ein He^{2+} -Teilchen, ein Neutron und etwa 17,5 MeV Energie (vgl. Formel 1.1 [1]). Die Herausforderungen bei der Entwicklung eines kommerziellen Fusionskraftwerkes liegen damit vor allem in der Gestaltung der Bauteile sowie in der Auswahl der Werkstoffe. Letztere müssen sowohl Neutronenstrahlung und hochenergetischem Teilchenbombardement standhalten (plasmabelastete Werkstoffe), als auch die entstehenden hohen thermischen Lasten effektiv abführen (Wärmesenkenwerkstoffe), um damit in einem Wandlungsprozess (Kühlwasser \rightarrow Turbinen \rightarrow Generatoren) elektrische Energie zu erzeugen [2, 3].



Für die neuen, großen Fusionsexperimente wie ITER oder Wendelstein 7-X, werden Technologien entwickelt, die auf dem Weg zu einem kommerziellen Fusionskraftwerk, mit dem ab dem Jahr 2050 gerechnet wird, benötigt werden. Das internationale ITER-Projekt, an dem neben Europa auch die USA, Japan, Russland, China, Indien und Südkorea beteiligt sind, ist das derzeit größte und ambitionierteste Fusionsexperiment, das bis 2016 in Cadarache (Südfrankreich) aufgebaut werden soll. Ein Schlüsselbauteil dieses Experiments und zukünftiger Projekte ist der sogenannte Divertor. Das Divertormodul befindet sich im Boden des Fusionstorus (Abbildung 1.1) und stellt auf Grund seiner zahlreichen Aufgaben eines der komplexesten Bauteile des Experiments dar [4, 5]. Abbildung 1.1 zeigt einen Querschnitt durch das Torusgefäß des ITER-Projektes (a) sowie den schematischen Aufbau der Divertorkassette (b). Im Wesentlichen besteht der Divertor aus fünf Bauteilen, dem *Baffle*, dem *Dome*, dem *Inner Wing* und den *Vertical Targets*. Letztere sind die kritischsten plasmabelasteten Bauteile des gesamten Experiments [6]. Die plasmabelasteten Materialien (*plasma facing material*, PFM) kommen in direkten Kontakt mit der Neutronenstrahlung sowie hochenergetischen Teilchen.

Die Hauptaufgaben des Reaktordivertors liegen in der Abfuhr eines Großteils der entstehenden He-Teilchen Energie von bis zu 300 MW [5]. Die Wärmelasten auf die Targetelemente betragen im stationären Betrieb bis zu 10 MW m^{-2} und instationär für wenige Sekunden bis zu 20 MW m^{-2} [7]. Der Divertor alleine führt etwa 15 % der gesamten Fusionswärmeleistung über das Kühlwasser dem Energiewandlungsprozess [8] zu und entfernt Verunreinigungen aus dem Fusionsplasma [9]. Auf Grund dieser vielseitigen und hohen Anforderungen an das Divertormodul kommen unterschiedliche Werkstoffe sowie unterschiedliche Konstruktionskonzepte [10] in Frage, die mittels aufwändiger Tests miteinander verglichen werden [11–15]. Dabei werden

1 Einleitung

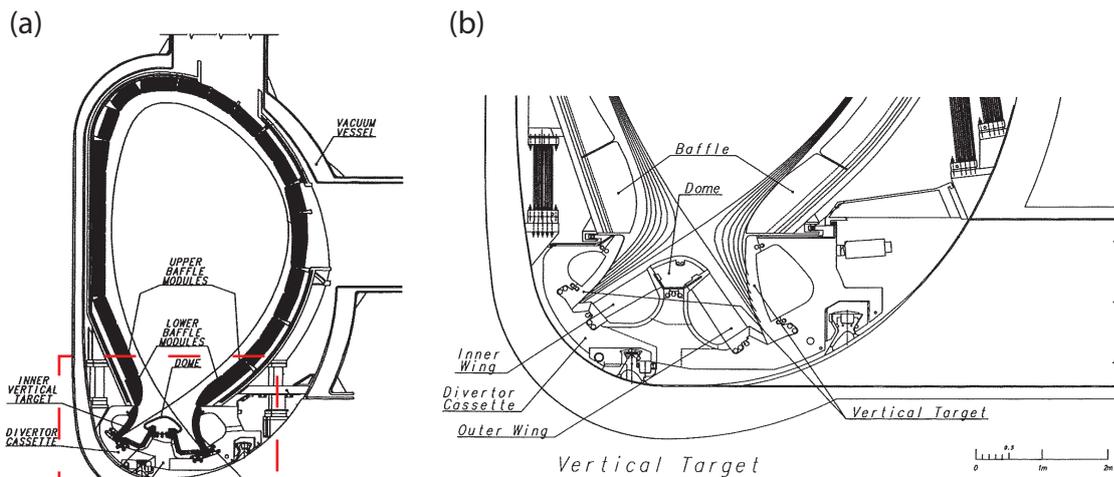


Abbildung 1.1: (a) Querschnitt durch den ITER-Torus (b) Vergrößerung des Divertormoduls mit den Hauptelementen

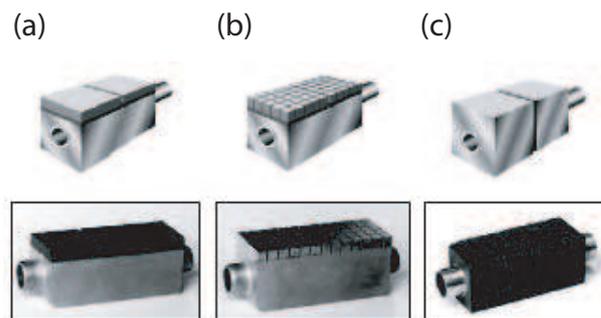


Abbildung 1.2: Verschiedene Konstruktionskonzepte für Divertorbauteile, (a) *Flat-tile*, (b) *Brush*, (c) *Monoblock* [10]

nicht nur einzelne Werkstoffe, wie z.B. Kupferlegierungen getestet, sondern auch Wärmefluss- und Bestrahlungstests an einzelnen Komponenten durchgeführt, um auch die Fügetechniken, wie Elektronenstrahlschweißen oder heiß-isostatisches Pressen (HIP) zu validieren, weiterzuentwickeln bzw. neuentwickelte zu testen. Ein Beispiel für eine neuartige Fügetechnik ist das sogenannte AMC-Verfahren (active metal casting) [16–19], das von der Firma Plansee entwickelt wurde, um kohlefaserverstärkte Kohlenstoffe (*carbon fibre reinforced carbon, CFC*) mit kupferbasierten Wärmesenken zu verbinden.

Für die Anwendung im Divertor stehen derzeit drei Konzepte zur Verfügung, das *Flat-tile*-Design, das *Brush*-Design und der *Monoblock* (Abbildung 1.2). Das Flat-tile-Design besteht aus dem plasmabelasteten Material, das mit der Wärmesenke verbunden ist. Bei dem *Brush*-Design besitzt das plasmabelastete Material eine geschlitzte Oberfläche, damit die Spannungen reduziert werden, die durch thermische Ausdehnungen entstehen. Dadurch werden die Lasten auf das Bauteil geringer. Komplizierter zu fertigen ist der *Monoblock*, bei dem das PFM das

ITER

zukünftige Experimente (z. B. DEMO)

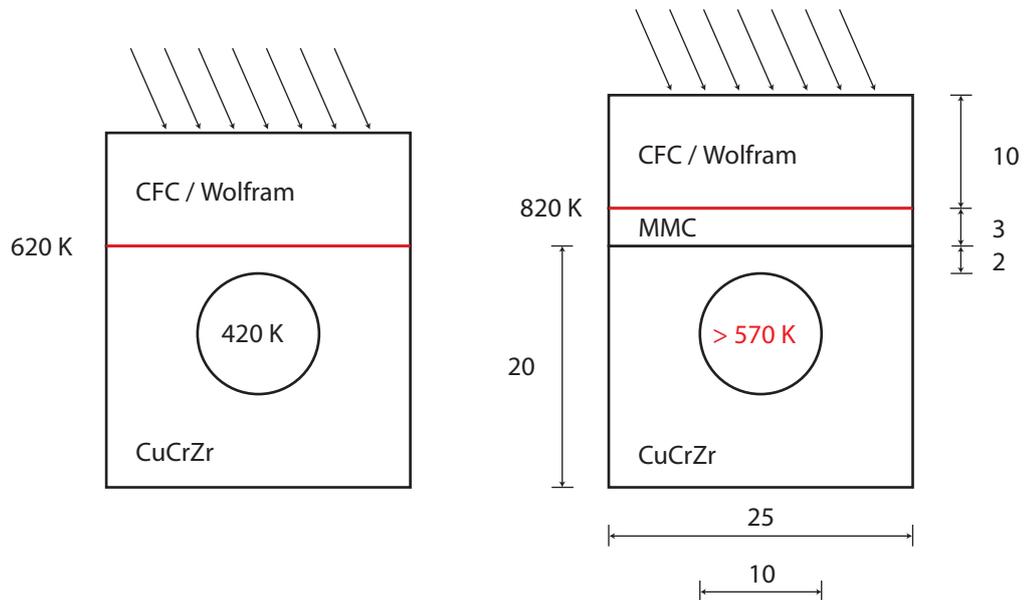


Abbildung 1.3: Gegenüberstellung des *Flat-tile*-Designs für ITER und eines Designs mit eingebrachtem Metall-Matrix-Verbundwerkstoff (*metal matrix composite*, MMC) um die Festigkeit der Fugestelle für zukünftige Experimente zu erhöhen [25].

metallische Kühlrohr komplett umschließt. Nur das Kühlrohr selbst wird aus dem Wärmesenkenmaterial hergestellt [20]. Die Vorteile dieses Konzeptes gegenüber den beiden anderen sind die bessere Festigkeit unter thermischer Belastung, höhere Fehlertoleranz der Fugestelle und das bessere thermische Ermüdungsverhalten. Dies gilt vor allem auch nach Bestrahlungstests [6].

Im Rahmen des ITER-Projektes werden die plasmabelasteten Bauteile aus Beryllium, CFC und Wolfram gefertigt [5]. Als Wärmesenkenmaterialien stehen wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit vor allem Kupferlegierungen zur Auswahl. Für das ITER-Projekt sind zwei viel versprechende Legierungen betrachtet worden: das dispersionsverfestigte Cu-25Al (Cu-0,25%Al) und das ausscheidungsgehärtete CuCrZr (Cu-0,5%Cu-0,06%Zr) [21–24]. Beide Legierungen verbinden gute Wärmeleitfähigkeit mit ausreichender Festigkeit und hervorragender Beständigkeit gegen neutroneninduzierte Volumenzunahme [23] bis zu einer Betriebstemperatur von 620 K (Abbildung 1.3).

Um die Effizienz des Energiewandlungsprozesses zu erhöhen, ist die Kühlmitteltemperatur in zukünftigen Experimenten, wie dem geplanten Demonstrationskraftwerk DEMO und kommerziellen Fusionskraftwerken mit über 570 K [26–28] deutlich höher als bei ITER (370–420 K, [29]). Daraus ergibt sich mit etwa 820 K eine deutlich höhere Temperatur der Fugestelle PFM/Wärmesenke, wie sie in Abbildung 1.3 für das *Flat-tile*-Konzept exemplarisch dargestellt ist. Die derzeit verwendete Kupferlegierung CuCrZr besitzt bei dieser Grenzflächentemperatur keine ausreichende Festigkeit mehr [28]. Eine Möglichkeit, diese hochbelasteten Wärmesen-

1 Einleitung

kenbereiche zu verstärken, ist die Verwendung eines Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes (*metal matrix composite*, MMC) auf Kupferbasis [2, 25, 26]. Durch eine Faserverstärkung lässt sich die Festigkeit, Zähigkeit und Kriechbeständigkeit eines Metalls oder Legierung wesentlich verbessern [30]. Darüber hinaus werden bereits in mehreren Arbeiten Erfahrungen mit kohlefaserverstärktem Kupfer gesammelt und das Potenzial derartiger Werkstoffe bestätigt [31–36].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Analyse eines neuartigen Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit optimierten Grenzflächeneigenschaften zwischen Faser und Matrix. Dieser neue Hochtemperaturstrukturwerkstoff (Einsatztemperatur 820 K) mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit ($> 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) wird benötigt, um die Anforderungen an die Wärmesenken eines zukünftigen, ITER folgenden Fusionsexperiments (z.B. DEMO), zu erfüllen. Als Matrixmaterial für den Verbundwerkstoff wird Kupfer verwendet und als Verstärkungselement werden Siliciumcarbid-Langfasern vom Typ SCS-0 (Durchmesser 140 μm) eingesetzt. Das langfristige Ziel, der Einsatz grenzflächenoptimierter siliciumcarbidbasierter Fasertypen wie Tyranno oder Nicalon [37–40] mit einem Faserdurchmesser von 8-15 μm , ist mit dem Umweg über die vergleichsweise dicken SCS-0 Fasern einfacher umzusetzen, da sich nur an den dickeren Fasern die Grenzflächeneigenschaften gezielt testen und untersuchen lassen. Durch den Einsatz dieser sehr dünnen Fasern, die sich wegen ihres geringen Durchmessers auch weben lassen, lassen sich nicht nur planare Bauteile wie mit der SCS-0 Faser realisieren, sondern auch dreidimensional gewebte, wie sie bereits in SiC/SiC Verbundwerkstoffen Verwendung finden [41–43]. Diese Werkstoffe werden bereits als mögliche Strukturwerkstoffe zukünftiger Experimente diskutiert [44, 45]. Zu Rohren gewebte SiC/Cu Verbundwerkstoffe könnten so z.B. auch in dem Monoblockkonzept eingesetzt werden. Der Herstellungsprozess zwischen den SCS-0-Fasern (*chemical vapour deposition*, CVD-Prozess) und den Nicalon- bzw. Tyranno-Fasern (Polymerpyrolyse) ist sehr unterschiedlich [46]. Die SCS-0 Fasern lassen sich dennoch als Basis für die Optimierung der Tyranno-Faser/Matrix Grenzfläche einsetzen, da z.B. sowohl die Tyranno-SA- als auch die SCS-0-Faser eine nahezu stöchiometrische Siliciumcarbidoberfläche [47, 48], sowie eine β -SiC Mikrostruktur besitzen. Damit sind die grundlegenden thermodynamischen Prozesse an der Faseroberfläche sehr ähnlich.

Grundlage bei der Entwicklung des SCS-0/Cu-Faserverbundwerkstoffes sind Arbeiten von Popescu [49] und Brendel [50–52], die einen ähnlichen Verbundwerkstoff mit einem anderen Siliciumcarbidfasertyp (SCS-6) hergestellt haben. Zusätzlich gibt es bereits einige Arbeiten auf dem Gebiet siliciumcarbidpartikelverstärkter Werkstoffe, die wichtige Erkenntnisse liefern [53–57].

SCS-0 und SCS-6 Siliciumcarbidfasern werden in einem chemischen Gasphasenprozess (*chemical vapour deposition*, CVD) hergestellt. Grundlage ist eine dünne Kohlenstoffseele mit einem Durchmesser von 30 μm , auf der die Siliciumcarbidschicht aufwächst [30, 58, 59]. Der Durchmesser beider Fasertypen beträgt im Mittel 140 μm . Sie unterscheiden sich lediglich in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht. SCS-6 Fasern werden vor allem in reaktiven Matrices wie z.B. Titan eingesetzt. Damit die Reaktionszone die Siliciumcarbidfaser nicht schädigen kann, besitzt die Faser eine 3 μm dünne kohlenstoffreiche Außenschicht. Diese Außenschicht

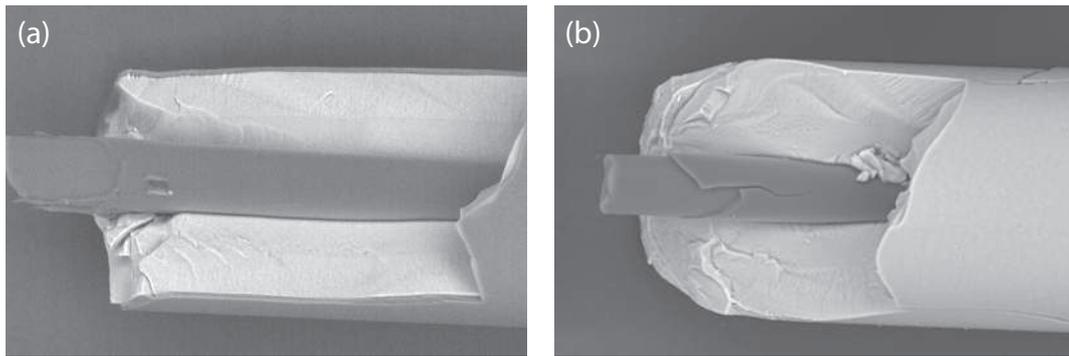


Abbildung 1.4: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (backscattered electron, BSE-Modus) einer (a) SCS-6 Faser mit 3 μm dicker Kohlenstoffschicht und einer (b) SCS-0 Faser ohne Kohlenstoffschicht

fehlt der SCS-0 Faser (Abbildung 1.4). Durch das Fehlen dieser äußeren Schicht besitzt die SCS-0 Faser eine wesentlich geringere Zugfestigkeit gegenüber der SCS-6 Faser [60].

Trotz dieses Nachteils gegenüber der SCS-6 Faser wird die SCS-0 Faser als Verstärkungselement gewählt, da für das Ziel, die Hochtemperaturfestigkeit von Kupfer zu verbessern, eine sehr gute Adhäsion der Faser an die Matrix benötigt wird. Die Ergebnisse von Popescu zeigen, dass durch Optimierung der Faser/Matrix Grenzfläche durch Aufbringen einer dünnen Titanzwischen-schicht, die Schwachstelle die Faser (SCS-6) selbst ist. Die dünne pyrolytische Kohlenstoffschicht, die sich zwischen der Faser und der äußeren Beschichtung befindet, bricht und die Faser verliert die Haftung zur Matrix. Durch die Verwendung der SCS-0 Faser wird diese Schwachstelle eliminiert.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die unterschiedlichen Herstellungsmethoden von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen eingegangen und ein Prozess für die Herstellung der Proben ausgewählt, der die größtmögliche Freiheit in der Variation des Grenzflächenaufbaus und der Zusammensetzung gewährleistet. Die Gegenüberstellung unterschiedlicher Matrixelemente und Verstärkungsfasern soll die Gründe bei der Auswahl von Kupfer und Siliciumcarbidfasern gegenüber anderen Werkstoffen darlegen. Die Herstellung der Verbundproben und der für Analysezwecke benötigten planaren Proben sowie die Theorie der verwendeten analytischen Verfahren sind in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Kapitel 5 zeigt den Prozess der Entwicklung der optimierten SiC/Cu-Grenzfläche auf und definiert benötigte Anforderungen an das zu entwickelnde Schichtsystem. Diese Anforderungen werden in Kapitel 6 mit den Ergebnissen für die unterschiedlichen Zwischenschichten verglichen und in Kapitel 7 abschließend bewertet.

1 *Einleitung*

2 Strategie der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Analyse eines SiC/Cu-Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit optimierter Faser/Matrix Adhäsion. Dieser Verbundwerkstoff wird angestrebt, da ein Hochtemperaturstrukturwerkstoff (Einsatztemperatur 820 K) mit einer hervorragenden Wärmeleitfähigkeit ($> 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) für zukünftige Fusionsexperimente und -reaktoren benötigt wird. Dieses Ziel gliedert sich in zwei zentrale Fragestellungen, die in dieser Arbeit systematisch beantwortet werden sollen:

1. Wie kann die Adhäsion zwischen der Siliciumcarbidfaser und der Kupfer-Matrix optimiert werden?
2. Wie lässt sich die Qualität der Optimierung der Grenzfläche bewerten?

Wie kann die Grenzfläche optimiert werden? Es stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung die Grenzfläche in dem Metall-Matrix-Verbundwerkstoff zu optimieren. Einerseits kann die Oberfläche der Faser aufgeraut werden, damit die Kontaktfläche größer wird und somit die mechanische Verzahnung zwischen Faser und Matrix zu einer besseren Anbindung führt. Andererseits kann eine Zwischenschicht eingebracht werden, die genau auf die Anwendung hin optimiert ist. Vorversuche und Ergebnisse anderer Arbeiten zeigen, dass in dem Temperaturbereich von 290 bis 920 K keine Reaktion zwischen Kupfer und Siliciumcarbid stattfindet. Ab Temperaturen von 1120 K zersetzt Kupfer Siliciumcarbid und freies Silicium wird mit bis zu 11,25 at% in Kupfer gelöst [34]. Für die Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit des Kupfermaterials wird eine hervorragende Anbindung der Verstärkungsfaser an die Matrix benötigt. Die Notwendigkeit einer Zwischenschicht ist somit klar gegeben. Die Schicht muss die Aufgaben, als Diffusionsbarriere und als Haftmittler zu wirken, miteinander vereinen. Daher werden die Ergebnisse verschiedener Arbeiten auf den Gebieten SiC/*Metall*/Cu und auch Si/*Metall*/Cu ausgewertet, um geeignete Zwischenschichtelemente und -verbindungen zu identifizieren.

Wie lässt sich die Qualität der Optimierung der Grenzfläche bewerten? Um die Qualität der Optimierung der Grenzfläche bewerten zu können, werden charakteristische Eigenschaften benötigt, die reproduzierbar ermittelt und beurteilt werden können. Dabei kristallisieren sich drei Fragestellungen heraus:

1. Wie stark werden die Eigenschaften der Verstärkungsfasern durch die Manipulation der Grenzfläche verändert? (Stichwort *Faserschädigung*)

2 Strategie der Arbeit

2. Ist die Grenzschicht Faser/Matrix thermisch stabil? (Stichwort *Diffusion/Mikrostruktur*)
3. Wie hoch ist die Adhäsion der Faser an die Matrix? (Stichwort *Adhäsion*)

Um die benötigten Informationen über die Faserschädigung, die Diffusion und die Adhäsion zu erhalten, werden verschiedene Analyseverfahren eingesetzt, die zwei unterschiedliche Arten von Substraten voraussetzen. Die Analyseverfahren sind im Einzelnen:

1. Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (*Rutherford backscattering*, RBS) → Kapitel 4.2.1
2. Röntgenbeugung (*X-ray diffraction*, XRD) → Kapitel 4.2.1
3. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)
4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) → in Zusammenarbeit mit der Gruppe *Plasmawandwechselwirkung* des Instituts für Plasmaphysik
5. Transmissionselektronenmikroskopie (*transmission electron microscopy*, TEM) → in Zusammenarbeit mit der TU Warschau im Rahmen des EU-geförderten Projektes EXTREMAT
6. Push-out-Versuche → Kapitel 4.2.3
7. Nanoindentation → Kapitel 4.2.3
8. Einzelfaserzugversuche → Kapitel 4.2.3

Für die Methoden eins und zwei sowie die Nanoindentation sind zwingend planare Siliciumcarbidproben mit einer Mindestfläche von wenigen Quadratzentimetern nötig, da ansonsten die ermittelten Ergebnisse nicht zu verwenden sind. Die Siliciumcarbidfasern SCS-0 werden für die Push-out und Einzelfaserzugversuche verwendet. Die Transmissionselektronenmikroskopie kann sowohl an planaren als auch an Faserverbundproben angewendet werden. Die Methoden eins bis fünf liefern Informationen über Diffusion und Mikrostruktur der Schicht. Die Push-out-Versuche geben Aufschluss über die Adhäsion der Fasern. Durch die Nanoindentierung lassen sich der Elastizitätsmodul und die Härte der Schicht ermitteln, die wichtige mikromechanische Kennwerte sind und als Grundlage zukünftiger Finite-Element-Modellierungen (FEM) dienen. Die Faserschädigung durch die aufgetragenen Schichten lässt sich über Einzelfaserzugversuche bestimmen.

Damit die Fragen bezüglich Diffusion und Faserschädigung beantwortet werden können, werden alle Proben getempert. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Glühtemperaturen und Haltezeiten. Die Heizrate beträgt in allen Fällen 20 K min^{-1} bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Um das Diffusionsverhalten zwischen den Schichten während des Herstellungsprozesses zu ermitteln, wird eine Heizdauer von einer Stunde bei 620, 820 und 920 K gewählt. Zusätzlich zur kurzen Haltezeit werden die beschichteten Proben 16 bzw. 480 Stunden

Temperatur	SCS-0 Fasern	planare Substrate	Bemerkung
ungeheizt	-	-	Referenzproben
620 K	1 h	-	Temperatur zwischen RT und Einsatztemperatur
820 K	1 h	1 h	geplante Einsatztemperatur
920 K	1 h	1 h	HIP-Temperatur
920/820 K	1 h/16 h	1 h/16 h	Langzeituntersuchung 16 Stunden
920/820 K	1 h/480 h	1 h/480 h	Langzeituntersuchung 480 Stunden

Tabelle 2.1: Übersicht über die unterschiedlichen Glühtemperaturen, abhängig von der Substratart

bei der geplanten Betriebstemperatur von 820 K gegläht, um die zeitabhängige Diffusion zu untersuchen. Berücksichtigt wird dabei auch der HIP-Prozess des Verbundwerkstoffes, indem die Proben zunächst für eine Stunde bei 920 K gegläht werden und anschließend die Temperatur auf 820 K gesenkt wird.

Als Grundlage zur Beurteilung der Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethoden werden drei Anforderungen an die Zwischenschicht gestellt:

1. Keine Schädigung der SCS-0 Faser durch die aufgebrauchte Zwischenschicht. Als Maß wird hierfür die Zugfestigkeit der Einzelfaser gewählt, die durch Einzelfaserzugversuche (Kapitel 4.2.3) ermittelt wird. Der Wert für die unbeschichteten SCS-0 Fasern liegt in dem Temperaturbereich von 290 K bis 920 K bei 2100 MPa.
2. Abscheidung einer, bis zur Konsolidierungstemperatur des Verbundwerkstoffes von 920 K thermisch stabilen, Zwischenschicht. Untersucht wird das Diffusionsverhalten der einzelnen Elemente.
3. Um die Festigkeit und Steifigkeit der Verbundproben zu erhöhen (Kapitel 5), wird eine feste Anbindung von Faser und Matrix über eine chemische Verbindung angestrebt. Untersucht wird die Adhäsion durch Push-out-Versuche, wobei das System SiC/Cu ohne Zwischenschicht den Referenzwert für die Optimierung liefert.

Das Ergebnis ist ein iterativer Optimierungsprozess der Faser/Matrix Grenzschicht (Abbildung 2.1), an dessen Ende ein SiC/Cu-Metall-Matrix-Verbundwerkstoff mit optimierter Grenzfläche steht.

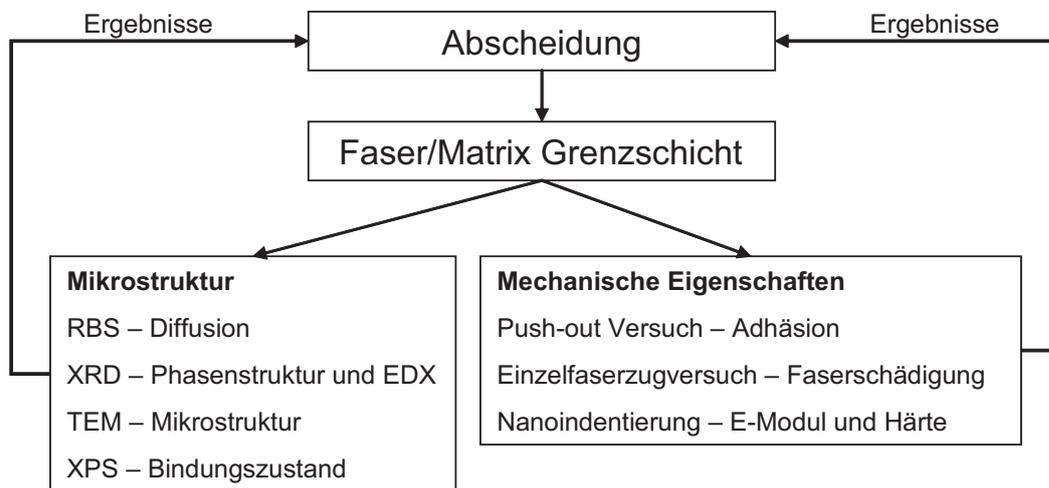


Abbildung 2.1: Iterativer Optimierungsprozess der Faser/Matrix Grenzschicht

3 Stand der Technik

3.1 Metall-Matrix-Faserverbundwerkstoffe

Unter Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen versteht man metallische Matrices, die entweder mit Keramiken (z.B. Al_2O_3), Refraktärmetallen (z.B. Wolfram) oder Kohlenstofffasern verstärkt sind. Eine grobe Einteilung der Verbundwerkstoffe wird nach der Art der Verstärkung vorgenommen: langfaserverstärkt, kurzfaserverstärkt oder partikelverstärkt [30, 61]. Erste faserverstärkte Aluminium- und Kupferwerkstoffe werden in den 1960er Jahren untersucht. Die Hauptaufgaben der Matrix in derartigen Werkstoffen sind die Kraftübertragung auf die Fasern sowie die Kraftverteilung in dem Bauteil. Darüber hinaus beeinflussen die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften des Matrixwerkstoffes die Eigenschaften des Verbunds [61]. Die eingelagerten Fasern sollen die auf das Bauteil wirkenden Kräfte aufnehmen. Dabei erreichen Fasern eine deutlich höhere Bruchfestigkeit als das Vollmaterial des gleichen Werkstoffes, da die dünnen Fasern im Allgemeinen weniger Defekte besitzen [62].

Bei der Verwendung faserverstärkter Strukturen gegenüber Vollmaterialien spielen vor allem folgende Gesichtspunkte eine entscheidende Rolle [30, 62]:

- Erhöhung der Steifigkeit
- Erhöhung der Festigkeit
- Verbesserung der Kriechbeständigkeit
- hohe Temperaturbeständigkeit
- Gewichtsreduktion

3.1.1 Verschiedene Herstellungsverfahren

Es steht eine Vielzahl unterschiedlichster Verfahren zur Verfügung, um Faserverbundwerkstoffe herzustellen. Diese Verfahren können in zwei Prozesse eingeteilt werden:

- Verbundherstellung über eine Flüssigphase (z.B. Schmelzinfiltration)
- Verbundherstellung über Feststoffe (z.B. Pulver)

Verbundwerkstoffherstellung über eine Flüssigphase

Bei diesen Verfahren wird verflüssigtes Matrixmaterial mit dem Verstärkungsmaterial in Kontakt gebracht. Durch verschiedene Parametereinstellungen wie Kontaktzeit der Schmelze/Verstärkungselement oder Druck lassen sich die Grenzflächeneigenschaften gezielt steuern [30].

Schmelzinfiltration Verflüssigtes Matrixmaterial wird in eine sogenannte Preform gepresst. Als Preform wird eine Ansammlung von Kurzfasern oder Gewebe bezeichnet, die in eine bauteilnahe Form gebracht worden sind. Bei der Infiltration werden die Zwischenräume mit dem Matrixmaterial ausgefüllt. Da das flüssige Metall durch die Poren gepresst wird, ist eine gute Benetzbarkeit zwischen Metall und Verstärkungselement sehr wichtig. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine feine Mikrostruktur und eine geringe Porosität aus. Zusätzlich lassen sich durch die bauteilnahe Fertigung kostengünstig Bauteile herstellen.

Sprühabscheidung (Spray Deposition) Ein weiterer Prozess, der mit verflüssigtem Metall arbeitet, wird als Sprühabscheidung bezeichnet. Anwendung findet er vor allem bei der Herstellung partikelverstärkter Verbundwerkstoffe. Metalltropfen, entweder direkt aus einer Schmelze verdüst oder während des Sprühens aufgeschmolzen, werden auf ein Substrat gespritzt und bilden die Matrix. Die Verstärkungselemente werden dem Prozess von außen zugeführt. Durch die Prozessgeschwindigkeit dieses Verfahrens lassen sich Verbundwerkstoffe herstellen, die einen geringen Sauerstoffanteil besitzen. Nachteile sind die hohe Porosität und die ungeordnete Verteilung der Verstärkungselemente. Ein großer Vorteil ist die große Flexibilität bei der Auswahl der Werkstoffe zur Herstellung unterschiedlicher Verbundwerkstoffe. Durch geeignete Prozessführung können beispielsweise gradierte Übergänge oder unterschiedliche Volumenanteile der Verstärkungselemente hergestellt werden.

Verbundwerkstoffherstellung aus Feststoffen

Verbindungen durch Festkörperdiffusion (Diffusion Bonding) Bei diesem Verfahren werden dünne Metallfolien und Verstärkungselemente geschichtet aufgebaut und anschließend heißgepresst. Durch Interdiffusion zwischen den Folien entsteht ein verstärktes Bauteil. Problematisch bei der Durchführung der Festkörperdiffusion sind Oxidfilme und Verunreinigungen auf der Oberfläche der Metallfolien sowie lange Prozesszeiten. Diese führen zu Fehlstellen in dem Werkstoff und können zum Versagen des Bauteils beitragen. Anwendung findet dieses Verfahren vor allem bei der Produktion von faserverstärktem Titan für die Luft- und Raumfahrtindustrie. Es lassen sich durch die Verstärkung erhebliche Verbesserungen der Steifigkeit und Kriechbeständigkeit erzielen. Mögliche Oxidschichten der Metallfolien fallen bei der Herstellung nicht ins Gewicht, da Titan sein Oxid ab 970 K löst und somit eine homogene Matrix bildet. Große Vorteile dieses Verfahrens sind die Flexibilität, verschiedenste Metalle verwenden zu können und eine gezielte, auf die Belastungen abgestimmte Ausrichtung der Verstärkungselemente.

Festkörperverformung Ausgangsmaterial dieses Prozesses ist normalerweise ein massiver Rohling, der aus unterschiedlichen Materialien besteht. Meist wird dieser durch Gießen oder durch pulvermetallurgische Prozesse hergestellt [61]. Voraussetzung ist jedoch, dass beide Werkstoffe duktil sind und ähnliche Fließspannungen besitzen. Durch Walzen, Ziehen oder Pressen wird der Metall/Metall-Verbundwerkstoff erzeugt. Anwendung findet dieses Verfahren vor allem bei der Herstellung von Supraleitern [61, 63].

Pulvermetallurgie Dieses Verfahren eignet sich sehr gut, um partikelverstärkte oder kurzfaserverstärkte Verbundwerkstoffe herzustellen [61]. Über das Mischungsverhältnis von Pulver zu Partikel oder Kurzfasern lässt sich für das gesamte Werkstück der Verstärkungsanteil kontrollieren und damit die Eigenschaften gezielt einstellen [30]. Das Metallpulver wird mit den Verstärkungselementen vermischt und durch Pressen in eine bauteilnahe Form, dem sogenannten Grünling, gebracht. Dieser besitzt in der Regel eine Volumendichte von 80 % und lässt sich gut handhaben und bearbeiten. Im letzten Schritt wird der Grünkörper ausgegast, um Verunreinigungen und Feuchtigkeit zu entfernen und anschließend heiß oder heiß-isostatisch gepresst.

Einzelfaserbeschichtung Durch dieses, vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelte Verfahren, lassen sich Verbundwerkstoffe mit nahezu idealer Faserverteilung herstellen [64]. Der Prozess unterteilt sich in drei Schritte. Im ersten Schritt werden die Verstärkungselemente, in der Regel Langfasern, mit der gewünschten Matrixlegierung beschichtet. Hierbei definiert die Schichtdicke den Faservolumenanteil im fertigen Verbundwerkstoff. Anschließend werden die beschichteten Elemente in eine bauteilnahe Form gebracht und im Vakuum druckdicht verschweißt. Der abschließende Prozessschritt ist das heiß-isostatische Pressen. Mit Temperaturen von 870 bis 1270 K und Drücken bis 2000 bar wird dabei der Verbundwerkstoff konsolidiert.

Dieses Verfahren wird für die Herstellung der Metall-Matrix Verbundwerkstoffe für diese Arbeit ausgewählt, da es einerseits durch die Beschichtungstechnik eine hohe Flexibilität an unterschiedlichen Zwischenschichten bietet und andererseits eine genaue Definition des Faservolumenanteils garantiert. In Abschnitt 4.1.1 ist die Probenpräparation ausführlich beschrieben.

3.1.2 Matrixwerkstoffe

Aluminiumlegierungen Auf Grund der geringen Dichte, der hohen spezifischen Festigkeit und Zähigkeit sowie guter Korrosionsbeständigkeit finden unterschiedliche Aluminiumlegierungen (z.B. AlCuMg) in verschiedensten Bereichen Verwendung. Vor allem in der Luft- und Raumfahrtindustrie ersetzen Verbundwerkstoffe mit Aluminium-Matrix in großem Maße etablierte Werkstoffe wie z.B. Stahl. Im Hinblick auf die Anwendung als Wärmesenke in zukünftigen Fusionsreaktoren ist zunächst festzustellen, dass Aluminium eine hohe Wärmeleitung besitzt. Da sich aber bei Neutronenflüssen von etwa 0.2 MW y m^{-2} das langlebige Alumi-

niumisotop ^{26}Al bildet [65], scheidet Aluminium als Werkstoff für den Einsatz hinter dem plasmabelasteten Material aus.

Titanlegierungen Für diese Werkstoffgruppe gilt ähnliches wie für Aluminiumlegierungen. Auch hier lassen sich Bauteile mit einer hohen spezifischen Festigkeit und Steifigkeit herstellen [61]. Dazu besitzt Titan einen hohen Schmelzpunkt von 1940 K und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Auf Grund dieser Eigenschaften ist Titan bzw. seine Legierungen einer der wichtigsten Werkstoffe in der Luft- und Raumfahrtindustrie. Durch die Herstellung von faserverstärkten Titanlegierungen lassen sich deren Eigenschaften wesentlich verbessern [30], so dass diese Verbundwerkstoffe beispielsweise im Turbinenbau als hochbelastete Verdichterschaufeln Verwendung finden [66,67]. Eingesetzte Titanlegierungen sind hier vor allem Ti6Al4V oder Tl-METAL 834. Auf Grund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit ist Titan allerdings kein geeigneter Kandidat für die Anwendung als Wärmesenkenmaterial zukünftiger Fusionsexperimente.

Magnesiumlegierungen Als eines der leichtesten Metalle wird Magnesium vor allem in der Automobilbranche und der Luftfahrtindustrie als Möglichkeit untersucht, diverse Stahl- oder Kunststoffbauteile zu ersetzen. Ein großer Pluspunkt ist hierbei die gute Gießbarkeit des Magnesiums, wodurch sich Bauteile mit engen Toleranzen fertigen lassen, sowie die hervorragenden Dämpfungseigenschaften [68,69]. Mögliche Anwendungen sind hier vor allem Bauteile im Fahrzeuginnenraum wie z.B. Lenksäule, Lenkrad oder Bauteile im Cockpitbereich [70]. Das größte Potenzial besitzen hierbei die Magnesiumlegierungen AZ91 D beziehungsweise AM60 B. Als Wärmesenkenwerkstoff für die Fusion kommt Magnesium aber nicht in Betracht, da die Wärmeleitfähigkeit zu niedrig ist.

Kupferlegierungen Kupfer besitzt neben Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit aller Metalle. Daher wird es vor allem als elektrischer Leiter eingesetzt. In Verbundwerkstoffen wird Kupfer hauptsächlich bei der Herstellung von Supraleitern verwendet [61]. Wie in Kapitel 1 dargelegt, benötigt man für zukünftige Fusionskraftwerke Werkstoffe, die die Wärme effektiv abführen. Daher sind Werkstoffe mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit von großer Bedeutung. Bei der Auswahl eines geeigneten Matrixmaterials wird deshalb der größte Wert auf die Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes gelegt. Wie die Übersicht in Tabelle 3.1 zeigt, besitzt lediglich Kupfer eine ausreichende Wärmeleitung, um im Bereich der Wärmesenken eingesetzt zu werden. Die in derzeitigen Planungen für ITER vorgesehene Kupferlegierung CuCrZr besitzt bei erhöhter Kühlwassertemperatur (> 570 K) keine ausreichende Festigkeit mehr (Kapitel 1), da sich die feinen Ausscheidungen auflösen [71,72]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird als Matrixmaterial für den neuartigen Verbundwerkstoff reines Kupfer (SE-Kupfer, sauerstofffreies Kupfer mit einem niedrigen Restphosphorgehalt) gewählt, da es die höchstmögliche Wärmeleitung besitzt. Die nötige Festigkeit soll über die Verstärkungselemente gewonnen werden.

	Aluminium	Titan	Magnesium, weichgeglüht	Kupfer, weichgeglüht
Elastizitätsmodul (GPa)	68	116	44	110
Wärmeleitfähigkeit ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	210	17	159	385
Zugfestigkeit (MPa)	90	220	160-196	210
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 20°C (10^{-6}K^{-1})	24	8.9	26.1	16.4

Tabelle 3.1: Eigenschaften wichtiger Metall-Matrixelemente

3.1.3 Verstärkungselemente

Kohlenstofffasern sind derzeit der am meisten verwendete Fasertyp in Polymermatrix-Verbundwerkstoffen (kohlefaserverstärkter Kunststoff, CFK). Man unterteilt die Fasern nach Art des Precursors in Polyacrylnitril (PAN)-, Rayon- und Pitchfasern. Je nach Herstellungsprozess und -ablauf variieren die Eigenschaften z.T. sehr stark, so dass die Fasern auch nach ihren mechanischen Eigenschaften eingeteilt werden. Zu erwähnen sind hier vor allem UHM- (*ultra high modulus*), HM- (*high modulus*) und HT-Fasern (*high tensile strength*). Die Werkstoffe zeichnen sich durch eine hohe Steifigkeit, hohe Festigkeit, geringe Dichte sowie einen sehr geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus. Darüber hinaus besitzen Kohlenstofffasern eine hervorragende thermomechanische Stabilität bei erhöhten Temperaturen und finden dadurch in kohlefaserverstärkten Kohlenstoffen (*carbon fibre reinforced carbon*, CFC) große Anwendung in hochbelasteten Bauteilen der Luft- und Raumfahrtindustrie [61]. Dreidimensional gewebte CFCs sind derzeit auch erste Wahl als Werkstoffe für die Divertor-Targetbauteile (*Vertical Targets*) in Fusionsexperimenten wie ASDEX Upgrade oder ITER [6, 73, 74]. Nachteile dieser Werkstoffe beim Einsatz in Fusionsexperimenten sind vor allem eine hohe chemische Erosion [75, 76] und Volumenänderungen unter Neutronenbestrahlung [77].

Borfasern zeichnen sich durch eine geringe Dichte sowie eine hohe Festigkeit und Steifigkeit aus. Die Festigkeit liegt im Bereich von Glasfasern, der Elastizitätsmodul auf dem Niveau von HM-Kohlefasern. Auf Grund dieser Eigenschaften liegt das Anwendungsgebiet dieser Fasern vor allem in der Luftfahrt- und Sportindustrie. Borverbindungen zeigen allerdings unter Neutronenbestrahlung strukturelle Instabilität und Schwellen [78]. Auch wegen des hohen Einfangsquerschnitts für Neutronen kommt Bor für kerntechnische Anwendungen nicht in Frage.

Aluminiumoxidfasern kommen ähnlich wie Kohlenstofffasern in verschiedenen Geometrien, Mikrostrukturen und Eigenschaften vor [61]. Hier sind vor allem Einkristallfasern (Saphir) und polykristalline α -Aluminiumoxid-Fasern zu nennen. Während einkristalline Saphir-Fasern direkt aus der Schmelze wachsen, werden polykristalline Fasern meist durch Flüssigspinnen hergestellt [61]. Aluminiumoxid-Fasern besitzen zwei äußerst attraktive Eigenschaften: (i) eine sehr hohe Temperaturfestigkeit an Luft und (ii) sie sind elektrisch isolierend [61]. Die Fasern können

3 Stand der Technik

	B	PAN-C	
Produktionsname		Avcarb G-160	Torayla 800
Elastizitätsmodul (GPa)	420	220	294
Durchmesser (μm) /Anzahl (Stk)	100 / 1	10 / 160000	10 / 12000
Zugfestigkeit (GPa)	3.1-4.1	2.8	5
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 20°C (10^{-6}K^{-1})	4.86-5.00	-	-

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung ausgewählter Bor- und Kohlefasern [61]

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		CVD-SiC	
Produktionsname	Almax	Saphikon	SCS-6	SCS-0
Elastizitätsmodul (GPa)	280	480	400	390
Durchmesser (μm) /Anzahl (Stk)	10 / 1000	150 / 1	143 / 1	140 / 1
Zugfestigkeit (GPa)	1.8	2	3.8	2.3
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 20°C (10^{-6}K^{-1})	7	-	4.2	4.2

Tabelle 3.3: Gegenüberstellung der Eigenschaften ausgewählter Al_2O_3 - und SiC-Fasern [60,61]

ohne Verlust an Festigkeit an Luft bis zu 1270 bis 1370 K geheizt werden. Über Temperaturen von 1470 K verlieren die Fasern aber, durch Kornwachstum bedingt, stark an Steifigkeit und Festigkeit. Wie bereits in Punkt 3.1 erwähnt, bildet Aluminium unter intensiver Neutronenbestrahlung langlebige Isotope. Daher werden Aluminiumoxidfasern für diese Untersuchung nicht berücksichtigt.

Siliciumcarbidfasern besitzen eine geringe Dichte, einen hohen Elastizitätsmodul sowie eine hohe Temperaturfestigkeit. Unterscheiden lassen sich die Fasern grob an Hand ihrer Herstellung. Zum einen werden sie in einem CVD-Verfahren hergestellt (z.B. SCS-6, Speciality Materials) zum anderen in einem polymer-basierten Prozess (z.B. Tyranno, UBE Industries Ltd.). Zusätzlich zu den bereits genannten Eigenschaften der Fasern zeichnet sich Siliciumcarbid durch weitere, vor allem für den Einsatz in der Fusion, positive Eigenschaften aus. So verliert CVD-Siliciumcarbid erst ab einer Neutronenbestrahlung größer $3 \cdot 10^{25} \text{ n m}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$), in Verbindung mit Temperaturen über 1420 K, erheblich an Bruchfestigkeit [79] und die Abnahme des E-Moduls nach der Bestrahlung liegt bei unter 8 % [79]. Zusätzlich ist die induzierte Radioaktivität von Siliciumcarbid sehr gering und das Schwellen des Werkstoffes unter Bestrahlung nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab [44,65,80]. Damit bietet Siliciumcarbid das größte Potenzial, so dass für die Untersuchung des Kupferverbundwerkstoffes Siliciumcarbidfasern als Verstärkungselemente verwendet werden (Kapitel 4.1.1).

3.2 Grenzflächen in Verbundwerkstoffen

3.2.1 Allgemeine Betrachtung

Die Eigenschaften und Versagensmechanismen der Grenzfläche spielen in Faserverbundstrukturen eine entscheidende Rolle [81–87]. Die Zähigkeit eines Verbundwerkstoffes wird durch Faserbewegungen (pull-out) bzw. Bruchablenkungen stark beeinflusst, was eine schwache Anbindung von Faser und Matrix voraussetzt. Im Gegensatz dazu wird die Steifigkeit und Festigkeit durch eine sehr gute Adhäsion bestimmt [30]. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Übertragung der äußeren Kräfte von der Matrix auf das jeweilige Verstärkungselement. Weiterhin hat die Grenzflächenbeschaffenheit einen großen Einfluss auf das Verformungsverhalten des Verbundwerkstoffes. Um die positiven Effekte der Verstärkung, wie beispielsweise eine Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit oder besseres thermisches und mechanisches Ermüdungsverhalten zu erhalten, muss die Grenzschicht zwischen Verstärkungselement und Matrix auf die jeweiligen Werkstoffe abgestimmt werden.

Ein großes Problem hierbei ist der oftmals große Unterschied des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Matrix und Verstärkung: im vorliegenden Fall hat Kupfer einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $16,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und die verwendeten Siliciumcarbidfasern von $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Daraus ergeben sich, einerseits durch den Herstellungsprozess, andererseits durch den Einsatz bedingt, große Kräfte auf die Grenzflächenschicht in dem SiC/Cu-Verbundwerkstoff. Durch die Optimierung der Faser/Matrix Grenzfläche lassen sich die Spannungen reduzieren.

Die Grenzflächen in Verbundwerkstoffen lassen sich in zwei Kategorien einteilen: eine chemische oder eine rein reibungsbehaftete Anbindung der Faser an die Matrix [82]. Das Ziel in der vorliegenden Arbeit ist die Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit des Kupfers durch die Siliciumcarbidfasern. Da die Festigkeit des Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes von der Adhäsion der Faser abhängt, wird eine chemische Anbindung zwischen SCS-0 Faser und Kupfermatrix angestrebt. Dies garantiert eine starke Anbindung der Faser an die Matrix und dadurch eine effektive Verbesserung der Festigkeit. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wird zu diesem Zweck die Einzelfaserbeschichtungstechnik ausgewählt. In Verbindung mit der Beschichtungstechnik (Kapitel 4.1.2) ist der große Vorteil hierbei, dass sich nahezu alle Elemente auf die Rohfasern aufbringen und sich somit die Werkstoffe gezielt optimieren lassen.

3.2.2 Auswahl geeigneter Zwischenschichten

Die Benetzbarkeit von Siliciumcarbid mit Kupfer ist bis zu Temperaturen von 1370 K sehr schlecht [88, 89]. Der Wert für den Kontaktwinkel Θ liegt hier bei 140° . Das Kriterium für eine schlechte Benetzbarkeit liegt bei einem Winkel Θ größer 90° . Weiterhin zersetzt Kupfer Siliciumcarbid in dem Temperaturbereich von 1120 K bis 1470 K und reagiert mit dem freien Silicium zu Kupfersiliciden [57, 90, 91]. Bei etwa 1120 K lässt sich dabei 11,25 at% Silicium in Kupfer lösen [90]. Um einerseits eine gute Haftung zwischen Faser und Matrix bei Temperatu-

ren bis 920 K zu gewährleisten und andererseits eine thermodynamisch stabile Grenzschicht zu erhalten, werden unterschiedliche Zwischenschichten bewertet. Betrachtet man nur die thermodynamischen Informationen, erkennt man, dass Siliciumcarbid in Verbindung mit einer Vielzahl von Metallen nicht stabil ist [92]. Dies gilt vor allem in Hinblick auf Chrom, Zirkon oder Titan, die sehr hohe negative Bildungsenthalpien ihrer Carbide besitzen [92–94]. Grundlage für die Auswahl sind Ergebnisse verschiedener Arbeiten, die sich sowohl mit dem System Si/*Metall*/Cu als auch SiC/*Metall*/Cu auseinandergesetzt haben. Insgesamt sechs Elemente und Verbindungen sollen im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden: W, Cr, Ta, Ti, Ta-W-N und Ti-Ta-C.

Wolfram Auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften, seinem hohen Schmelzpunkt (3695 K) sowie seiner hohen Zerstäubungsschwelle gegenüber Wasserstoffisotopen wird Wolfram in großem Maßstab in der Fusion eingesetzt. Dadurch ist die nötige Technologie und das Wissen vorhanden, Wolframschichten in unterschiedlichster Form abzuscheiden. Für die Anwendung in dem System SiC/Cu spricht zudem, dass Wolfram bis zu einer Temperatur von 1120 K eine stabile Grenzschicht zu Siliciumcarbid ausbildet [95]. Durch seine geringe Löslichkeit in Kupfer [96] sowie hervorragende Benetzbarkeit durch Kupfer [97] bietet es zusätzlich die Möglichkeit einer festen Anbindung zur Kupfermatrix. Auf Grund dieser Eigenschaften wird Wolfram als möglicher Zwischenschichtwerkstoff ausgewählt.

Chrom Im Gegensatz zu Wolfram ist Chrom ein sehr starker Carbiddbildner. Die Gibbs Bildungsenthalpie für das stabilste Chromcarbid Cr_{23}C_6 liegt mit $\Delta G_f = -338.571 \text{ kJ mol}^{-1}$ nahezu einen Faktor 10 über der des stabilsten Wolframcarbids WC [93, 94]. Wie Wolfram besitzt es eine geringe Löslichkeit in Kupfer [96], was die Ausbildung einer thermisch stabilen Grenzfläche begünstigt und die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der Kupfermatrix über die Phasengrenze hinweg begrenzt. Dadurch stellt Chrom eine hervorragende Ergänzung der Untersuchungen mit Wolfram dar. Darüber hinaus wird Chrom erfolgreich als Haftvermittler in Kupferverbundwerkstoffen, verstärkt mit Kohlenstofffasern, untersucht. Damit erscheint Chrom als potentielle Zwischenschicht und soll in dieser Arbeit weiter untersucht werden.

Tantal In Verbindung mit Siliciumcarbid zeigt Tantal eine sehr starke Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen von 670 K [95]. Es bildet sich sowohl das Tantalasilicid TaSi_2 als auch das Tantalcarbid TaC. Tantalcarbid TaC, das Subcarbid Ta_2C sowie die Tantalasilicide [98] sind thermisch sehr stabil und werden zudem als mögliche Diffusionsbarriere zwischen Silicium und Kupfer untersucht [99–101]. Untersuchungen des System Si-TaC-Cu zeigen eine feste Si/TaC-Grenzschicht, die bis Temperaturen von 1050 K stabil ist und Kupferdiffusion verhindert. Alle Eigenschaften sprechen daher für eine Untersuchung Tantals als Zwischenschicht.

Titan Eine 200 nm dünne Zwischenschicht Titan verbessert die Haftung in dem Verbundwerkstoff SCS-6 Siliciumcarbidfasern/Kupfer um ein Vielfaches [49]. Da Titancarbid eine hö-

here Gibbs Bildungsenthalpie als Siliciumcarbid besitzt, kann Titan an der Faseroberfläche mit gebrochenen oder schwachen Si-C Verbindungen Titancarbid bzw. -silicid bilden, und somit die benötigte gute Anbindung formen. Dies wiederum würde auch eine gute Anbindung an die SCS-0 Faser nach sich ziehen. Durch die Bildung von Cu_4Ti an der Grenzschicht zwischen Titan und Kupfer [49] ist zudem eine gute Verbindung zur Matrix gewährleistet. Daher bietet sich Titan als Zwischenschicht auch für die SCS-0 Fasern an.

Tantal-Wolframnitrid Auf Grund ihrer hohen Rekristallisationstemperatur stellen amorphe Nitridschichten eine sehr gute Diffusionsbarriere in dem System Si-Cu dar, da sie keine rasche Diffusion des Kupfers entlang der Korngrenzen ermöglichen [101–105]. Liu [106] und Song [107] zeigen, dass Ta-W-N Schichten bis 1050 K stabil gegen Kupferdiffusion sind. In Verbindung mit den Ergebnissen von Geib [95] hinsichtlich Tantal und Wolfram auf Siliciumcarbid ist eine amorphe Schicht Ta-W-N daher eine ausgezeichnete Variante für eine nähere Betrachtung in dem System SiC-Cu.

Titan-Tantal-Kohlenstoff Bei den Überlegungen, ein Titan-Tantal-Kohlenstoff Mehrschichtsystem abzuscheiden, spielen vor allem folgende Gründe eine Rolle: Wie Geib [95] zeigt, bildet Tantal in Verbindung mit Siliciumcarbid thermisch stabiles TaC, d.h. die Anbindung an die Faser ist sehr gut. Monocarbidesches Tantalcarbid zeigt zudem sehr gute Eigenschaften als Diffusionsbarriere gegen Kupferdiffusion [99, 100]. Popescu beobachtet, dass eine dünne Titanschicht durch Legierungsbildung sowohl gut an die Siliciumcarbidfaser angebunden ist, als auch eine hervorragende Anbindung an die Kupfermatrix besitzt [49]. Da Titancarbid thermisch äußerst stabil ist und nach Holleck [108] die beiden Monocarbid TaC und TiC vollkommen ineinander mischbar sind, wird die Mischschicht Ti-Ta-C als stabile Übergangsschicht zwischen Tantal und Titan abgeschieden.

3 *Stand der Technik*

4 Experimentelle Methoden

4.1 Werkstoffsynthese

4.1.1 Probenpräparation

Um die benötigten Schichteigenschaften für die Optimierung der Faser/Matrix Grenzschicht zu ermitteln (Kapitel 2), werden zwei unterschiedliche Substratmaterialien gewählt: Siliciumcarbidfasern und planare Siliciumcarbidproben. Während die planaren Substrate vor allem für Diffusionsuntersuchungen verwendet werden, werden an den SCS-0 Fasern die Einflüsse der Zwischenschicht auf die Zugfestigkeit sowie auf die Adhäsion im Verbundwerkstoff untersucht. Bei den planaren Substraten handelt es sich um einen polykristallinen Werkstoff mit einer Korngröße $< 5 \mu\text{m}$, die Fasern hingegen werden in einem Beschichtungsverfahren hergestellt, bei dem die Kristallite kolumnar aufwachsen [61].

SCS-0 Siliciumcarbidfasern

Die Verstärkungsfasern (SCS-0) werden von der Firma Speciality Materials, Inc. bezogen. Bei den Fasern handelt es sich um CVD-Fasern (*chemical vapour deposition*, CVD) mit einem Durchmesser von etwa $140 \mu\text{m}$. Diese SiC-Fasern zeichnen sich durch einen mehrschichtigen Aufbau aus. Auf eine etwa $30 \mu\text{m}$ im Durchmesser messende Kohlenstoffseele werden durch eine chemische Gasphasenabscheidung mehrere Siliciumcarbidsschichten mit z.T. erheblich unterschiedlichen Korngrößen abgeschieden [58,59]. Auf Grund des kolumnaren Wachstums der Siliciumcarbidkörner ist die Oberfläche der Fasern sehr rau [109]. Die Rauigkeit der Fasern wird mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) ermittelt und liegt im Bereich von $R_a = 20 \text{ nm}$. Abbildung 4.1 zeigt die Oberflächenstruktur eines $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs der SCS-0 Faser. Die Zugfestigkeit der unbeschichteten SCS-0 Fasern wird durch Einzelfaserzugversuche (Kapitel 4.2.3) ermittelt und liegt im Temperaturbereich von 293 bis 920 K bei 2100 MPa.

Planare Siliciumcarbidsubstrate

Die flachen Siliciumcarbidproben werden von der Firma ESK Ceramics bezogen. Die runden Proben haben einen Durchmesser von 11 mm, eine Dicke von 2 mm und sind durch einen zusätzlichen Prozessschritt (HIP) nahezu porenfrei. Die mittlere Korngröße liegt unter $5 \mu\text{m}$. Abbildung 4.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche der Probe. Vor jeder Beschichtung werden die Proben 15 Minuten im Ultraschallbad in Isopropanol gereinigt.

4 Experimentelle Methoden

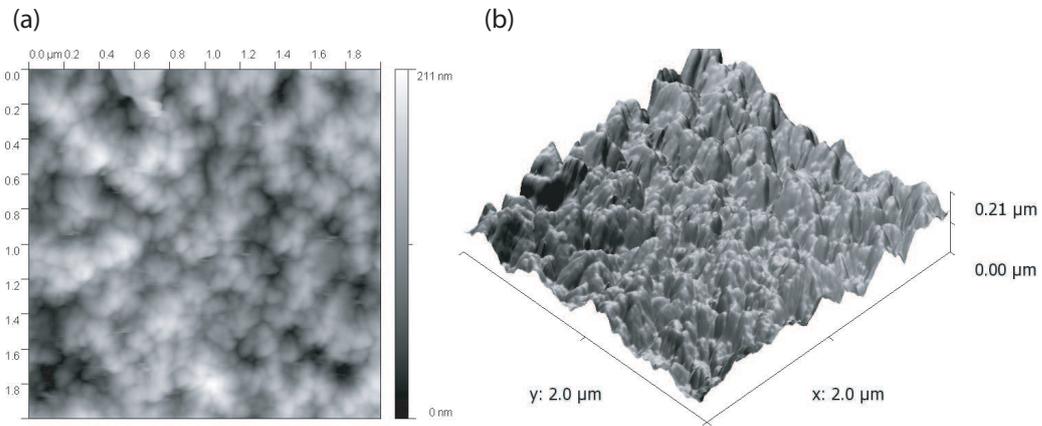


Abbildung 4.1: Oberflächenstruktur der SCS-0 Fasern aufgenommen mit einem Rasterkraftmikroskop

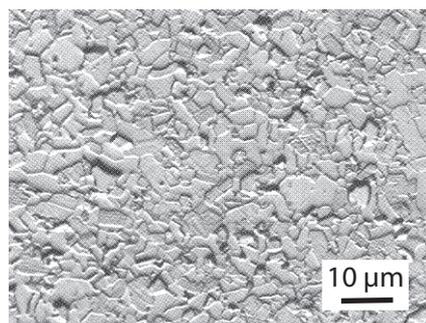


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Oberfläche der planaren Siliciumcarbidproben [110]

4.1.2 Beschichtung der Diffusions- und Zugproben mit der Magnetron-Sputteranlage

Ein wichtiges Instrument, um die Grenzflächeneigenschaften gezielt zu optimieren, ist die Beschichtungstechnik. Um funktionelle Schichten direkt auf die Verstärkungsfasern aufzubringen, stehen verschiedene Abscheidungsverfahren zur Verfügung. Dazu gehören z.B. die physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapour deposition*, PVD), sowie die Plasma- und Chemische Gasphasenabscheidung (*plasma assisted chemical vapour deposition*, PACVD und *chemical vapour deposition*, CVD). In der vorliegenden Arbeit wird das sogenannte Sputterbeschichtungsverfahren ausgewählt. Diese Beschichtungstechnik macht sich den Zerstäubungseffekt einer Oberfläche unter Ionenbeschuss zu Nutze, daher wird sie auch als Ionenzerstäubung bezeichnet [111]. Gegenüber anderen Beschichtungsverfahren vereint dieses Verfahren mehrere Vorzüge [111], die im Hinblick auf die Ziele der Arbeit von Vorteil sind:

- es können beliebige Beschichtungsmaterialien verwendet werden
- die Temperatur des Kathodentargets bleibt relativ niedrig (< 350 K), d.h. Segregations- oder Entmischungsprozesse von Verbindungen, z.B. Titancarbid, spielen keine Rolle
- durch das Einleiten eines Reaktionsgases, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, können Oxide oder Nitride unterschiedlicher Stöchiometrie hergestellt werden
- die zu beschichtenden Proben können vor der Beschichtung durch Ionenbeschuss gereinigt werden (ion etching)
- durch Anlegen einer sogenannten Bias-Spannung an die zu beschichtende Probe während der Beschichtung kann das Aufwachsen der Schicht definiert beeinflusst werden

Mechanismus des Zerstäubungseffekts durch Teilchenbeschuss Das einfallende Ion gibt seine Energie durch elastische und inelastische Stöße an die Festkörperatome ab. Die Stoßkaskade erstreckt sich dabei, z.B. für ein Ion mit einer Energie von 1 keV, auf einen Bereich von 5-10 nm unterhalb der Targetoberfläche. Die dabei zum Teil entstehenden Rückstoßatome sind für den Zerstäubungsprozess wichtig, da sie durch weitere Stöße zu einer Umkehr des Beschussimpulses führen können. Durch den nach außen gerichteten Impuls können Atome aus einer Tiefe von etwa 1 nm den Festkörper verlassen (Abbildung 4.3) [112, 113]. Während des Zerstäubungsprozesses entstehen nahezu ausschließlich neutrale Teilchen [111]. Nur ein geringer Anteil liegt als positiv oder negativ geladene Ionen sowie Atomcluster (z.B. Ta_2 oder Ta_3) vor. Die Energie der zerstäubten Atome liegt, je nach Targetelement, zwischen 10 und 40 eV [112].

Der einfachste Sputteraufbau besteht aus einem planaren Target, das sowohl mit Gleich- (DC) als auch mit Wechselspannung (RF) betrieben werden kann. Im DC-Modus wird eine anomale Glimmentladung zwischen der Kathode (Target) und der Anode (geerdeter Substratteller) aufrechterhalten. Im RF-Modus wird zwischen zwei Elektroden eine kapazitive Hochfrequenzentladung bei Arbeitsfrequenzen im Bereich von einigen MHz bis einigen 10 MHz

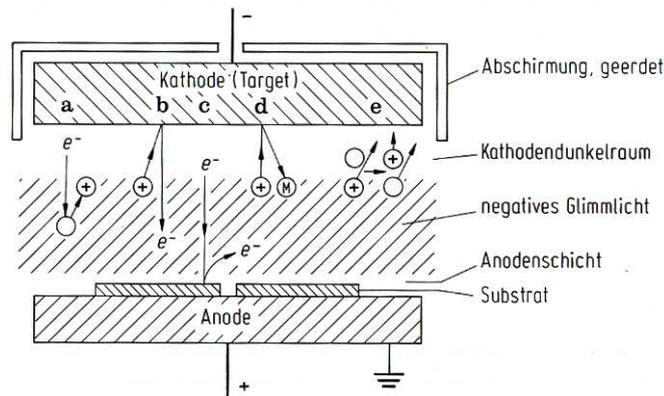


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung von Zerstäubungsprozessen an einer planaren Kathode: a) Ionisation durch Elektronenstoß, b) ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, c) elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode, d) Sputtern durch Ionenstoß, e) Umladungsprozess: schnelles Argonion + langsames Argonatom \rightarrow schnelles Argonatom + langsames Argonion [112]

gezündet [111]. Der große Vorteil des RF-Modus gegenüber dem DC-Betrieb ist die Möglichkeit auch nichtleitende Materialien zu zerstäuben. Um lose Verunreinigungen zu entfernen oder auch die Schichtstruktur positiv zu beeinflussen, kann zusätzlich während der Beschichtung eine Bias-Spannung an den Substratteller angelegt werden. Dadurch liegen die Substrate auf einem negativen Potenzial, wodurch die Substrate einem Ionenbombardement ausgesetzt werden [112].

Magnetron-Sputteranlage Dem Bereich Materialforschung des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik steht für Beschichtungen unter anderem eine Magnetron-Sputteranlage (Discovery 18, Denton Vacuum) zur Verfügung. Diese Anlage kann bis zu drei Werkstoffe gleichzeitig abscheiden. Dabei arbeiten jeweils zwei Kathoden im Gleichspannungs-Modus (DC) und eine Kathode im Wechselspannungs-Modus (RF). An die Kathoden können maximal 1000 W im DC- bzw. 600 W im RF-Modus angelegt werden. Die Kathodenfläche liegt bei 41,6 cm². Darüber hinaus ist es möglich, die Substrate vor einer Beschichtung durch Ionenätzen zu reinigen bzw. während der Abscheidung eine Bias-Spannung an den Substratteller anzulegen. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu garantieren, rotiert der Substratteller.

Die Diffusionsproben (planare Substrate) und Zugproben (SCS-0 Fasern) werden in dieser Magnetron-Sputteranlage hergestellt. Das Prozessgas bei der Abscheidung ist Argon. Die planaren Substrate liegen dabei direkt auf dem Probensteller, während die Fasern, etwa 100 Stück, senkrecht auf dem Probensteller stehen (Abbildung 4.4). Um eine möglichst gleichmäßige Schicht abzuscheiden, dreht sich der Probensteller während der Beschichtung. Im Fall der planaren Substrate führt dies zu einer homogenen Schichtdicke. Da die Fasern senkrecht auf dem Probensteller stehen und somit der obere Teil näher an den Kathoden liegt, gibt es einen Schichtdickengradient entlang der Faserlängsachse der Fasern. Dieser Gradient beträgt etwa

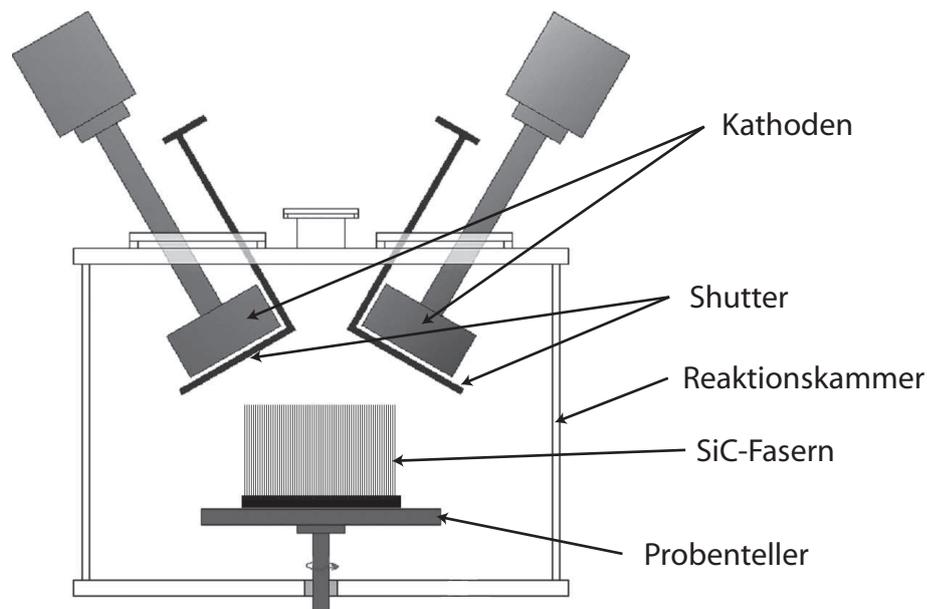


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Sputteranlage mit eingebauten SiC-Fasern

20 % der gesamten abgeschiedenen Schichtdicke und wird für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt.

Vor jeder Abscheidung werden zunächst die Kathoden durch Ionenätzen bei geschlossenem Shutter zwei Minuten lang mit einer Leistung von 100 W gereinigt. Anschließend werden die Substrate mit einer Leistung von 25 W fünf Minuten lang ionengeätzt, um Oberflächenverunreinigungen, wie z.B. Oxide, zu entfernen. Im Anschluss an diese Prozessschritte wird die eigentliche Beschichtung begonnen.

Zunächst wird die jeweilige funktionelle Schicht (z.B. Chrom) oder das Schichtsystem (z.B. Ti-Ta-C) aufgebracht. Die Abscheideparameter werden gemäß des Optimierungsprozesses (Kapitel 5.1) variiert. Im abschließenden Schritt wird eine 200 - 300 nm dicke Kupferschicht aufgebracht. Im Fall der flachen Substrate dient diese Schicht als Oxidationsschutz sowie als Simulation des Matrixmaterials für die Diffusionsuntersuchungen. Auf den Fasern wird die Schicht als leitende Oberfläche für die galvanische Abscheidung und ebenfalls als Oxidationsschutz benötigt. Tabelle 4.1 fasst die Abscheidebedingungen der einzelnen Schichten zusammen und gibt einen Überblick über die Reinheit der Kathodenmaterialien.

4.1.3 Herstellung des SiC/Cu- Verbundwerkstoffes

Grundlage bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes ist das Einzelfaserbeschichtungsverfahren, das von der DLR im Zuge faserverstärkter Titanwerkstoffe entwickelt wurde [64,66]. Ausgangsmaterial sind die in der Magnetron-Sputteranlage vorbeschichteten Fasern. Durch zwei weitere Prozessschritte - galvanische Kupferabscheidung und heiß-isostatisches Pressen - wird aus den Einzelfasern ein kompakter Verbundwerkstoff geformt.

Kathodenmaterial	Reinheit [wt%]	Leistungsdichte [W/cm ³]	Betriebsart	Ar-Gasfluss [sccm]	N-Gasfluss [sccm]	Kammerdruck [mbar]
Cu	99,9	7,2	RF	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³
SiC	99,5	-	-	-	-	-
TiC	99,6	-	-	-	-	-
W	99,95	7,2	DC	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³
Cr	99,95	7,2	DC	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³
Ta	99,95	7,2	DC	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³
Ti	99,6	7,2	DC	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³
Ta-W-N	-	3,4/7,2	RF/DC	20	10	4,7-4,9·10 ⁻³
Ti-Ta-C	-	7,2/2,2	RF/DC	20	-	3,8-4,0·10 ⁻³

Tabelle 4.1: Überblick über die Abscheideparameter der einzelnen Zwischenschichtelemente

Galvanische Kupferabscheidung und Wärmebehandlung Die galvanisch aufgebraute Kupferschicht dient als Matrixmaterial des zukünftigen Verbundwerkstoffes. Durch die Dicke der abgeschiedenen Schicht lässt sich der Faservolumenanteil im Bauteil gezielt einstellen. Um die Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes durch die Fasern nicht zu stark zu reduzieren, wird der Faseranteil zunächst auf 20% beschränkt. Durch diese Einschränkung ergibt sich eine Dicke von 80 µm für die Kupferschicht. Die vorbeschichteten Fasern werden mit Silberleitlack auf einem Kupferrahmen befestigt und anschließend in ein CuSO₄-Bad gehängt. Die angelegte Spannung während der 4 Stunden dauernden Abscheidung beträgt 2,8 - 3,1 V. Der Beschichtungsprozess wird bei Raumtemperatur durchgeführt.

Da die galvanische Kupferschicht mit Sauerstoff und Wasserstoff verunreinigt ist, folgt auf den Beschichtungsschritt eine thermische Behandlung. Ohne diesen Prozessschritt würden die beiden Elemente an den Kupferkorngrenzen reagieren und Wasser bilden. Damit würde es im Anschluss zu einer starken Porenbildung kommen. Die beschichteten Fasern werden mit einer Heizrate von 0,5 K min⁻¹ auf 820 K erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur geglüht. Dabei diffundieren der Sauerstoff und der Wasserstoff aus dem Kupfer, ohne miteinander zu reagieren. Dadurch kann eine Porenbildung entlang der Korngrenzen fast vollständig vermieden werden [49].

Heiß-isostatisches Pressen (HIP) Der abschließende Prozessschritt der Verbundprobenherstellung ist das heiß-isostatische Pressen. Zur Vorbereitung dieses Prozesses werden die beschichteten Fasern 15 Minuten in einem Reduktionsmittel (20 %ige Zitronensäurelösung) im Ultraschallbad gereinigt. Ziel dieser Behandlung ist die Entfernung einer Kupferoxidschicht, die eine gute Anbindung der Fasern untereinander verhindert (Abbildung 4.5 (a)). Im Fall der unbehandelten Fasern ist deutlich eine hexagonale Struktur erkennbar. Diese Struktur entsteht durch die ehemals runden Faseroberflächen, die durch das Pressen in diese Form gepresst werden. Entscheidend ist die Tatsache, dass kein Kornwachstum über diese ehemaligen Oberflächen stattfindet und die Verbindung zwischen den einzelnen Fasern damit sehr schwach bleibt. In

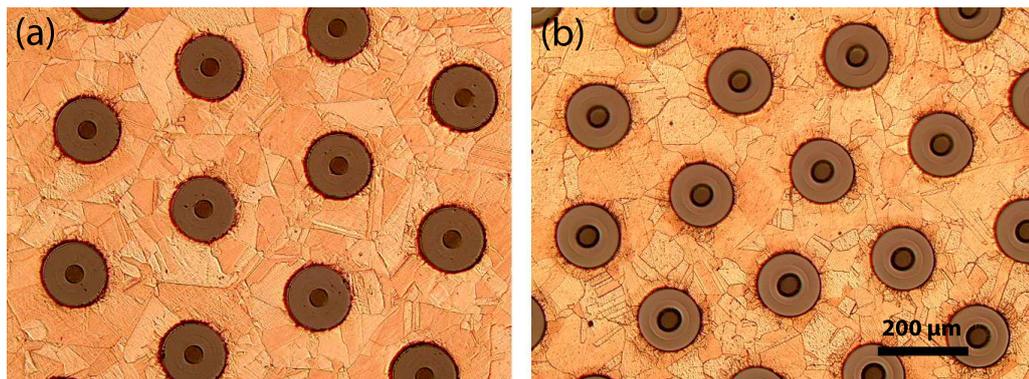


Abbildung 4.5: (a) Nach dem HIPen zeichnen sich im Fall der unbehandelten Fasern die ehemaligen Faseroberflächen als hexagonale Strukturen im angeätzten Querschliff ab; (b) der Verbundwerkstoff, gefertigt aus mit Zitronensäure gereinigten Fasern, lässt im Gegensatz dazu ein ungehindertes Kornwachstum über die ursprünglichen Fasergrenzen hinweg erkennen

dem Verbundwerkstoff mit den gereinigten Fasern lassen sich diese Strukturen auch in einem angeätzten Querschliff nicht erkennen (Abbildung 4.5 (b)), d.h. die Körner können ungehindert über die ehemaligen Fasergrenzen hinweg wachsen.

Anschließend werden die Fasern nochmals 15 Minuten in Isopropanol gereinigt und in einer Kupferkapsel gebündelt. Die verwendeten Kapseln sind aus SE-Kupfer (Sauerstofffreies Kupfer mit einem niedrigen Restphosphorgehalt) gefertigt und werden ebenfalls in Zitronensäure und Isopropanol gereinigt. Für Adhäsionsuntersuchungen haben die Kapseln einen Außendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 35 mm. Der faserverstärkte Bereich hat hier einen Durchmesser von 2 mm. Für die Dreipunkt-Biegeversuchsproben wird eine Kapsel mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 40 mm verwendet. Hier hat der verstärkte Bereich einen Durchmesser von 3,5 mm.

Die Kupferkapseln werden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln und EADS in München unter Vakuum verschweißt und anschließend heiß-isostatisch gepresst (geHIPT). Die Temperatur während dieses Prozesses beträgt 920 K und der Druck beträgt 100 MPa.

4.2 Charakterisierung

4.2.1 Zusammensetzung

Die hergestellten Schichten werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit insgesamt vier unterschiedlichen Verfahren untersucht. Um die Diffusion in dem abgeschiedenen System nach diversen Heizschritten zu untersuchen, wird die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) verwendet. Der Bindungszustand und die Phasenstruktur der Schicht wird mit den Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Röntgenbeugung (XRD) ermittelt. Die unmittelbare Grenzschicht zwischen Faser/Zwischenschicht und Zwischenschicht/Matrix wird im

Rahmen des EU-geförderten Projektes ExtreMat in Zusammenarbeit mit der TU Warschau mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) sowie einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht (Kapitel 2).

Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie ist eine Methode zur Bestimmung von Tiefenprofilen in dünnen Schichten oder Halbleitern [113]. Die Grundlagen dieser Technik sind in einigen Büchern zusammenfassend beschrieben [114, 115].

Die zu untersuchende Probe wird mit leichten Ionen, z.B. Helium, beschossen. Die Energie dieser Teilchen liegt im Bereich einiger MeV. Es lassen sich damit Schichten bis zu wenigen Mikrometern Tiefe analysieren. Die mit der Energie E_0 einfallenden Ionen erleiden beim Durchgang von Materie einen Energieverlust ΔE , der von der Ionenart und Probenzusammensetzung abhängt. Für jedes Element besteht eine durch den Wirkungsquerschnitt gegebene Wahrscheinlichkeit, dass die Ionen mit Gitteratomen zusammenstoßen. Durch diese Stöße ändert sich die Bewegungsrichtung der Projektile. Da jedoch Stöße mit Gitteratomen für energiereiche und leichte Ionen sehr selten sind, kann angenommen werden, dass die Rückstreuung in einem einzigen Stoß erfolgt. Der daraus resultierende Energieübertrag und die resultierende Richtungsänderung sind abhängig von den Massen der Stoßpartner und der Energie des einfallenden Ions. Die rückgestreuten Teilchen werden anschließend unter einem großen Winkel (z.B. 165°) mit einem energiedispersiven Halbleiterzähler detektiert. Die Energie E_D , mit der ein gestreutes Teilchen detektiert wird, ist durch folgende Gleichung beschrieben:

$$E_D = (E_0 - \Delta E_{in}) \cdot K - \Delta E_{out} \quad (4.1)$$

mit E_0 =Primärenergie der Projektile

ΔE_{in} =Energieverlust beim Eindringen ins Target

ΔE_{out} =Energieverlust beim Verlassen des Targets

Der Faktor K , auch als kinematischer Faktor bezeichnet, ergibt sich aus der Energie- und Impulserhaltung bei der Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern und beschreibt den Energieübertrag von Projektil und Targetatom [116]. Ein Projektil mit der Masse M_0 und der Energie E_0 wird am Targetatom M_1 unter dem Winkel θ gestreut und bewegt sich daraufhin mit der Energie E_1 weiter. Das angestoßene Targetatom bewegt sich unter dem Winkel ϕ und der Energie E_2 weg. Entscheidend bei der Änderung der Energie des Projektils bzw. des Energieübertrags auf das Targetatom ist die Energie- und Impulserhaltung beim Stoßprozess. Berechnen lassen sich die Energien damit zu

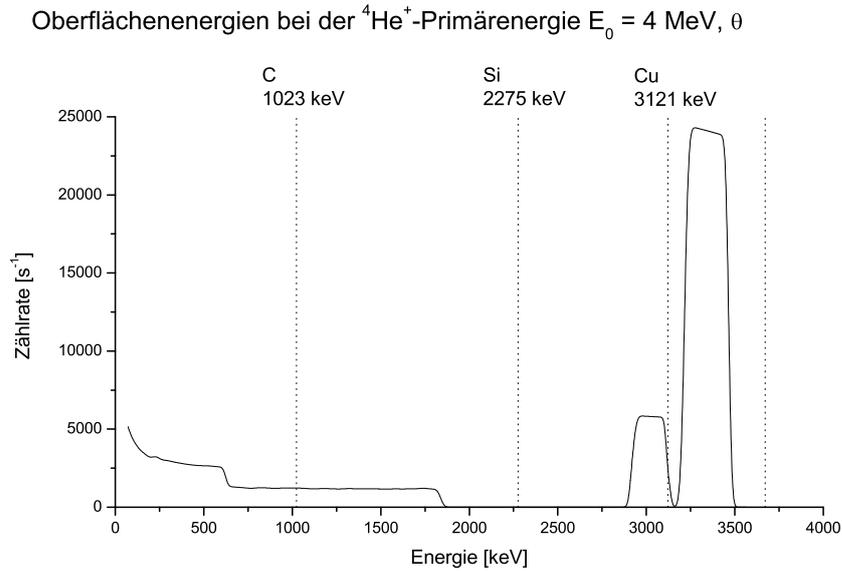


Abbildung 4.6: Simuliertes RBS-Spektrum einer Siliciumcarbidprobe mit 150 nm dicker Wolframzwichenschicht und 200 nm dicker Kupferdeckschicht. Zusätzlich eingezeichnet sind die Oberflächenenergien der einzelnen Elemente bei einer Primärenergie von 4 MeV und ${}^4\text{He}$ -Ionen.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_1^2 - M_0^2 \cdot \sin^2 \theta} \pm M_0 \cdot \cos \theta}{M_1 + M_0} \right)^2 \quad (4.2)$$

bzw.

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{M_0 M_1}{(M_0 + M_1)^2} \cdot \cos^2 \phi \quad (4.3)$$

Die Gleichung 4.1 reduziert sich für an der Oberfläche gestreuten Teilchen auf $E_D = K \cdot E_0$. Dieses Signal bildet im RBS-Spektrum die Hochenergiekante des Elements. Aus Gleichung 4.1, gegebener Primärenergie und der Energie der Hochenergiekante, lässt sich somit die Masse des vorliegenden Elements berechnen. Auf Grund von ΔE_{in} und ΔE_{out} haben tiefer im Target gestreute Teilchen eine niedrigere Energie. Ist der Energieverlust pro Weg, $\frac{dE}{dx}$, bekannt, kann dem Element im Target eine Tiefe zugeordnet werden. Die Auswertung der Streuspektren erfolgte mit dem Programm SIMNRA [117]. Dabei wird die Zusammensetzung des Targets manuell variiert, bis das simulierte mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Die Qualität der Anpassung beurteilt der Benutzer.

Abbildung 4.6 zeigt ein mit SIMNRA simuliertes RBS-Spektrum einer Siliciumcarbidprobe mit vier Schichten. Auf das Substrat folgt eine 150 nm dicke Wolframschicht, zwei jeweils 50 nm dünne Übergangsschichten mit 2/3 Wolfram zu 1/3 Kupfer sowie 1/3 Wolfram und 2/3 Kup-

4 Experimentelle Methoden

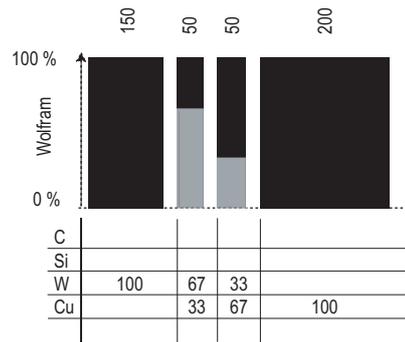


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des RBS-Tiefenprofils; die Schichtdicken sind im Verhältnis zueinander korrekt dargestellt und in Nanometern angegeben, zusätzlich ist die jeweilige Konzentration der Schichtelemente in der Tabelle wiedergegeben, ebenso lässt sich die Konzentration eines Elements, in diesem Fall Wolfram, grafisch darstellen

fer, sowie als Deckschicht eine 200 nm dicke Kupferschicht (vergleiche auch Abbildung 4.7). In dem Diagramm sind zudem die Oberflächenenergien der einzelnen Elemente bei einer Primärenergie der ^4He -Teilchen von 4 MeV und einem Streuwinkel von 165° gekennzeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass Kupfer an der Oberfläche der Probe liegt, während das Wolframsignal auf Grund des Energieverlusts durch die Kupferschicht zu niedrigeren Energien verschoben ist. Die Kohlenstoff- bzw. Siliciumkanten sind dementsprechend weiter zu niedrigeren Energien verschoben. Kommt es in der untersuchten Probe nun zur Diffusion einzelner Elemente, lässt sich zum einen feststellen, welche Konzentration in der Tiefe vorliegt (Zählereignisse) und zum anderen in welche Richtung (Energieverschiebung) es diffundiert: Richtung Substrat oder Probenoberfläche. Um die verschiedenen Elemente deutlich voneinander unterscheiden zu können, werden die beschichteten Siliciumcarbidsubstrate jeweils mit einer He-Ionenenergie von 4 MeV beschossen.

Neben den gemessenen RBS-Spektren, werden für alle Elemente zusätzlich schematische Tiefenprofile angegeben. Das oben beschriebene Schichtsystem ist in Abbildung 4.7 grafisch dargestellt. Die gezeigten Schichtdicken sind im richtigen Verhältnis wiedergegeben und werden in Nanometern angegeben. Dazu wird die Schichtdicke, die durch die Auswertung der RBS-Messungen in Atome pro cm^2 vorliegt, mit der jeweiligen Atomdichte in eine Schichtdicke umgerechnet (Tabelle 4.2). Die Konzentrationen der einzelnen Schichtelemente sind in der Tabelle zusammengefasst. Die Konzentration eines Schichtelements, in Abbildung 4.7 ist dies Wolfram, wird grafisch dargestellt, um den Konzentrationsverlauf besser zu dokumentieren.

Röntgenbeugung (XRD)

Bei dem Verfahren der Röntgenbeugung nutzt man die Tatsache, dass Röntgenstrahlen mit dem Kristallgitter eines Festkörpers wechselwirken und es hierbei zu Interferenzen der Röntgenstrahlung und somit zu Beugungsbildern kommt [120–122]. Wertet man diese Beugungsdiagramme, die für jedes kristalline Element einzigartig sind, aus, so lassen sich Rückschlüsse auf die atoma-

Element	Atomdichte [at. cm^{-3}]
W	$6.32 \cdot 10^{22}$
Cu	$8.48 \cdot 10^{22}$
Si	$4.98 \cdot 10^{22}$
C	$1.14 \cdot 10^{23}$
Cr	$8.33 \cdot 10^{22}$
O	$4.30 \cdot 10^{22}$
Ti	$5.68 \cdot 10^{22}$
Ta	$5.53 \cdot 10^{22}$

Tabelle 4.2: Atomdichten der Elemente zur Berechnung der Schichtdicken aus RBS-Messungen [118, 119]

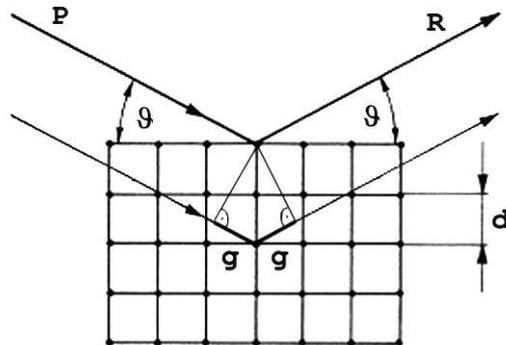


Abbildung 4.8: Grafische Darstellung der Bragg-Bedingung

re Anordnung des Kristalls ziehen. Die zu untersuchenden Proben werden mit Röntgenstrahlen beschossen, die durch Blenden begrenzt sind. Die einfallenden Strahlen werden an Atomen im Kristallgitter gebeugt und interferieren miteinander. Konstruktive Interferenz entsteht, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist [123, 124].

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (4.4)$$

Der Gitternetzebenenabstand einer Netzebenenschar wird mit d bezeichnet (4.8). Der Winkel ϑ liegt zwischen Netzebenen und einfallendem Strahl, sowie Netzebene und konstruktiv interferierendem Strahl. Positive Interferenz ergibt sich dann, wenn Strahlen von benachbarten, parallelen Netzebenen einen Gangunterschied g von einem ganzzahligen Vielfachen $n\lambda$ der Wellenlänge aufweisen. Man spricht dann von einem Braggreflex n -ter Ordnung der betrachteten Netzebene.

Um eine Probe zu vermessen, drehen sich die Probe um den Winkel ϑ und der Detektor um 2ϑ um eine gemeinsame Achse. Einfallende und detektierte Strahlung bilden somit immer einen Winkel ϑ zur Probenoberfläche, so dass Braggreflexe von parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen gemessen werden (Abbildung 4.9). Diese $\vartheta/2\vartheta$ Messungen (in Diagrammen als T2T

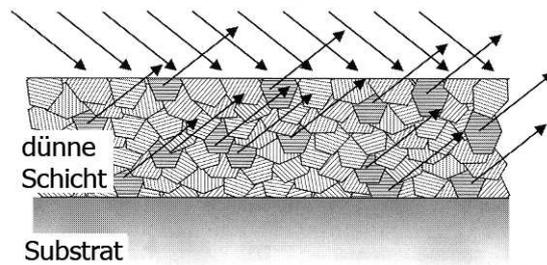


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht mit ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen [125]

bezeichnet) werden vor allem bei der Untersuchung polykristalliner Materialien verwendet. Die gemessenen Beugungsdiagramme werden mit Datenbanken bereits gemessener oder theoretisch berechneter Verbindungen verglichen, um die Phasen der untersuchten Probe zuzuordnen.

4.2.2 Morphologie

Zur Untersuchung der Push-out-Proben sowie von Querschliffen und Oberflächen abgeschiedener Schichten werden sowohl Elektronenmikroskopie (XL 30, FEI) als auch optische Mikroskopie (Olympus BX 60M) eingesetzt.

4.2.3 Mechanische Eigenschaften

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, spielt die Adhäsion in einem Verbundwerkstoff eine entscheidende Rolle. Um den Einfluss der unterschiedlichen Zwischenschichten auf die Anbindung von Faser und Matrix abzuschätzen, werden Push-out-Versuche durchgeführt. Den E-Modul der Zwischenschicht, der z.B. für Finite-Element-Modellierungen (FEM) benötigt wird, wird mit der Nanoindentierung ermittelt. Weiterhin wird der Einfluss der aufgetragenen Zwischenschichten auf die Zugfestigkeit der SCS-0 Faser mit Einzelfaserzugversuchen untersucht (Kapitel 2).

Push-out-Versuche Push-out-Versuche sind die Standardmethode, um die Adhäsion zwischen Faser und Matrix zu untersuchen. Dabei wird die zu untersuchende Probe in unterschiedlich dünne Scheiben geschnitten (500-1500 μm) und die einzelnen Fasern mit einem Stempel aus dem Verbund herausgedrückt (Abbildung 4.10).

Für diese Tests wird eine Universalprüfmaschine Tira Test 2820 (TIRA GmbH) umgebaut, um damit niedrige Lasten mit geringer Geschwindigkeit auf die einzelnen Fasern aufbringen zu können. Während eines Versuchs liegt die Kraftzunahme bei 0.1 N min^{-1} . Der Indenter ist aus Wolframcarbid gefertigt und hat einen Durchmesser an der Spitze von $120 \mu\text{m}$. Auf Grund des spröden Indentermaterials ist die Maximalkraft auf 65 N limitiert. Positioniert wird die Verbundprobe unter dem Indenter über einen XY-Tisch, der per Mikroskop ausgerichtet wird.

Während des Versuchs wird die Verschiebung der Fasern unter der aufgetragenen Last gemessen. Dadurch lassen sich die Grenzflächenhaftscherfestigkeit und der Grenzflächenreibungswi-

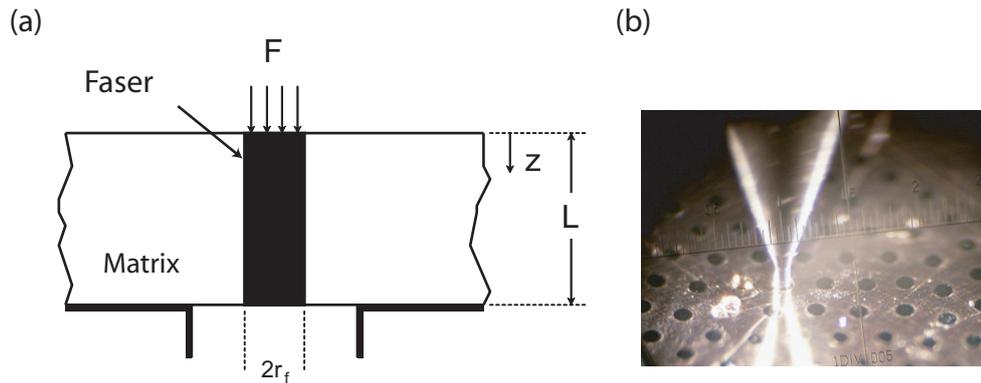


Abbildung 4.10: (a) Schematische Darstellung einer Push-out-Probe mit aufgebrachtener Kraft F , wie sie in dem Shear-lag Modell von Shetty angenommen wird [128]; (b) zeigt eine optische Aufnahme eines Push-out Versuchs [49]

derstand des Faser-Matrix-Verbundes berechnen [126–129]. Dabei muss beachtet werden, dass es grundlegende Unterschiede bei der Auswertung von Push-out-Versuchen zwischen Keramik-Matrix und Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen gibt. Das elasto-plastische Verhalten der Matrix, hohe Spannungen, bedingt durch den Herstellungsprozess, sowie hohe Bindungskräfte erschweren die Auswertung bei Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen [127]. Die Grundlage der Auswertung der Daten bildet das sogenannte Shear-lag-Modell. Dieses Modell, erstmals von Cox [130] vorgestellt, beinhaltet die Beschreibung der Übertragung der Zugkräfte von Faser auf Matrix mittels Grenzflächenscherspannungen. Dieses Verfahren wurde kontinuierlich verbessert und angepasst [30]. Shetty [128] entwickelte eine Shear-lag-Auswertung für Einzelfaser Push-out Tests mit einer rein mechanisch verzahnten Faser-Matrix-Grenzfläche ohne chemische Anbindung, wie sie beispielsweise in den Siliciumcarbid/Kupfer-Verbundproben (Herstellungstemperatur 920 K) anzunehmen ist.

Bei der Betrachtung des Push-out-Vorgangs wird eine gleichmäßige Druckkraft unter dem Indenter angenommen (Abbildung 4.10). Die mechanische Bindung, gekennzeichnet durch den Grenzflächenhaftreibungswiderstand τ_f , ist durch den Reibungskoeffizienten μ und die radiale Spannung σ_0 gekennzeichnet. Für die Grenzfläche wird die lineare Reibungsbeziehung

$$\tau_f = \mu \cdot \sigma_0 \quad (4.5)$$

angenommen [128]. Die radiale Spannung σ_0 entsteht durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix und durch die unterschiedlichen Prozesstemperaturen bei der Herstellung. Ist der Ausdehnungskoeffizient der Matrix größer als der der Faser ($\alpha_m - \alpha_f > 0$), liegt eine Druckspannung vor. Sie lässt sich mit folgender Formel errechnen:

$$\sigma_0 = \frac{E_m (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T}{(1 + \nu_m) + \frac{E_m (1 - \nu_f)}{E_f}} \quad (4.6)$$

Dabei sind E_m und E_f die Elastizitätsmoduli der Matrix (Index m) bzw. der Faser (Index

4 Experimentelle Methoden

f), α_m und α_f die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Matrix und Faser, ν_m und ν_f jeweils die Poisson-Konstante der Matrix und Faser sowie ΔT der Temperaturunterschied zwischen Prozesstemperatur und Raumtemperatur. Die genannte Formel lässt sich unter Annahme einer wesentlich steiferen Faser gegenüber der Matrix ($E_f \gg E_m$) zu folgender Gleichung vereinfachen:

$$\sigma_0 = \frac{E_m (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T}{(1 + \nu_m)} \quad (4.7)$$

Eine weitere Annahme ist, dass die thermische Ausdehnung der Faser von der Matrix elastisch kompensiert wird.

Während eines Push-out-Versuchs ist die radiale Druckspannung σ_r auf die Grenzfläche wegen der Querkontraktion der Faser größer als der ursprüngliche Wert σ_0 . Eine analytische Lösung dieses dreidimensionalen Spannungszustandes ist nicht möglich [128]. Eine Näherung erhält man mit der Annahme, dass die radiale Dehnung der Faser in jedem Abschnitt in Abhängigkeit des Abstandes z vom oberen Ende der belasteten Probe wie folgt beschrieben werden kann:

$$\Delta r_f = \frac{r_f \nu_f \sigma_z}{E_f} \quad (4.8)$$

σ_z ist hier der Spannungszustand der Faser im Abstand z . Die radiale Druckspannung σ_r kann mit der Annahme einer elastischen Kompensation der Faserdehnung durch die Matrix errechnet werden:

$$\sigma_r = \sigma_0 + k \sigma_z \quad (4.9)$$

Der Faktor k

$$k = \frac{E_m \nu_f}{E_f (1 + \nu_m)} \quad (4.10)$$

beschreibt hierbei die elastischen Eigenschaften von Faser und Matrix. Unter Berücksichtigung der beiden Annahmen, (i) Steifigkeit der Faser ist wesentlich größer als die der Matrix ($E_f \gg E_m$) und (ii) vollständige Übertragung der auf die Faser aufgebrauchten Kraft F (Abbildung 4.10) durch Grenzflächenreibung, lässt sich ein Gleichgewicht in jedem Punkt der Faser formulieren:

$$-\pi r_f^2 \frac{d\sigma_z}{dz} = 2\pi r_f \mu \sigma_r \quad (4.11)$$

Mit Formel 4.9 und anschließender Intergration erhält man damit die axiale Druckspannung in der Faser mit

$$\sigma_z = \frac{1}{k} \left[(\sigma_0 + kp) \exp\left(-\frac{2\mu kz}{r_f}\right) - \sigma_0 \right] \quad (4.12)$$

Mit p ist hier der gleichmäßige Druck bezeichnet, den die Kraft F auf das Faserende aufbringt. Er errechnet sich zu

$$p = \frac{F}{\pi r_f^2} \quad (4.13)$$

Aus Gleichung 4.12 erkennt man, dass die axiale Druckspannung σ_z mit zunehmendem Abstand zum Faserende exponentiell abnimmt. Der Abstand l , bei dem $\sigma_z = 0$ wird, wird als Gleitlänge l bezeichnet und lässt sich berechnen zu

$$l = \frac{R}{2\mu k} \ln \left(\frac{\sigma_0 + kF}{\sigma_0} \right) \quad (4.14)$$

Erreicht diese Gleitlänge die komplette Dicke L der Push-out Probe (siehe Abbildung 4.10), erreicht die Kraft, die auf die Faser aufgebracht wird, ein Maximum, F_{max} , da nun die Faser am anderen Ende der Verbundprobe herausgedrückt wird. Mit folgender Formel lässt sich die Maximalkraft F_{max} berechnen:

$$F_{max} = \frac{\pi r_f^2 \sigma_0}{k} \left[\exp \left(\frac{2\mu k L}{r_f} \right) - 1 \right] \quad (4.15)$$

Diese Formel stellt die Basis dar, mit der man durch Experimente mit unterschiedlich dicken Verbundproben die Grenzflächenparameter σ_0 und μ bestimmen kann. Mit diesen Parametern lässt sich abschließend mit Formel 4.5 der Grenzflächenreibungswiderstand τ_f berechnen. Bei der Betrachtung der Push-out-Ergebnisse lassen sich zwei unterschiedliche Fälle beobachten:

Fall I Die Faser besitzt eine sehr starke Anbindung an die weiche Kupfermatrix, so dass sich diese unter der Last stark plastisch verformt (Abbildung 4.12).

Fall II Um die Faser aus dem Faserverbund herauszudrücken, werden nur geringe Kräfte (< 10 N) benötigt - es kommt zu keiner plastischen Verformung der Matrix (Abbildung 4.12).

Für die Auswertung der Push-out Daten ist Fall I äußerst problematisch, da die oben beschriebenen Annahmen nicht mehr stimmen und somit die Formeln nicht angewendet werden können. Darüber hinaus kommt es zu einer Schädigung der benachbarten Fasern (Abbildung 4.11), so dass die Adhäsion der Fasern für die gleiche Probe z.T. erheblich variiert.

Im letzteren Fall kommt es bereits durch den Herstellungsprozess bzw. durch die mechanische Bearbeitung bei der Probenpräparation zu einer Vorschädigung der Faser/Matrix-Anbindung. Dies lässt den Schluss auf eine schwache Faser/Matrix-Verbindung zu. Aus diesem Grund, werden die einzelnen Push-out-Ergebnisse in *Fall I* bzw. *Fall II* eingeteilt, d.h. ist die Adhäsion der Fasern so gut, dass es zur plastischen Verformung der Matrix kommt oder nicht. Kriterium für die Einteilung ist dabei die Fließspannung für weichgeglühtes Kupfer: 33,3 MPa [131]. Der Wert für die dazugehörige Kraft F_{krit} liegt für die hier untersuchten Probendicken von 500 bis

4 Experimentelle Methoden

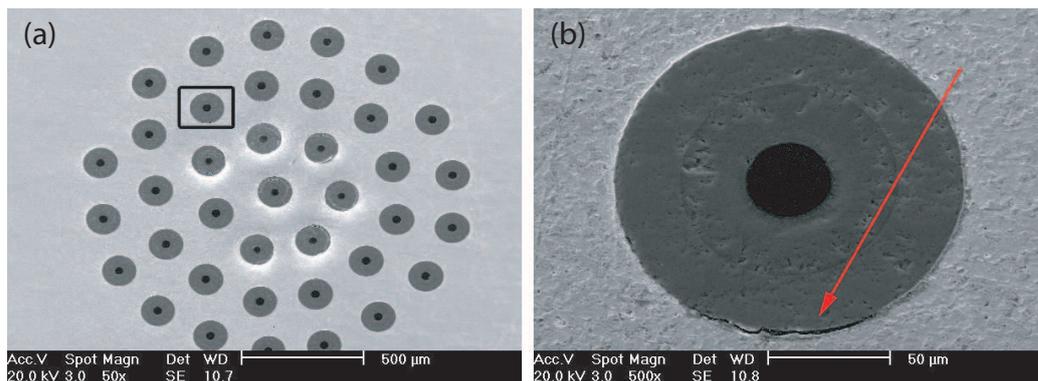


Abbildung 4.11: (a) Überblick über eine Push-out-Probe mit sieben bereits herausgedrückten Fasern und deutlich sichtbarer plastischer Verformung der Matrix; (b) Vergrößerung einer noch ungedrückten Faser mit durch die plastische Verformung vorgeschädigter Grenzfläche (Pfeil)

1500 μm im Mittel bei 15 N.

Fall I beschreibt eine sehr gute Anbindung der Faser, $F_{krit} > 15$ N, *Fall II* eine schwache Verbindung ohne plastische Verformung der Matrix, $F_{krit} < 15$ N (Abbildung 4.12). Als Vergleichswert zwischen den unterschiedlichen Zwischenschichten wird die Maximalkraft F_{max} der Push-out-Versuche verwendet. Bei der Auswertung werden für alle Zwischenschichtelemente jeweils *Fall I* und *Fall II* inklusive des Prozentsatzes des Auftretens berücksichtigt und angegeben.

Um eine einheitliche Auswertung der einzelnen Push-out-Kurven zu gewährleisten, wird mit Hilfe von Origin C ein Programm innerhalb von Origin 7.5 programmiert, das die benötigten Werte F_{krit} und F_{max} immer nach dem gleichen Verfahren ermittelt. Die Prozedur unterteilt sich in insgesamt drei Schritte:

1. Im ersten Schritt wird das untere Limit des elastischen Bereichs der Push-out-Kurve bestimmt. Durch die Steifigkeit der Maschine und des Indenters besitzt jede Kurve bei geringen Lasten einen Ansatz, so dass für die Auswertung ein geringer Offset verwendet werden muss (Abbildung 4.13).
2. Im zweiten Schritt wird die Steigung des elastischen Bereichs ermittelt und die ermittelte Gerade anschließend um 10 % auf der X-Achse nach rechts verschoben (Abbildung 4.13). Dadurch erhält man einen klar definierten Schnittpunkt, der für alle Push-out Kurven identisch ermittelt wird. Dieser Schnittpunkt der Geraden mit der Messkurve ergibt den Wert für F_{krit} .
3. Im abschließenden Schritt wird die Messkurve durch den Savitzky-Golay Algorithmus geglättet und anschließend abgeleitet. Dadurch erhält man unterschiedliche Extrema der Kurve. Der Maximalwert dieser Extrema entspricht der Kraft F_{max} . Dieser Wert wird im Falle der SiC/Cu-Verbundproben zur Bestimmung des Grenzflächenreibungswiderstandes

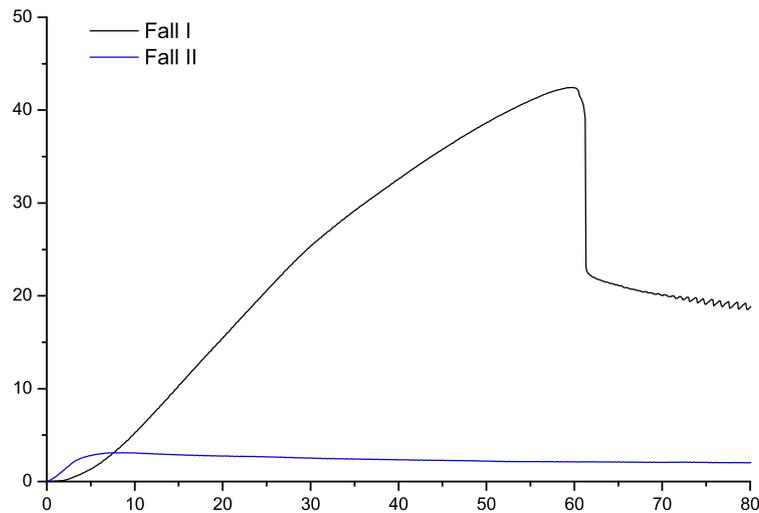


Abbildung 4.12: Push-out Daten für eine sehr gut angebundene Faser (*Fall I*) und eine schwach angebundene Faser (*Fall II*); deutlich zu erkennen ist die plastische Verformung der Matrix im *Fall I*

verwendet. Im Falle der SiC/Grenzschicht/Cu-Verbundproben dient er als Vergleichswert zwischen den unterschiedlichen Werkstoffen.

Nanoindentation Zur Ermittlung der Werte für Härte und Elastizitätsmodul, die z.B. für die Finite-Elemente-Methode (FEM) benötigt werden, wird die Technik der Nanoindentation angewendet [133,134]. Anders als bei der normalen Makro-Härtemessung werden die Eindrücke nicht optisch ausgewertet, sondern die Tiefe der Eindrücke während des Versuchs durch die Maschine aufgezeichnet und in Kraft-Weg-Diagrammen dargestellt. (Abbildung 4.14). Das Funktionsprinzip des verwendeten Nanoindenters NanoTest 600 ist bei Newey beschrieben [135].

Bei der Methode der Nanoindentation arbeitet man mit sehr geringen Eindringtiefen im Bereich einiger hundert Nanometer. Zu diesem Zweck verwendet man für diese Eindrücke einen Berkovich-Indenter, eine dreiseitige Diamantpyramide. Der Vorteil gegenüber einem üblicherweise verwendeten Vickers-Indenter (vierseitige Pyramidenspitze) ist, dass es durch die drei Seitenflächen eine klar definierte Spitze (Spitzenradius 200 - 500 nm) gibt. Im Gegensatz dazu können bei schlecht geschliffenen Vickersspitzen gerade Bereiche zwischen zwei gegenüberliegenden Seitenflächen auftreten, die die Geometrie der Spitze ändern [135,136]. Die exakte Kenntnis des Eindringkörpers ist für die Genauigkeit der Ergebnisse sehr wichtig, da die Flächenfunktion für die Auswertung der Materialkennwerte benötigt wird.

Bei der Untersuchung dünner Schichten ist zu beachten, dass das Ergebnis durch den Einfluss des Substrates verfälscht werden kann, wenn die Eindringtiefe zu groß gewählt wird. Für die

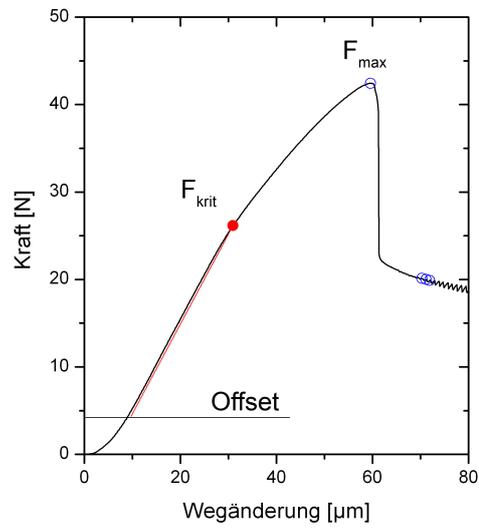


Abbildung 4.13: Push-out Diagramm nach der Auswertung der Kräfte F_{max} und F_{krit} mit Origin 7.5

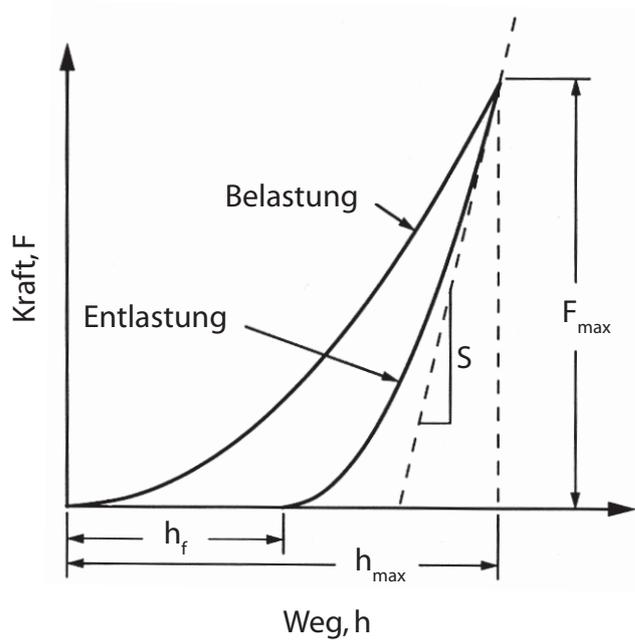


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung eines Kraft-Weg-Diagramms für einen Härteeindruck; F_{max} = Maximalkraft; h_{max} = Maximaleindringtiefe; h_f = Eindringtiefe nach der Entlastung; S = Steifigkeit am Beginn der Entlastung [132]

Nanoindentierung ist die Standardmethode zur Bestimmung der Materialkennwerte die Methode nach Oliver und Pharr [132]. Bei der Bestimmung der Lösungen ist die grundlegende Annahme, dass bei der Entlastung nur elastische Verformungsanteile wirksam werden.

Durch die Beziehung der Maximalkraft F_{max} und der Kontaktfläche A lässt sich die Härte H eines Materials oder einer Schicht bestimmen:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (4.16)$$

Aus der Steigung S , direkt am Beginn der Entlastungskurve (Abbildung 4.14) lässt sich der reduzierte Elastizitätsmodul E_r errechnen. S beschreibt hier die gemessene Steifigkeit dF/dh und A die projizierte Fläche bei elastischem Kontakt.

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

Dabei beschreibt der reduzierte Elastizitätsmodul nicht den E-Modul der Probe direkt, sondern ist eine Überlagerung der E-Moduli von Probe und Indenter, die mit der Gleichung

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}$$

beschrieben werden kann. Dabei bezeichnet E und ν bzw. E_i und ν_i den Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl der Probe bzw. des Indenters. Damit lassen sich aus den Kraft-Weg-Diagrammen Aussagen über Härte und Elastizitätsmodul einzelner, dünner Schichten treffen.

Einzelfaserzugversuche Mit der Ermittlung der Faserzugfestigkeiten nach den definierten Glühtemperaturen und -zeiten wird der Einfluss des Zwischenschichtwerkstoffes auf die Fasern untersucht [62]. Getestet wird, wie bei den Push-out-Versuchen, mit der Universalprüfmaschine Tira Test 2820. Die Fasern mit einer Länge von 60 mm werden an jeder Seite fixiert, wobei die Einspannlänge in den beiden Spannbacken jeweils 10 mm beträgt. Um die Faser vor Beschädigung durch die Einspannung zu schützen, werden die Fasern von beiden Seiten in Papier eingebettet (Abbildung 4.15). Die Lastrate beträgt bei allen Versuchen 0.1 N s^{-1} .

4.3 Fehlerabschätzung

4.3.1 Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie

Bei der Beurteilung der Schichtzusammensetzungen ist zu beachten, dass die Genauigkeit der Konzentrationen von zwei Faktoren abhängt:

1. Messgenauigkeit der Apparatur
2. Fehler bei der Auswertung mit Programm SIMNRA

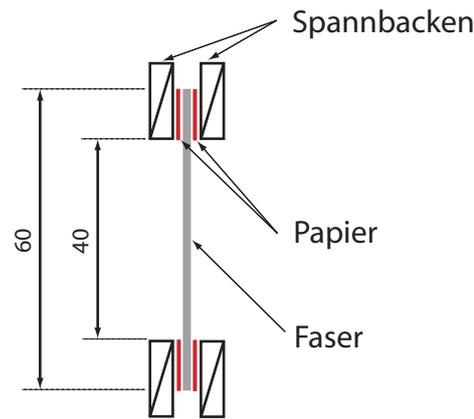


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Einzelfaserzugversuchsteststands

Bei der Simulation des RBS-Spektrums mit dem Programm SIMNRA benötigt man das Produkt aus Raumwinkel und Teilchen. Der Fehler des Raumwinkels ist gering, so dass die Genauigkeit des Produkts im Wesentlichen von der Genauigkeit der Strommessung, die zwischen 5 und 10 % beträgt, abhängt. Die Fehler bei der Auswertung entstehen durch das statistische Rauschen des Messsignals und die damit zusammenhängende Ungenauigkeit beim Kurvenanpassen. Das ist in Abbildung 4.16 für das Wolframsignal einer SiC-Probe exemplarisch dargestellt. Eine geringfügig unterschiedliche Konzentration von minimal (94 at%) zu maximal (98 at %) liegt im Rahmen der Kurvenanpassung. Weiterhin ist zu beachten, dass die Wirkungsquerschnitte mit der Atommasse Z^2 skalieren, d.h. Elemente wie Wolfram und Tantal lassen sich wesentlich besser nachweisen als beispielsweise Kohlenstoff. Dadurch ist der Anpassungsfehler, den der Anwender bei der Simulation macht, für leichte Elemente größer als für schwere. Im Mittel liegt der abgeschätzte Fehler in der Kurvenanpassung bei 5 Prozent.

4.3.2 Push-out- und Einzelfaserzugversuche

Die angegebenen Werte der Push-out bzw. Einzelfaserzugversuche sind immer die arithmetischen Mittelwerte \bar{x} mehrerer Messungen, die unter identischen Bedingungen durchgeführt werden:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.17)$$

Der in den Diagrammen eingezeichnete Fehler des Mittelwertes $s_{\bar{x}}$ errechnet sich aus der Standardabweichung s_x und der Anzahl der Messungen n zu:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (4.18)$$

mit

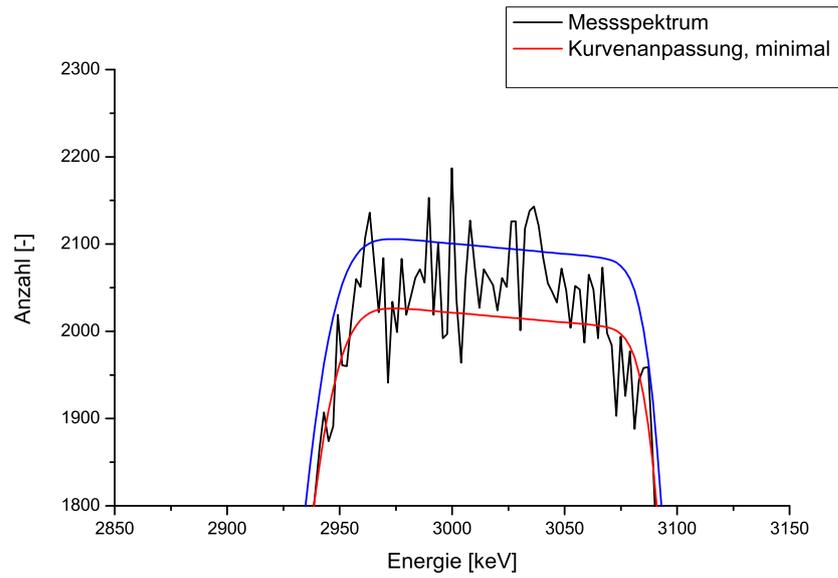


Abbildung 4.16: Verdeutlichung des Fehlers beim Anpassen der Messkurve

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.19)$$

5 Prozess der Grenzflächenoptimierung

In die Ausarbeitung des Experimentablaufs zur Optimierung der Grenzfläche zwischen Kupfer und Siliciumcarbid fließen sowohl die Ergebnisse der Literaturrecherche, als auch die Ergebnisse bereits durchgeführter Versuche ein. Ziel dieses iterativen Prozesses ist die schrittweise Anpassung der Beschichtungsparameter, um die definierten Anforderungen zu erreichen (Kapitel 2). Während der Abscheidung können folgende Parameter verändert werden:

- Schichtelement (Einzelschicht, Mehrschichtsystem, Schichtzusammensetzung)
- Schichtübergang (gradiert, ungradiert - gradiert beschreibt in diesem Zusammenhang, einen dreistufigen Übergang mit sich ändernder Zusammensetzung der Schicht)
- Schichtdicke
- Abscheideparameter (Bias-Spannung, Gasfluss)

Durch den kontinuierlichen Prozess der Schichtherstellung und -charakterisierung können weniger geeignete Elemente ausgeschlossen werden und schlussendlich das vielversprechendste Schichtsystem mit optimierten Abscheideparametern ermittelt werden. Die drei Verfahren, an Hand derer die einzelnen Zwischenschichten bewertet werden, sind die Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (Diffusion), Push-out Versuche an Verbundproben (Adhäsion) und Einzelfaserzugversuche (Faserschädigung).

Zunächst werden die Elemente Wolfram und Chrom untersucht (Abbildung 5.1). Beide Werkstoffe sind Carbidbildner, bilden mit Kupfer keine Legierungen und besitzen zudem eine geringe Löslichkeit in Kupfer, so dass die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers nur geringfügig beeinflusst wird. Entscheidender Unterschied beider Elemente sind die unterschiedlichen Bildungsenthalpien der Carbide. Während die Wolframcarbide WC und W_2C eine geringe Bildungsenthalpie besitzen, ist Chrom ein äußerst starker Carbidbildner (Kapitel 3.2.2).

Zur Untersuchung wird jeweils eine 200-250 nm und 400-450 nm dünne Schicht Wolfram bzw. Chrom abgeschieden, gefolgt von einer 200-300 nm dicken Kupferschicht. Als Variation werden zusätzlich Proben mit gradierten Übergängen zwischen den einzelnen Schichten hergestellt. Ziel dieser Beschichtung ist es, den Einfluss eines gradierten Übergangs gegenüber einem abrupten Übergang auf die Adhäsion zu untersuchen. Gradierte Wolfram/Kupfer Werkstoffe zeigen in makroskopischen Dimensionen sehr gute Eigenschaften [137, 138], so dass die Anwendung im Nanometermaßstab nahe liegt. Im Fall der Chromschicht ist die Anbindung der Faser

an die Matrix sehr stark. Alle Push-out-Versuche für diese Zwischenschicht mussten abgebrochen werden, um den Versuchsaufbau nicht zu zerstören. Aus diesem Grund sind die Versuche mit Chrom auf den gradierten Übergang beschränkt worden.

Der gradierte Übergang besteht aus jeweils drei Stufen mit einer Gesamtdicke von etwa 210 nm. Das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Elemente ändert sich dabei von 75% zu 25% auf 50% zu 50% und schließlich zu 25% zu 75% (Abbildung 5.2). Für den Fall einer gradierten Wolframschicht ist dies in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. Angegeben ist neben der Schichtdicke in Nanometern auch die jeweilige Zusammensetzung der Schicht, sowie der Verlauf der Wolframkonzentration.

Nach der Auswertung der Ergebnisse der Push-out Versuche, Einzelfaserzugversuche und RBS-Messungen für die Wolfram- und Chromschichten zeigt sich (Kapitel 6.2 und 6.3), dass eine gradierte Übergangsschicht (≈ 210 nm) in Verbindung mit der dünneren (≈ 200 nm) Metallschicht bessere Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund werden für die Metalle Titan und Tantal ebenfalls jeweils eine 200 nm Schicht mit gradiertem Übergangsschicht abgeschieden (Abbildung 5.1). Im Fall der reaktiv abgeschiedenen Tantal-Wolframnitridschicht (Ta-W-N) und dem Mehrschichtsystem Titan-Tantalcarbid (Ti-Ta-C) musste aus Prozessgründen auf eine Übergangsschicht verzichtet werden. In der verwendeten Beschichtungsanlage Denton Discovery 18 (Kapitel 4.1.2) können maximal drei Kathoden installiert werden.

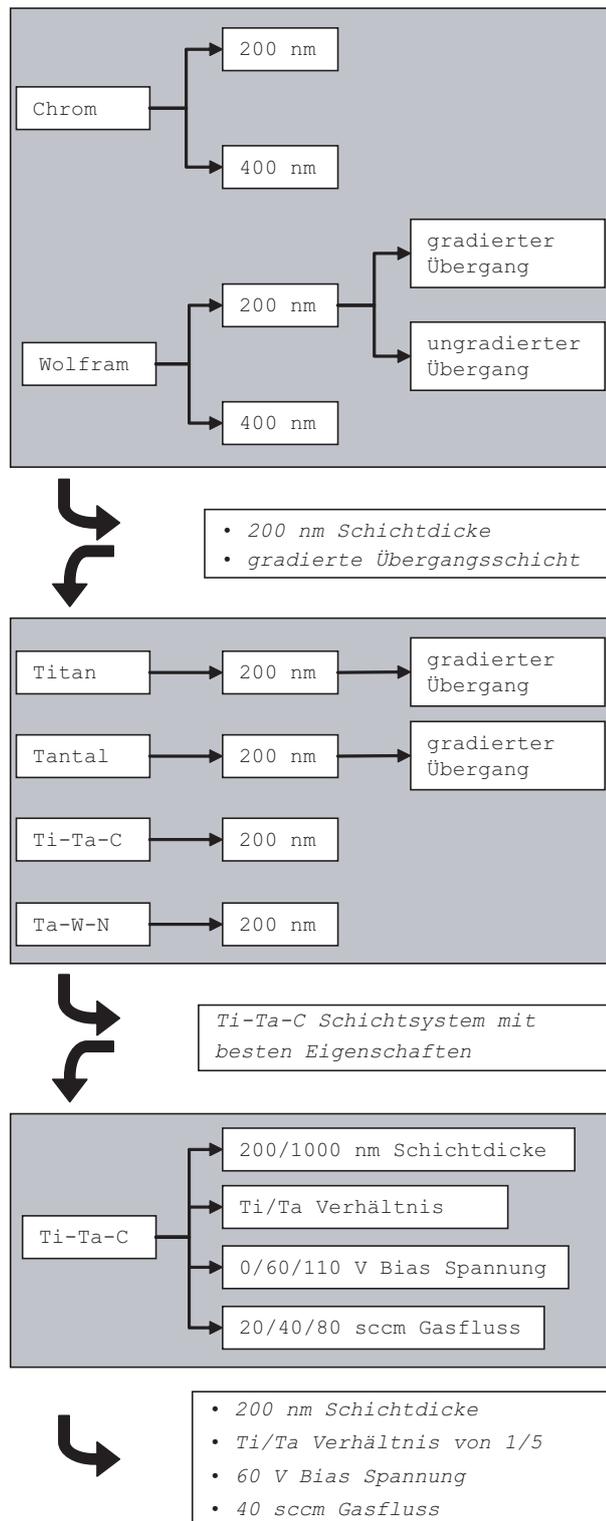


Abbildung 5.1: Überblick über die einzelnen Schritte des Prozesses zur Optimierung der Grenzfläche zwischen Siliciumcarbid und Kupfer

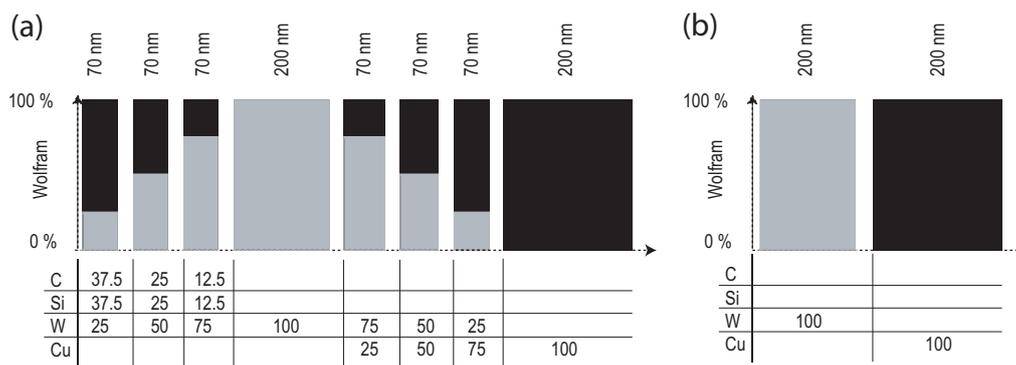


Abbildung 5.2: Schematischer Vergleich einer Probe (a) mit und (b) ohne Übergangsschicht für den Fall einer Wolframzwichenschicht. Zusätzlich sind die jeweiligen Dicken in Nanometern, die Schichtzusammensetzungen sowie die Wolframkonzentration angegeben

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Kupferschicht

Das Schichtsystem Siliciumcarbid und Kupfer stellt den einfachsten Fall dar und dient als Referenzsystem bei der Optimierung der Grenzflächeneigenschaften. Auf die Fasern wie auf die planaren Substrate wird mit der Magnetron-Sputteranlage eine 200 - 300 nm dünne Kupferschicht aufgebracht. Dabei wird an die Kupferkathode (Reinheit 99,9 wt%) eine Wechselspannung mit einer Leistung von 300 W (Leistungsdichte $7,2 \text{ W cm}^{-2}$) angelegt. Der Druck in der Reaktionskammer vor der Abscheidung liegt bei $3,0 \cdot 10^{-7}$ mbar und während der Abscheidung, bei einem Argon-Gasfluss von 20 sccm, bei $3,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Das Wachstum der Kupferschicht auf den Fasern ist kolumnar, wobei die Struktur der Schicht deutlich größer ist, als die Struktur der Faser selbst (Abbildung 6.1). Auf den polierten planaren SiC-Substraten ist das markante, "blumenkohlartige" Aufwachsen nicht zu erkennen. Das Schichtwachstum ist damit stark von der Oberfläche des Substratmaterials abhängig. Texturuntersuchungen an den abgeschiedenen Schichten zeigen eine sehr ausgeprägte Textur. In Abbildung 6.2 ist die Texturmessung der (111)-Ebene dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass nur für den kleinen Winkelbereich von etwa -10° bis 10° die Bragg-Bedingung erfüllt ist und Intensität detektiert werden kann. Diese für die (111)-Ebene dargestellte starke Ausrichtung lässt sich auch für entsprechende andere Ebenen messen.

Zwischen Siliciumcarbid und Kupfer findet bis zu einer Temperatur von 920 K keine oder nur eine geringe Diffusion statt. Das zeigen RBS-Messungen an planaren Proben (Abbildung 6.3). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Sundberg [57] und Wang [90]. Die in Abbildung 6.3(b) dargestellte Vergrößerung der Siliciumkante zeigt erst nach einer Wärmebehandlung von 1120 K Zählereignisse bei höheren Energien - gleichbedeutend mit Diffusion von Silicium in die Kupferschicht hinein. Durch die angedeutete Kante bei der Oberflächenenergie von Silicium wird deutlich, dass Silicium bereits bis an die Oberfläche der Probe diffundiert ist. Gleiches gilt für den Kohlenstoff. Bei der Simulation der RBS-Messungen mit SIMNRA 6.03 [117] erhält man einen Anteil von 14 at% Silicium und 15 at% Kohlenstoff in der Kupferschicht. Das Silicium ist komplett in dem Kupfer gelöst, während der Kohlenstoff, da er nur in geringsten Mengen in Kupfer gelöst wird [139], an den Korngrenzen zu sitzen scheint.

Aus diesem Ergebnis lässt sich erkennen, dass es in dem für die Herstellung des Verbundwerkstoffes interessanten Temperaturbereich von 290 bis 920 K zu keiner chemischen Bindung zwischen Faser und Matrix kommt. Einerseits ist die Verbindung zwischen Siliciumcarbid und Kupfer damit thermisch stabil, andererseits basiert die Adhäsion zwischen Faser und Matrix

6 Experimentelle Ergebnisse

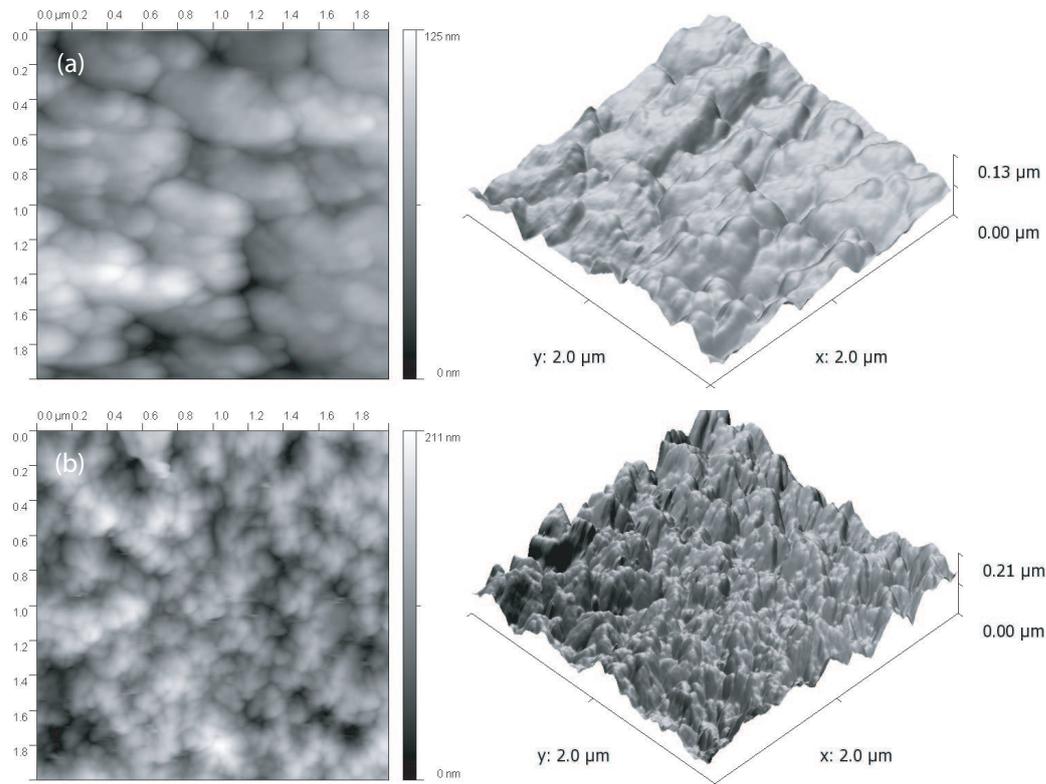


Abbildung 6.1: (a) Oberflächenstruktur der Kupferschicht abgeschieden auf einer SCS-0 Faser; (b) Oberflächenstruktur einer unbeschichteten SCS-0 Faser

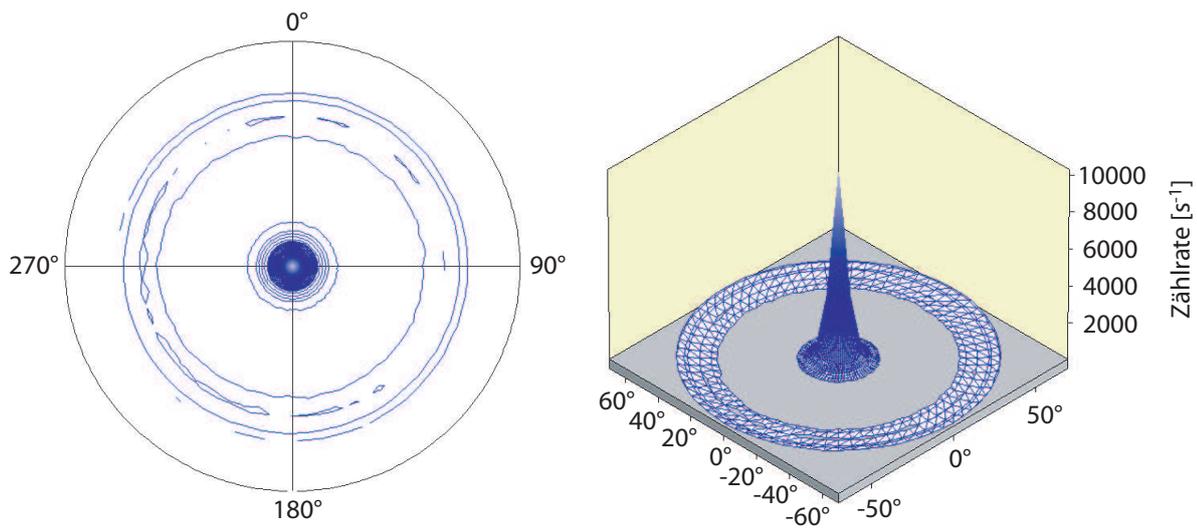


Abbildung 6.2: Texturmessungen der (111)-Ebene an planaren Proben mit einer 200 nm dünnen Kupferschicht

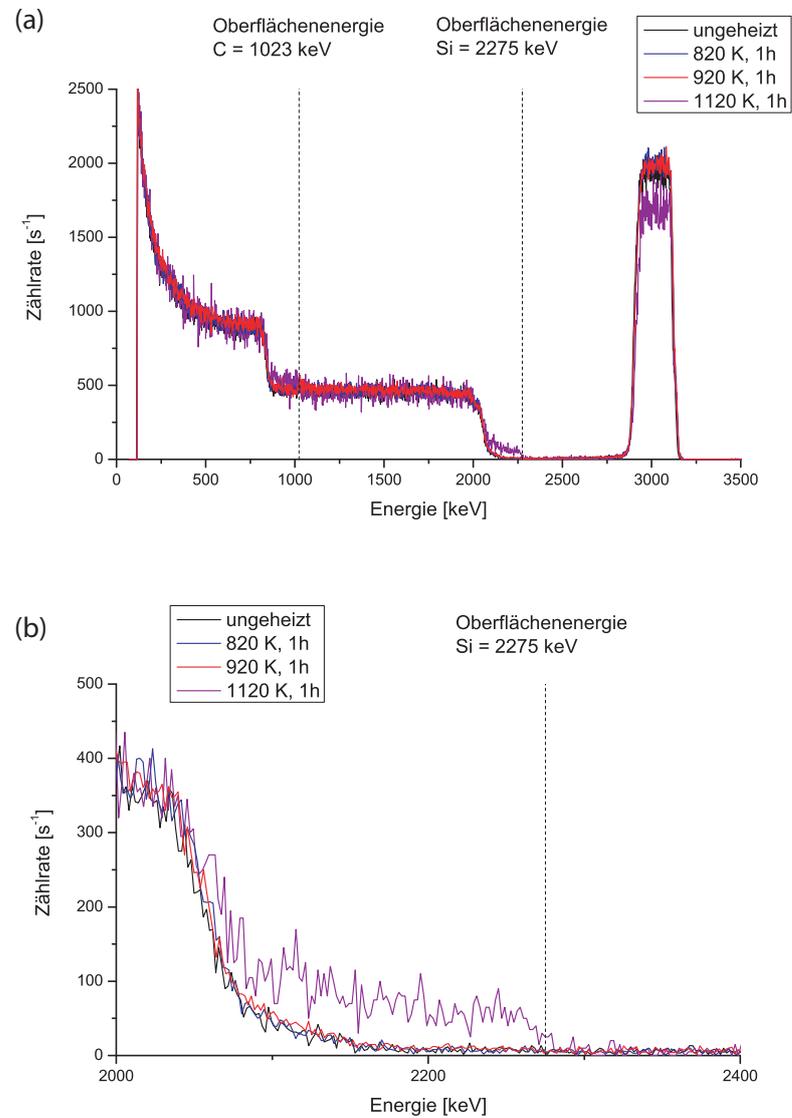


Abbildung 6.3: RBS-Spektren einer ungeheizten sowie geheizten SiC/Cu-Probe; (a) deutlich ist eine Diffusion von Silicium und Kohlenstoff bei 1120 K zu erkennen; (b) in der Vergrößerung der Siliciumkante erkennt man, dass Silicium bereits bis an die Oberfläche diffundiert ist; Messbedingungen: 4 MeV, ⁴He, Detektorwinkel 165°

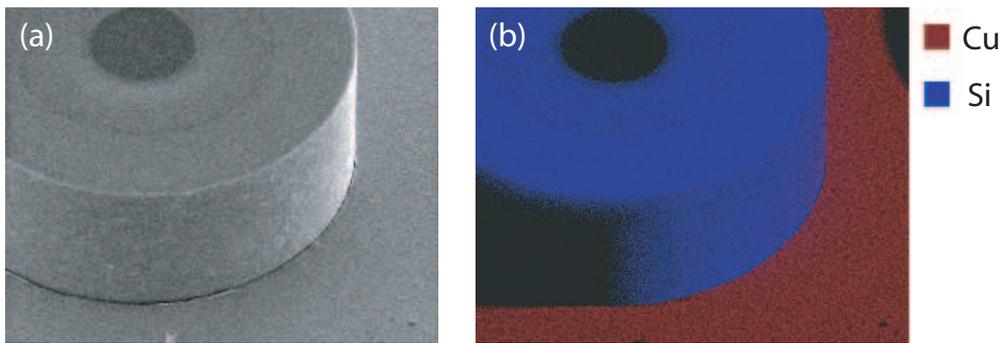


Abbildung 6.4: (a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer herausgedrückten Faser sowie einer (b) EDX-Analyse an gleicher Stelle

damit auf rein mechanischer Verzahnung und ist daher relativ schwach im Gegensatz zu einer chemischen Bindung. Letztere bestätigen Push-out-Versuche an SiC/Cu-Verbundproben.

Die Kraft zum Herausdrücken der einzelnen Fasern aus dem Verbund ist sehr niedrig (< 10 N). Deutlich wird das sowohl an den Kraft-Weg-Diagrammen der Push-out-Versuche, als auch an Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Proben nach dem Experiment. Die Lastkurven zeigen ein langsames Herausschieben der Faser ohne sichtbares Versagen der Grenzschicht. Die Kraft steigt langsam an, bis die Faser über die komplette Länge abgelöst ist und fällt dann kontinuierlich, proportional zur abnehmenden Reibungskraft, wieder ab (Abbildung 6.5(a)). Die Elektronenmikroskopaufnahmen der Faser/Matrix-Grenzfläche zeigen eine völlig intakte Matrix, ohne jegliche Anzeichen von plastischer Verformung (Abbildung 6.4(a)). Eine an der Oberfläche der herausgedrückten Faser durchgeführte energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) zeigt zudem keine Kupferreste an der Faser (Abbildung 6.4(b)), so dass die Annahme einer rein reibungsbehafteten Anbindung bestätigt ist.

Die Grenzflächeneigenschaften der SiC/Cu-Verbundproben lassen sich mit dem Shear-lag Modell von Shetty (Kapitel 4.2.3) bestimmen. Insgesamt werden fünf Proben mit Dicken von $600 \mu\text{m}$ bis $1440 \mu\text{m}$ für die Versuche verwendet. Pro Probe werden 15 bis 20 Fasern aus dem Verbund herausgedrückt. Nach dem Modell erhält man aus Gleichung 4.15 für σ_0 den Wert 19 MPa und für die Reibungszahl μ den Wert $0,8$. Damit errechnet sich der Grenzflächenreibungswiderstand τ_f zu 15 MPa . In Abbildung 6.5(b) sind die Push-out-Ergebnisse der fünf SiC/Cu-Proben sowie die angepasste Kurve nach Shetty [128] grafisch aufbereitet.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an der ungeheizten wie an den geheizten Proben zeigen keine neuen Peaks, die auf eine neu gebildete Phase hindeuten würden. Dieses Ergebnis bestätigt das Fehlen einer chemischen Bindung zwischen Faser und Matrix. Auch die bei 1120 K gegläute Probe zeigt keine neuen Peaks im Gegensatz zu der RBS-Analyse, die hier deutliche Diffusion zeigt. Grund hierfür könnte die Kristallitgröße der gebildeten Kupfersilicide sein, die für einen Nachweis mit der Röntgendiffraktometrie zu klein sein könnten. Alle Experimente zeigen sehr eindeutig, dass in dem interessanten Temperaturbereich zwischen Kupfer und Siliciumcarbid keine oder nur eine sehr geringe Reaktion stattfindet. Ein weiteres Indiz dafür ist

die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern, die nach den unterschiedlichen Glühtemperaturen konstant bei 2200 MPa liegt. Durch die Kupferschicht kommt es zu keiner Schädigung der SCS-0 Faser, die die mechanischen Eigenschaften der Faser reduzieren würde. Die um etwa 100 MPa erhöhte Zugfestigkeit gegenüber der unbeschichteten Faser lässt sich durch das "Stabilisieren" einzelner Oberflächendefekte der Faser erklären. Die z.T. sehr kleinen Körner der Faser (Abbildung 6.1(b)) bilden eine Vielzahl möglicher Kerben bei Zugbeanspruchung. Das Aufwachsen der Kupferschicht überdeckt diese Defekte, so dass sie nicht mehr direkt an der Oberfläche liegen und die Kerbwirkung abgemildert ist.

6.2 Wolframschicht

Um das Adhäsionsverhalten der Wolframzwischen-schicht zu untersuchen, werden zunächst Proben mit Übergangsschicht und ohne Übergangsschicht hergestellt. Im Fall des ungradierten Übergangs (6.6(a)), wird die 200 nm dünne Wolframschicht von einer Wolframkathode (Reinheit 99,95 wt%) mit einer Leistung von 300 W (Leistungsdichte $7,2 \text{ W cm}^{-2}$) abgeschieden. Während von der Wolframkathode mittels Gleichspannung zerstäubt wird, ist an die Kupferkathode (Reinheit 99,9 wt%) eine Wechselspannung mit ebenfalls 300 W Leistung (Leistungsdichte $7,2 \text{ W cm}^{-2}$) angelegt. Die Abscheiderate für Wolfram liegt im Bereich von 22 nm min^{-1} , die für Kupfer im Bereich von 34 nm min^{-1} .

Im Fall des gradierten Übergangs (6.6(b)) wird die Beschichtung in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird von einer Siliciumcarbid- und einer Wolframkathode die dreistufige Mischschicht SiC/W gesputtert und anschließend die Mischschicht W/Cu. Die stufenweise Änderung der Elementkonzentrationen wird über die an die Kathoden angelegte Leistung erzielt. Der Druck in der Reaktionskammer während der Abscheidung liegt in beiden Fällen, ungradiert und gradiert, im Bereich von $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Abbildung 6.6 zeigt schematisch die Tiefenprofile nach der Abscheidung, die mit Rutherford-Rückstreu-spektroskopie ermittelt worden sind. Man erkennt deutlich den dreistufigen Übergang von Siliciumcarbid zu Wolfram und von Wolfram zu Kupfer (b). Zusätzlich sind die Elementkonzentrationen der einzelnen Schichten angegeben.

6.2.1 Ungradiertes Übergang, 200 nm Zwischenschicht

Um die Diffusionsprozesse bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes zu simulieren, werden die Proben jeweils eine Stunde bei 820 K bzw. 920 K geglüht. Längere thermische Belastungen von insgesamt 16 bzw. 480 Stunden bei 820 K dienen dazu die thermische Stabilität des auf-gebrachten Schichtsystems und die Diffusionsprozesse zu untersuchen (Kapitel 2). Im Fall der ungradierten Schicht zeigen die Wärmebehandlungen in den ersten drei Fällen keine detektierbare Diffusion, wie Abbildung 6.8 verdeutlicht. Man erkennt, dass sowohl die Siliciumkante (a), als auch die Kupfer- sowie Wolframkante (b) keine Verschiebungen zu höheren bzw. niedrigeren Energien aufweisen. Ganz anders das Ergebnis nach dem Langzeitversuch von 480 Stunden bei 920/820 K. Hier ist Wolfram an der Oberfläche der Probe zu finden, allerdings liegt die Ursa-

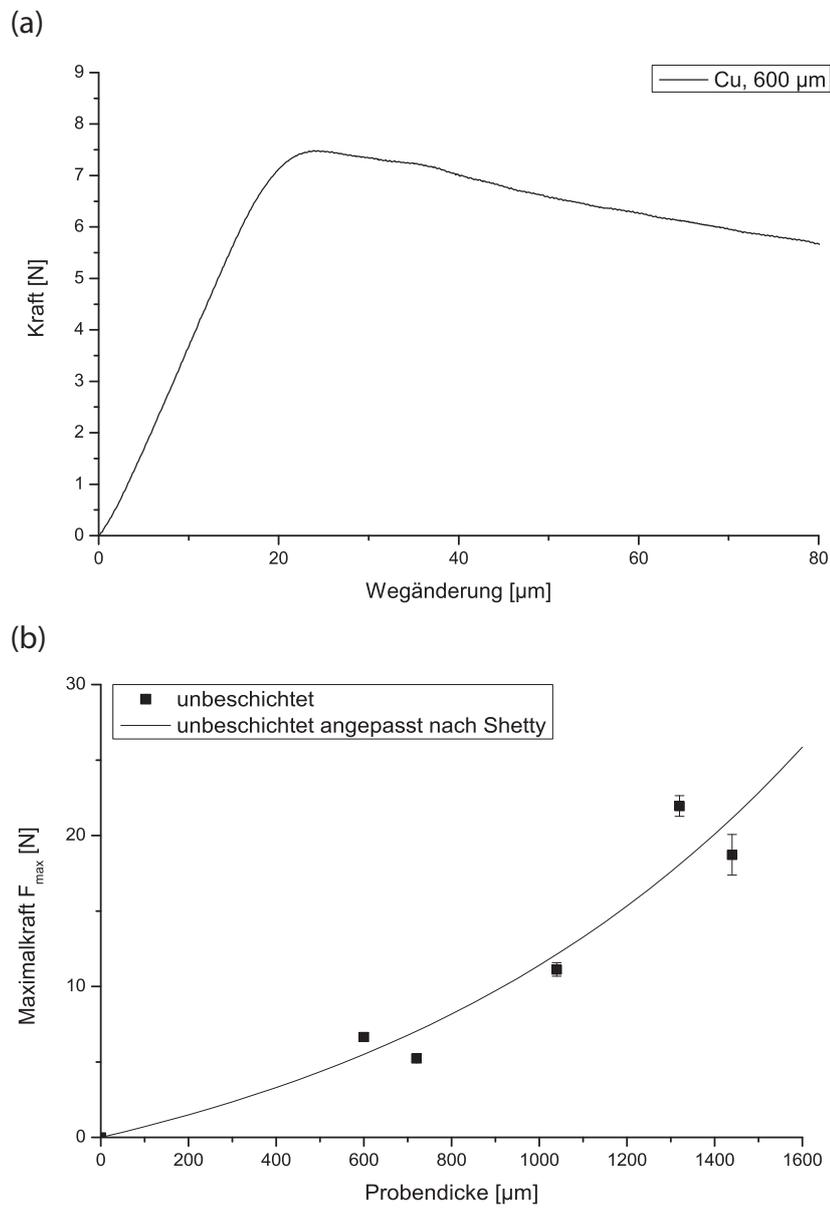


Abbildung 6.5: (a) Kraft-Weg-Diagramm eines charakteristischen Push-out-Versuchs einer SiC/Cu-Probe; (b) Zusammenfassung der Push-out-Ergebnisse für Probedicken von 600 μm bis 1440 μm ; die angepasste Kurve ist nach dem Shear-lag Modell von Shetty berechnet

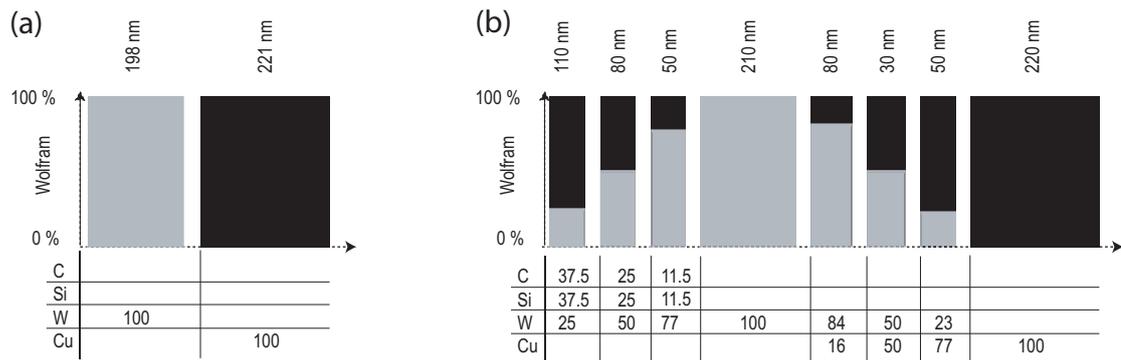


Abbildung 6.6: Schematischer Aufbau der (a) ungradierten und der (b) gradierten Wolframschicht direkt nach der Abscheidung

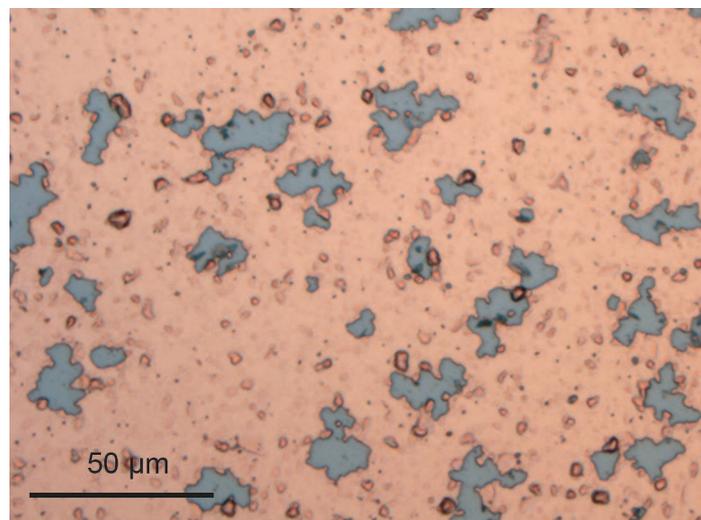


Abbildung 6.7: Optische Aufnahme der abgeplatzten Kupferschicht nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 920/820 K

che für diese Beobachtung nicht in Wolframdiffusion, sondern im Abplatzen der Kupferschicht, deutlich sichtbar unter dem optischen Mikroskop, und dem Offenlegen der darunterliegenden Wolframschicht (Abbildung 6.7). Diese Beobachtung spricht für eine sehr schwache Verbindung zwischen Wolfram und Kupfer. Diese Ergebnisse werden durch Röntgenbeugungsmessungen bestätigt, die keine neuen Phasen nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen zeigen.

Push-out-Versuche an ungradierten W/Cu-Fasern zeigen in der Mehrzahl sehr niedrige Maximalkräfte. Auffällig ist hierbei, dass ein Großteil der Fasern durch den Herstellungsprozess (\rightarrow unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten) und/oder Präparationsprozess (\rightarrow mechanische Bearbeitung der Push-out-Proben) bereits vorgeschädigt ist und somit die Adhäsion der Fasern z.T. schlechter ist als ohne Zwischenschicht. In Abbildung 6.9 sind die Maximalkräfte für *Fall I* und *Fall II* mit der Häufigkeit des Auftretens in Prozent versehen. Lediglich bei der Probe mit einer Dicke von 910 μm sind weniger Fasern vorgeschädigt und die Maximalkraft zum Herausdrücken der Fasern liegt bei etwa $45,5 \pm 4,6$ N.

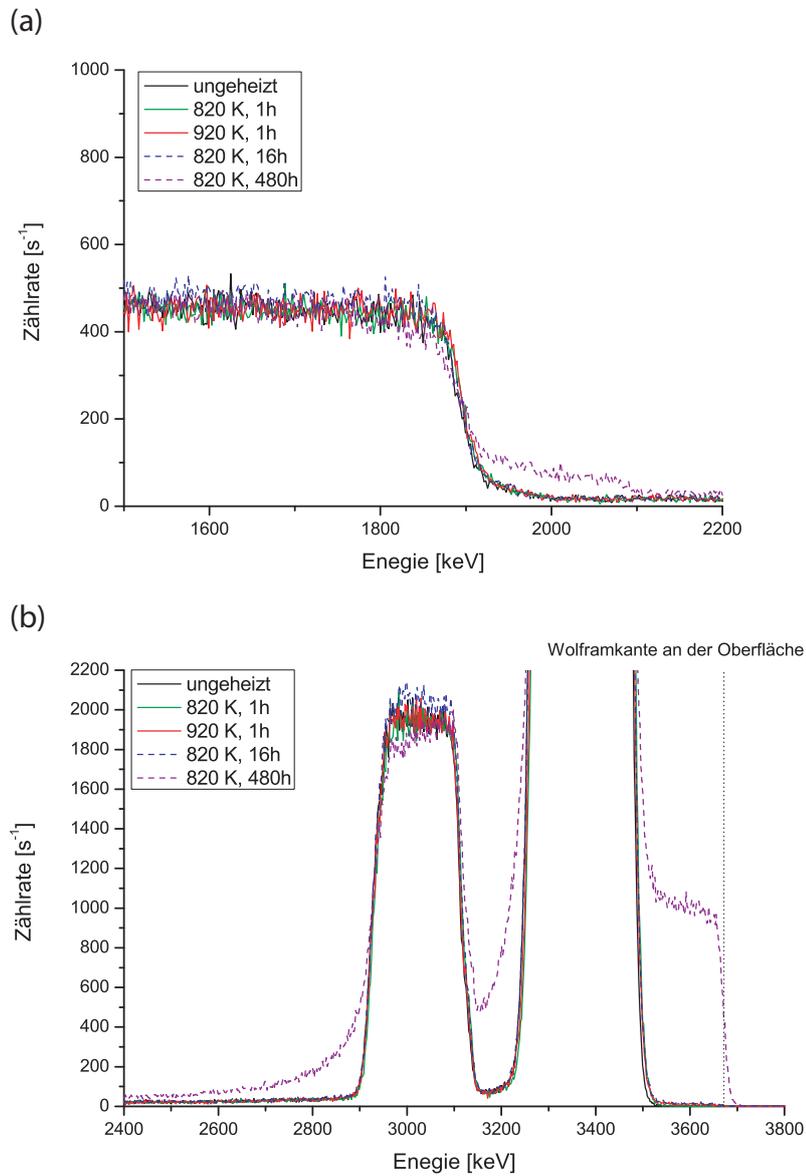


Abbildung 6.8: In dem hochenergetischen Ausschnitt des RBS-Spektrums der SiC/W/Cu-Probe ist sehr deutlich das Wolframsignal nach einer Glühdauer von 480 Stunden an der Oberfläche der Probe zu erkennen (markiert durch die gestrichelte Linie), dies wird durch das Abplatzen der Kupferschicht verursacht; für die 820 K, 920 K und die Glühdauer von 16 Stunden zeigt sich weder (a) Silicium- noch (b) Kupfer- oder Wolframdiffusion (b); Messbedingungen: 4 MeV, ⁴He, Detektorwinkel 165°

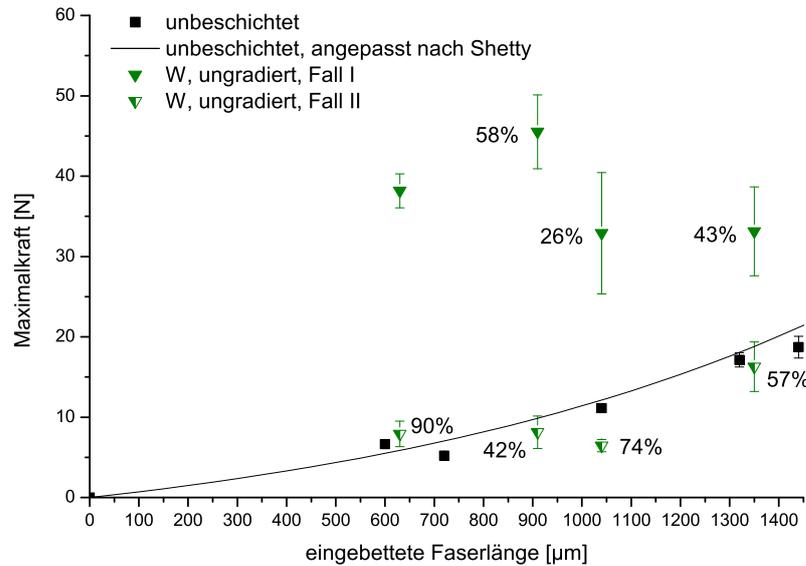


Abbildung 6.9: Push-out-Ergebnisse der ungradierten Wolframzwichenschicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern; in Prozent sind das jeweilige Auftreten von *Fall I* bzw. *Fall II* angegeben

Einzelfaserzugversuche zeigen eine Abnahme der Zugfestigkeit gegenüber einer unbeschichteten Faser um ungefähr 20%. Im ungeheizten Zustand besitzen die Fasern eine maximale Zugfestigkeit von knapp 1650 MPa. Damit zeigt sich bereits eine Beeinträchtigung der Fasereigenschaften direkt nach dem Beschichtungsprozess. In der Literatur wird von z.T. sehr hohen intrinsischen Spannungen aufwachsender Schichten berichtet [140–143]. Der Ursprung dieser Spannungen liegt in der Mikrostruktur der Schicht, z.B. der Korngröße oder stark texturiertes Wachstum [141], wie es für die Kupferschicht beobachtet werden kann. Untersuchungen an dünnen gradierten W/Cu-Schichten zeigen eine stark unterschiedliche Korngröße der Schichten [144]. Diese Spannungen könnten für die reduzierte Zugfestigkeit der Fasern verantwortlich sein. Röntgenbeugungsmessungen an den planaren Proben zeigen zudem eine deutliche Verschiebung der Wolframpeaks, welche die Hypothese einer verspannten Wolframschicht unterstützt. Eine Wolframcarbiddbildung an der Oberfläche der Faser und damit eine Schädigung der Faser kann hingegen wegen der niedrigen Abscheidetemperatur von maximal 320 K und der niedrigen Bildungsenthalpien von Wolframsubcarbid W_2C ($\Delta G_f = -21,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Wolframcarbid WC ($\Delta G_f = -38,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) nahezu ausgeschlossen werden. Bestätigt wird dies auch durch Versuche an geglühten Fasern (620 K und 920 K für jeweils eine Stunde), bei denen keine weitere Schädigung der Fasern beobachtet werden kann, was Abbildung 6.10 verdeutlicht. Die Glühtemperaturen sind einerseits für einen Spannungsabbau und andererseits für eine Carbiddbildung an der Grenzfläche zu niedrig, so dass die Zugfestigkeit der Fasern konstant bleiben sollte, was sich durch die Zugversuche nachweisen lässt. Die maximale Zugfe-

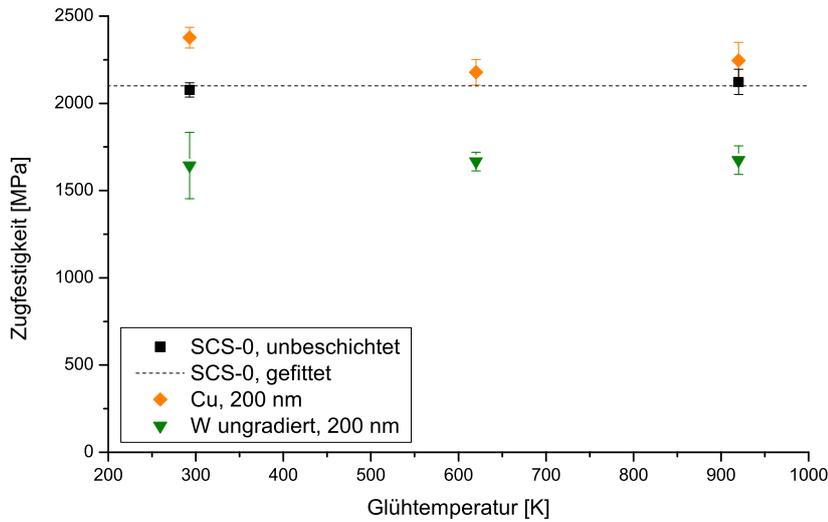


Abbildung 6.10: Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glühtemperaturen von un- behandelten SCS-0 Fasern und mit Kupfer sowie Wolfram/Kupfer beschich- teten Fasern; Glühdauer: 1 h

stigkeit der ungeheizten und der geheizten Fasern bleibt damit im Rahmen der Fehler konstant bei 1650 MPa.

6.2.2 Gradiertes Übergang, 200 nm und 400 nm Zwischenschicht

Hinsichtlich Diffusionsverhalten und Phasenbildung gibt es keine Unterschiede zwischen der gradierten 200 und 400 nm Wolframschicht. Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen im Rahmen der Sensitivität keine neuen Phasenbildung nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Die beobachtete W_2C Bildung nach einer Glühtemperatur von 1120 K [145] findet in dem Temperaturbereich bis 920 K noch nicht statt. Auch weitere mögliche Phasen wie WSi_2 oder Kupfersilicide sind nicht zu detektieren. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für den ungradierten Übergang zeigen Einzelfaserzugversuche an den mit 200 und 400 nm Wolfram beschichteten Fasern im ungeheizten Zustand eine nahezu identische Zugfestigkeit mit den unbeschichteten Fasern. Durch den gradierten Übergang sind die Auswirkungen der intrinsischen Spannungen der Wolframschicht auf die Siliciumcarbidfaser reduziert, so dass es zu keinem Verlust an Zugfestigkeit kommt. Durch die erhöhten Mobilitäten der Elemente in der amorphen Mischschicht Si-C-W kommt es durch die Wärmebehandlungen allerdings zu Carbid- und Silicidbildung an der Faseroberfläche. Die Faserzugfestigkeit fällt nach der Wärmebehandlung auf etwa 1500 MPa ab (Abbildung 6.11). Die Versuchsergebnisse zeigen zudem, dass diese Abnahme unabhängig von der Schichtdicke ist.

Push-out-Versuche zeigen minimale Unterschiede zwischen den beiden Schichtdicken. Während im Fall der 400 nm Schicht alle Fasern vorgeschädigt sind, zeigen einige Fasern mit einer

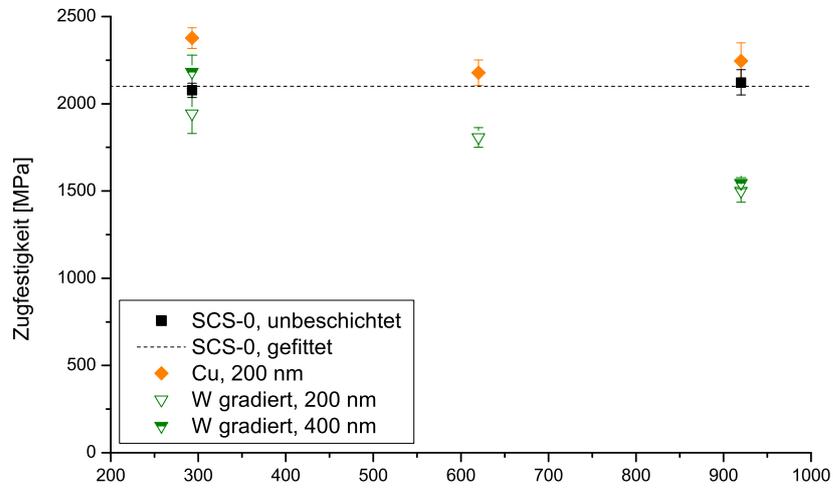


Abbildung 6.11: Vergleich der Zugfestigkeiten der mit 200 und 400 nm Wolfram beschichteten Fasern mit den Zugfestigkeiten der unbeschichteten und der kupferbeschichteten Fasern; Glühdauer: 1 h

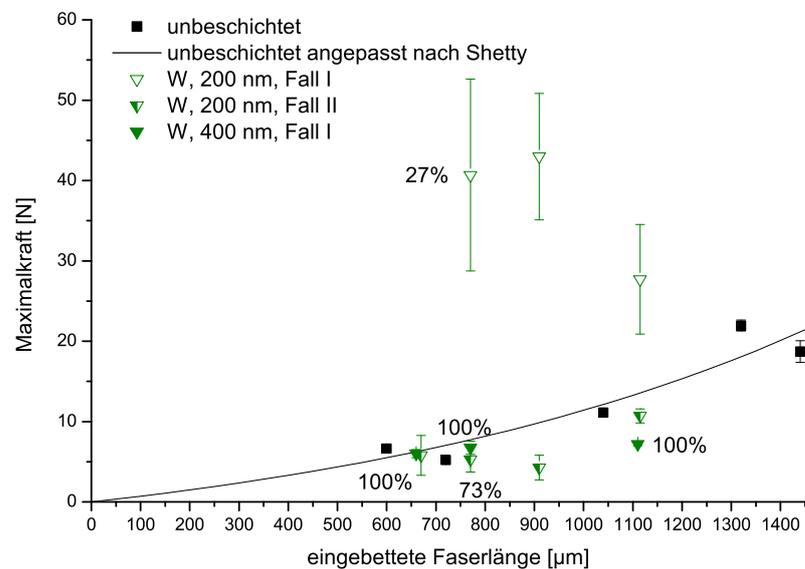


Abbildung 6.12: Vergleich der Push-out-Maximalkräfte zwischen der 200 und 400 nm Wolframschicht; in Prozent sind das jeweilige Auftreten von *Fall I* bzw. *Fall II* angegeben

6 Experimentelle Ergebnisse

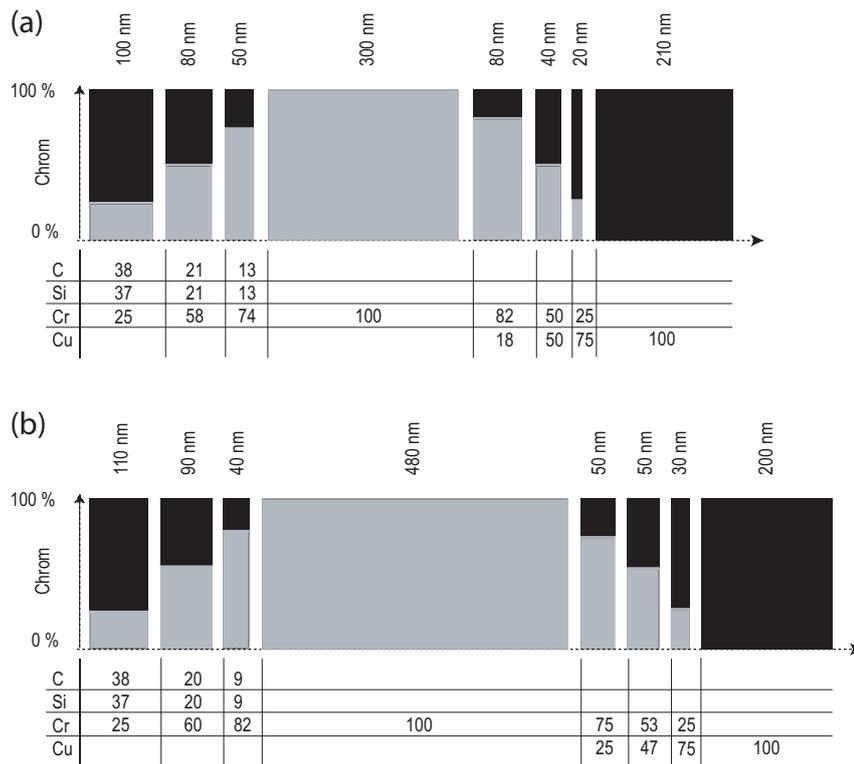


Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau der gradierten Chromschichten mit 300 und 480 nm Dicke

200 nm Wolframschicht eine gute Adhäsion. Die Maximalkräfte der vorgeschädigten Fasern liegen auf dem gleichen, niedrigen Niveau der unbeschichteten Fasern, z.T. auch noch darunter.

6.3 Chromschicht

Für die Abscheidung der Schichten wird an die Chromkathode eine Gleichspannung angelegt, an die Siliciumcarbid- bzw. Kupferkathode wird eine Wechselfspannung angelegt. Wie Wolfram wird auch die Chromschicht in zwei unterschiedliche Dicken abgeschieden. Abbildung 6.13 zeigt schematisch den Aufbau der beiden Schichtsysteme für 300 nm und 484 nm Schichtdicke.

6.3.1 Gradiertes Übergang, 300 nm Zwischenschicht

In der Vergrößerung der Kohlenstoffkante der RBS-Spektren (Energie von 400 bis 800 keV) erkennt man sehr deutlich die Diffusion des Kohlenstoffs nach den Wärmebehandlungen von 820, 920 K für 1 Stunde sowie bei 820 K für 480 Stunden. Nach der Wärmebehandlung bei 820 K hat sich die Kohlenstoffkonzentration nahe dem Substrat verringert, während der Kohlenstoff in die Chromschicht hineindiffundiert ist (Abbildung 6.14 (a)). Dadurch ändert sich die Schichtzusammensetzung signifikant. Die Diffusion verstärkt sich noch durch die höhere Glüh-temperatur von 920 K. Die ursprünglich $2500 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 (≈ 300 nm) dicke

100 %ige Chromzwischen-schicht ist nach dem Glüh-schritt nur noch knapp $1000 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 (≈ 120 nm) dünn. In einen, knapp 180 nm dünnen Übergangsbereich der Schicht, ist Kohlenstoff mit bis zu 21 at% hineindiffundiert.

Bei einem Blick auf das RBS-Spektrum der 480 Stunden lang geheizten Probe erkennt man, dass sich dieses Diffusionsverhalten weiter fortsetzt. Einerseits zeigt die Kohlenstoffkonzentration direkt am Siliciumcarbidsubstrat eine starke Abnahme, andererseits zeigt das Spektrum eine kontinuierliche Kohlenstoffanreicherung der Probe hin zur Probenoberfläche. Auch nach einer Glühzeit von einer Stunde bei 920 K kann nur eine geringe Siliciumdiffusion beobachtet werden. Das Siliciumsignal ist nach den Glüh-schritten nahezu unverändert zwischen 1550 und 1800 keV auf dem Niveau der ungeheizten Probe. Erst nach einer Haltezeit von 480 Stunden zeigt sich massive Diffusion (Abbildung 6.14 (b)). Die Durchmischung der Elemente in dem Schichtsystem SiC-Cr-Cu nach der Wärmebehandlung von 480 Stunden ist sehr stark, so dass das gemessene RBS-Spektrum durch die Überlagerungen der einzelnen Elemente nicht mehr eindeutig ausgewertet werden kann. Damit kann kein Tiefenprofil dieser Probe erstellt werden.

Weniger stark ist die Diffusion an der Grenzschicht zwischen Chrom und Kupfer. Nach dem Heizen auf 820 K ist ein geringer Anteil Chrom durch die Kupferschicht hindurch diffundiert und hat mit dem Restgas-Sauerstoff eine etwa 10 nm dünne Chromoxidschicht gebildet. Deutlich wird dies an einem schmalen Peak im RBS-Spektrum bei der Oberflächenenergie von Chrom. Weiterhin beginnt Chrom geringfügig in die grenznahe Übergangsschicht zu diffundieren. Anzeichen dafür ist die erhöhte Chromkonzentration in den ersten Schichten des gradierten Übergangs.

Das Diffusionsverhalten der einzelnen Elemente an den planaren Substraten wird von STEM-Aufnahmen bestätigt, die an der TU Warschau an Verbundproben gemacht worden sind. Ein Linescan senkrecht zur Chromzwischen-schicht zeigt eine Chromdiffusion in die Faser hinein, sowie eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration an der ehemaligen Grenzfläche zwischen Siliciumcarbidgefaser und Chromschicht (Abbildung 6.15). Dies ist, wie auch die RBS- und XRD-Ergebnisse zeigen, auf eine verstärkte Chromcarbidgebildung in diesem Bereich zurückzuführen. Auf Grund der sehr feinen Struktur der Körner in der Zwischen-schicht ist eine Phasenanalyse mit den bisherigen Proben nicht möglich. Die geringe Wechselwirkung von Chrom und Kupfer wird durch diese Aufnahmen bestätigt, da der Übergang zwischen den beiden Elementen nahezu abrupt ist.

HREM-Aufnahmen der Grenzschicht zeigen eine geringe Porosität in der Übergangsschicht von Chrom zu Kupfer (Abbildung 6.16(a)). Zudem scheint die Mikrostruktur der Chromschicht über die Breite nicht gleichmäßig zu sein. Von der Faserseite aus gesehen zeigen sich sehr feine, längliche Körner (roter Pfeil 1 in Abbildung 6.16(b)) während von der Kupferseite aus eher runde, feine Körner (roter Pfeil 2 in Abbildung 6.16(b)) zu finden sind. Sehr deutlich sind zudem die kolumnaren Körner der Siliciumcarbidgefaser zu erkennen.

Bei der Untersuchung der planaren Proben mit Röntgenbeugung zeigt sich, dass sich nur die Chromoxide Cr_2O_3 bzw. Cr_3O und das Chromcarbidge Cr_{23}C_6 eindeutig als neue Phasen nach den Wärmebehandlungen gebildet haben. Vor allem bei der 480 Stunden geheizten Probe ist

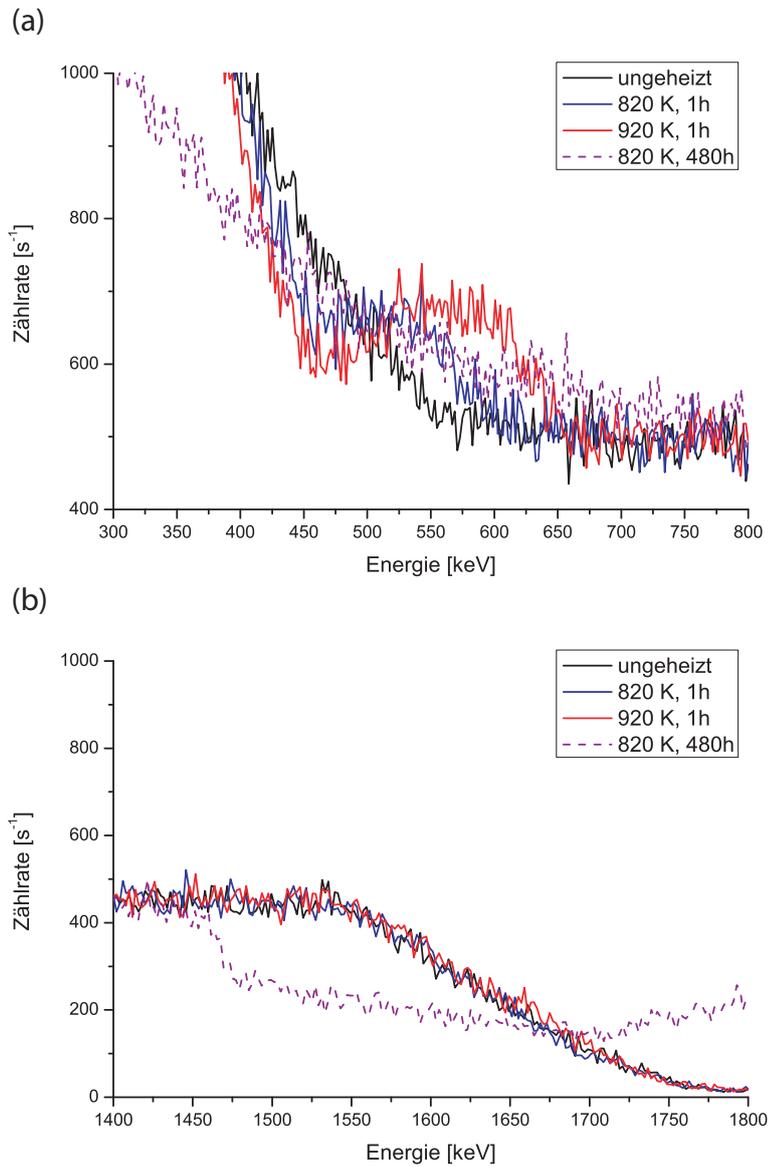


Abbildung 6.14: Vergleich der (a) Kohlenstoffkante bzw. (b) Siliciumkante der SiC-Cr-Cu-Probe nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen

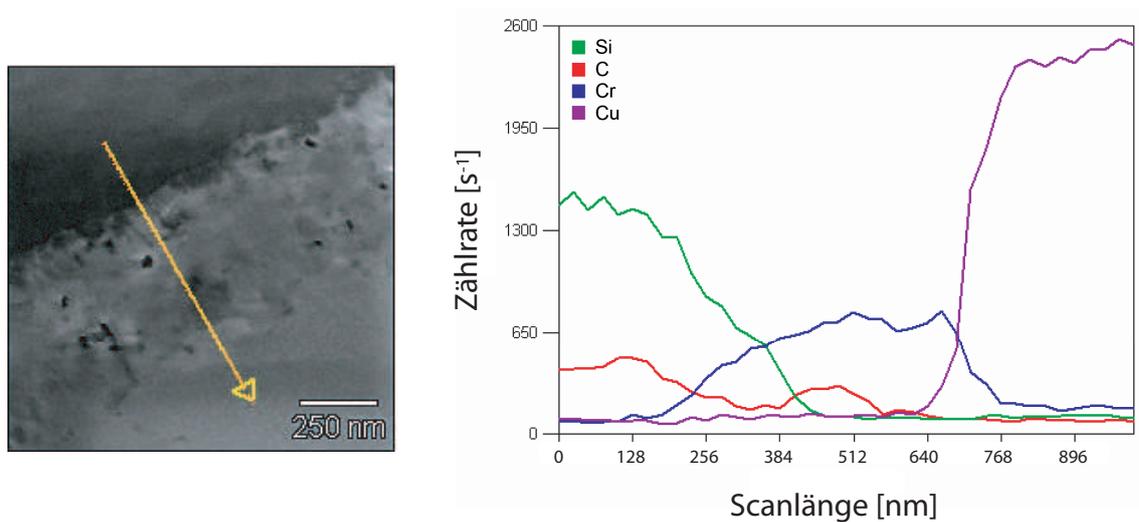


Abbildung 6.15: Der Linescan an einer Verbundprobe senkrecht zur Chromzwischen-schicht zeigt sehr deutlich Chromdiffusion in die SiC-Faser hinein sowie eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration an der ehemaligen Grenzfläche zwischen Faser und Zwischen-schicht

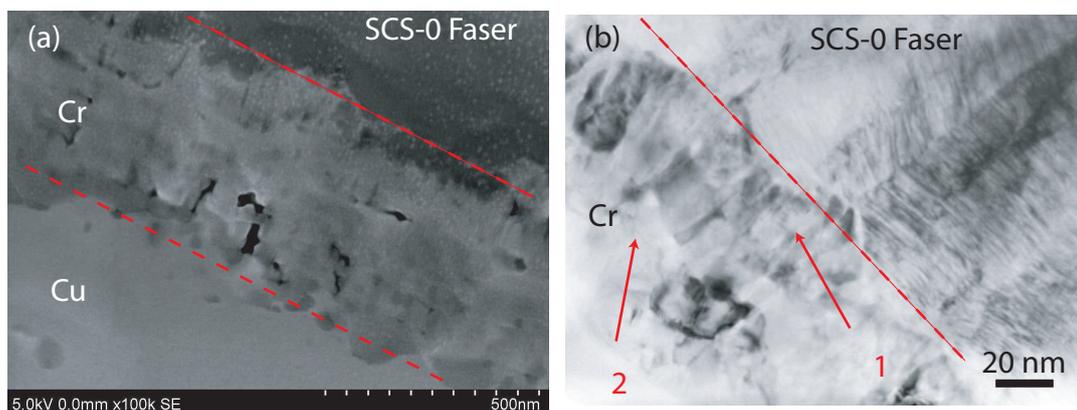


Abbildung 6.16: (a) HREM-Aufnahmen zeigen eine geringe Porosität in der Chromschicht; (b) In der TEM-Aufnahme des SiC-Cr-Übergangs sind deutlich die kolumnaren Körner der SCS-0 Faser sowie unterschiedliche Korngrößen der Chromschicht zu erkennen: feine, längliche Körner (Pfeil 1) zur Faserseite und rundliche Körner zur Cu-Seite (Pfeil 2)

eine ausgeprägte Oxidschicht vorhanden. Die Oxidbildung an der Oberfläche ist allerdings nur auf die planaren Proben beschränkt, da hier beim Heizen das Chrom mit dem Restsauerstoff des Ofens reagieren kann. Bei den Verbundproben ist dies nicht der Fall. Weitere Chromcarbide oder auch Chromsilicide sind mit der XRD nicht zu detektieren. Da durch die RBS- sowie TEM-Untersuchungen aber eine starke Durchmischung von Silicium, Kohlenstoff und Chrom gezeigt wird, sind mögliche gebildeten Kristallite entweder zu klein oder es liegt eine amorphe Struktur vor. In beiden Fällen lassen sich die Phasen nicht erkennen. In Abbildung 6.17 sind zwei Winkelausschnitte, von 22 bis 38 Grad und von 50 bis 60 Grad des Beugungsdiagramms gezeigt. Den einzelnen Peaks sind Phasen zugeordnet. Zur besseren Übersicht sind die Positionen des Siliciumcarbidsubstrates nur durch kurze, rote Striche direkt über der X-Achse gekennzeichnet. Man erkennt die schwierige Peakzuordnung, so dass nur in wenigen Fällen, z.B. bei einem Winkel von 24,5 Grad (Cr_2O_3 (012)) eindeutig eine neugebildete Phase zugeordnet werden kann. Einige Peaks bleiben ohne Phasenzuordnung. Die Anwendung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Überprüfung bzw. zur Bestimmung der gebildeten Phasen ist in diesem Fall auch weniger gut geeignet, da es durch Ionenbeschuss zu Carbidbildung kommen kann [146], und somit nicht eindeutig bestimmt werden kann, ob das Carbid bereits vorher da war oder erst durch den Ionenbeschuss gebildet worden ist.

Die oberflächennahe Zersetzung der Siliciumcarbidfaser und die anschließende starke Chromdiffusion in die Faser hinein, zieht eine sehr starke Adhäsion von Faser und Matrix nach sich. Die maximale Kraft zum Herausdrücken der Faser aus dem Faserverbund kann mit dem bestehenden Teststand nicht ermittelt werden, da sie jenseits der Belastungsgrenze des Indenters von 65 N liegt. Auch ersatzweise durchgeführte Pull-out-Versuche eignen sich nicht zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften, da die Festigkeit der Faser nicht ausreicht. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch bei SiC-Cr-Cu-Verbundproben, die bei 1120 K geHIPt worden sind [145]. Durch die erhöhte HIP-Temperatur ist die Adhäsion so stark, dass während des Push-out Versuchs der gesamte Verbundwerkstoff sowie die Fasern zerstört werden (Abbildung 6.18). Um die herausgedrückte Faser herum sind alle Fasern durch den Versuch bereits teilweise von der Matrix gelöst oder schon gebrochen. Neben der starken plastischen Verformung der Matrix gibt das EDX-Bild den Zustand der gedrückten Faser wieder: große Stücke der Faser haften noch am Kupfer und haben die Faser stark beschädigt. An stark deformierten Proben lassen sich keine quantitativen Grenzflächeninformationen gewinnen. Gleiches gilt für Verbundproben, die bei einer HIP-Temperatur von 920 K hergestellt sind.

Die starke Reaktion von Chrom mit der Siliciumcarbidfaser, die für die hervorragende Anbindung der Faser sorgt, hat aber fatale Auswirkungen auf die Zugfestigkeit der beschichteten Faser. Dies wird durch Einzelfaserzugversuche sehr deutlich. Bereits die Beschichtung schädigt die Faser so stark, dass die Zugfestigkeit gegenüber der unbeschichteten SCS-0 Faser um mehr als 30 % auf unter 1400 MPa absinkt. Eine Erklärung für die dramatische Abnahme ist die stark negative Bildungsenthalpie des Chromcarbids Cr_{23}C_6 . Bei Raumtemperatur liegt sie bei $\Delta G_f = -338,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Durch die kolumnare Kornstruktur der Fasern sind zudem die Korngrenzen, die als schnelle Diffusionspfade wirken können, direkt in die Faser hinein gerichtet.

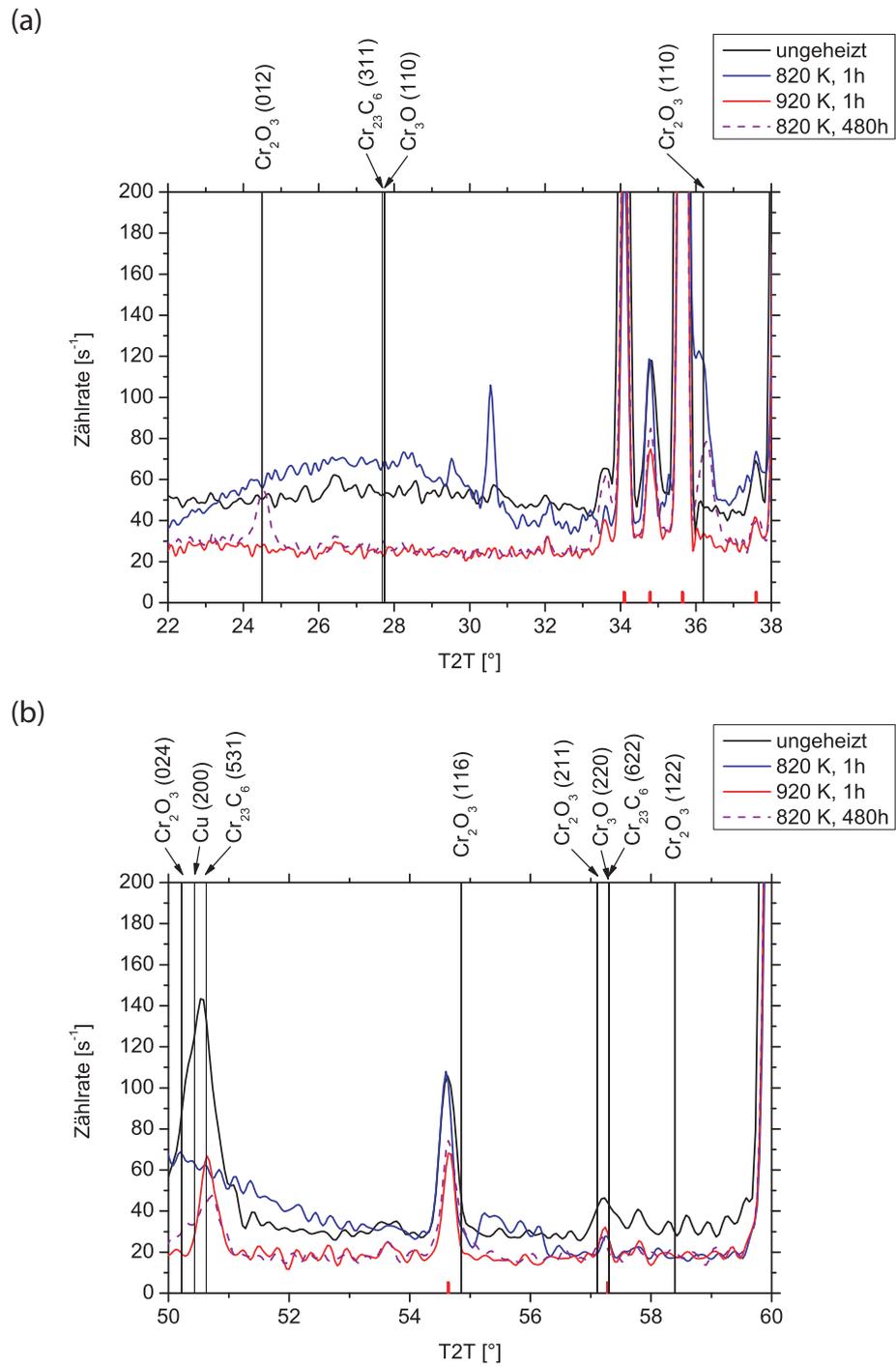


Abbildung 6.17: Röntgenbeugungsdiagramme der SiC-Cr-Cu-Probe zwischen den Winkeln 22 bis 38 (a) und 50 bis 60 (b) Grad zeigen eine Chromoxid- sowie eine Chromcarbiddbildung

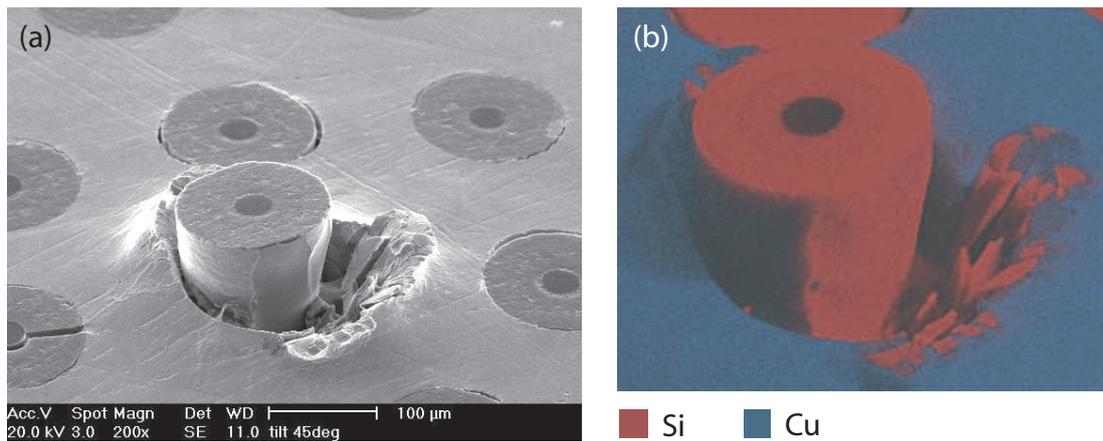


Abbildung 6.18: Blick auf die Unterseite einer Push-out-Probe; deutlich sichtbar sind die Beschädigungen der umliegenden Fasern (a); das EDX-Bild zeigt eine stark beschädigte SiC-Faser: große SiC-Stücke haften noch an der Matrix

Beim Glühen der Fasern bei 620 K tritt keine Verschlechterung der Eigenschaften ein. Erst nach dem Glühen bei 920 K sinkt die Zugfestigkeit der Fasern weiter, bis auf 1200 MPa, ab (Abbildung 6.19).

6.3.2 Gradierter Übergang, 480 nm Zwischenschicht

Im Vergleich zur 300 nm dünnen Chromschicht zeigen RBS-Messungen für die 480 nm Chromschicht signifikant andere Tiefenprofile. Verdeutlicht wird dies durch Abbildung 6.20, die die Spektren für beide Proben zeigt. Zur besseren Darstellung ist nur die Kohlenstoffkante des Spektrums abgebildet. Während für die 300 nm Schicht nach einer Glüh Temperatur von 820 K bereits deutliche Kohlenstoffdiffusion zu beobachten ist, zeigt das Kohlenstoffsignal für die 480 nm Schicht keine Änderung. Im Gegensatz dazu zeigt das RBS-Spektrum der 480 nm Chromschicht nach einer Wärmebehandlung bei 920 K bereits eine Kohlenstoffdiffusion bis an die Oberfläche der Probe. Da für die planaren Proben mit der 480 nm Chromschicht auf einen anderen Ofen mit schlechterer Temperaturmessung zurückgegriffen werden musste, wird dieser nicht nachzuvollziehende Unterschied in den RBS-Spektren auf eine zu niedrige, im Fall der 820 K Messung bzw. eine zu hohe Temperatur im Fall der 920 K Messung zurückgeführt. Da bei Diffusionsprozessen die Temperatur exponentiell eingeht, haben geringe Temperaturschwankungen bereits einen großen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeiten.

Da die Versuche mit einer Wolframschicht keine Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt haben und die Einzelfaserzugversuche eine massive Schädigung der SCS-0 Fasern durch die Chromschicht zum Vorschein gebracht haben, wurden die Versuche mit der 480 nm dünnen Schicht nicht wiederholt.

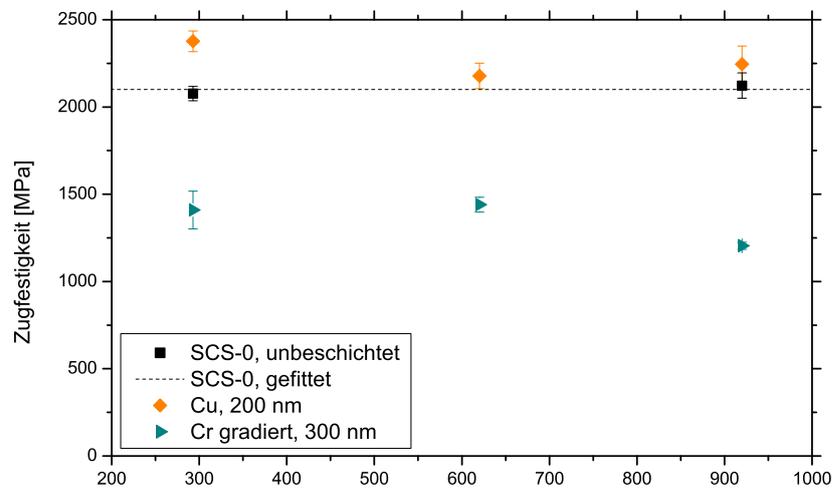


Abbildung 6.19: Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glühtemperaturen von unbeschichteten SCS-0 Fasern, nur Kupfer und Chrom/Kupfer beschichteten Fasern; Glühdauer: 1 h

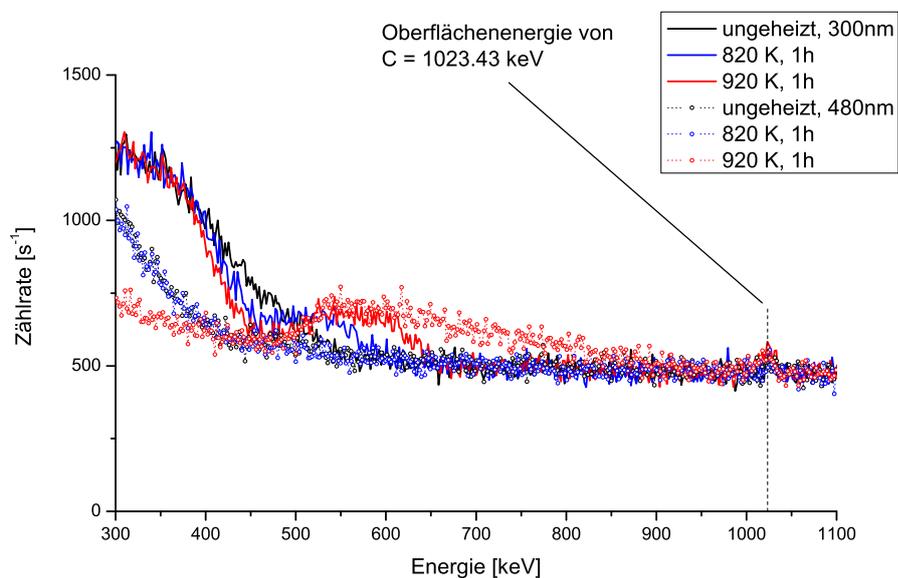


Abbildung 6.20: Vergleich der RBS-Spektren für eine 300 nm dünne und eine 480 nm dünne Chromschicht; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°

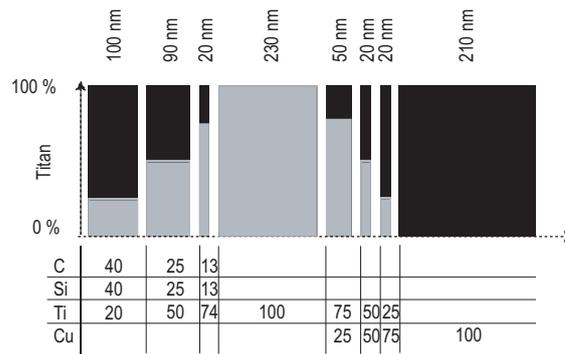


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung des abgeschiedenen SiC-Ti-Cu Schichtsystems

6.4 Titanschicht

Bei der Beschichtung wird an die Titankathode eine Gleichspannung angelegt. An die Siliciumcarbid- bzw. Kupferkathode wird jeweils eine Wechselfspannung angelegt. Die Temperatur in der Reaktionskammer steigt auf maximal 340 K am Ende der Titanbeschichtung. Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche mit Chrom und Wolfram wird für Titan nur eine etwa 200 nm dünne Schicht mit gradierten Übergängen abgeschieden.

Abbildung 6.21 zeigt den Schichtaufbau direkt nach der Abscheidung. Der gradierte Übergang zwischen dem Siliciumcarbidsubstrat und der Titanzwischen-schicht ist insgesamt knapp $1350 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 (≈ 220 nm) dünn, der zwischen Titanschicht und Kupfer nur $600 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 (≈ 90 nm).

Bei den Einzelfaserzugversuchen zeigen die mit Titan beschichteten Fasern ein ähnliches Verhalten wie die nur mit Kupfer beschichteten Fasern. Auch hier liegt die Zugfestigkeit im ungeheizten Zustand mit 2450 MPa etwa 300 MPa oberhalb der unbeschichteten Fasern. Bereits nach der Wärmebehandlung bei 620 K für eine Stunde zeigt sich aber eine starke Schädigung der Fasern. Die Ursache hierfür liegt in der relativ hohen negativen Bildungsenthalpie des Titancarbid TiC ($\Delta G_f = -180,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die maximale Zugfestigkeit ist um gut 30 % auf 1650 MPa reduziert. Durch die Wärmebehandlung kommt es zu Carbid- und Silicidbildung an der Faseroberfläche und somit zu dieser starken Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften. Bestätigt wird dies durch Ergebnisse der Rutherford-Rückstreu-spektroskopie. Nach der Wärmebehandlung bei 820 K erkennt man sehr starke Diffusionsprozesse. Titan ist bereits durch die etwa 200 nm dünne Kupferschicht bis an die Probenoberfläche diffundiert (Abbildung 6.22(a)). An der Grenzschicht Titan/Siliciumcarbid kommt es zur Zersetzung des Carbids und anschließend zu starker Siliciumdiffusion, deutlich sichtbar an der Verschiebung der Siliciumkante. Bei Erhöhung der Glüh-temperatur auf 920 K ist Silicium bereits bis an die Oberfläche der Probe diffundiert sowie in großen Maße in der Titanzwischen-schicht gelöst (Abbildung 6.22(b)). Ähnlich den Ergebnissen der Chromzwischen-schicht ist durch die starke Durchmischung der einzelnen Elemente eine eindeutige Simulation der Schichtzusammensetzungen mit SIMNRA [117,147] oder WinDF [148] nach den Heizschritten nicht möglich.

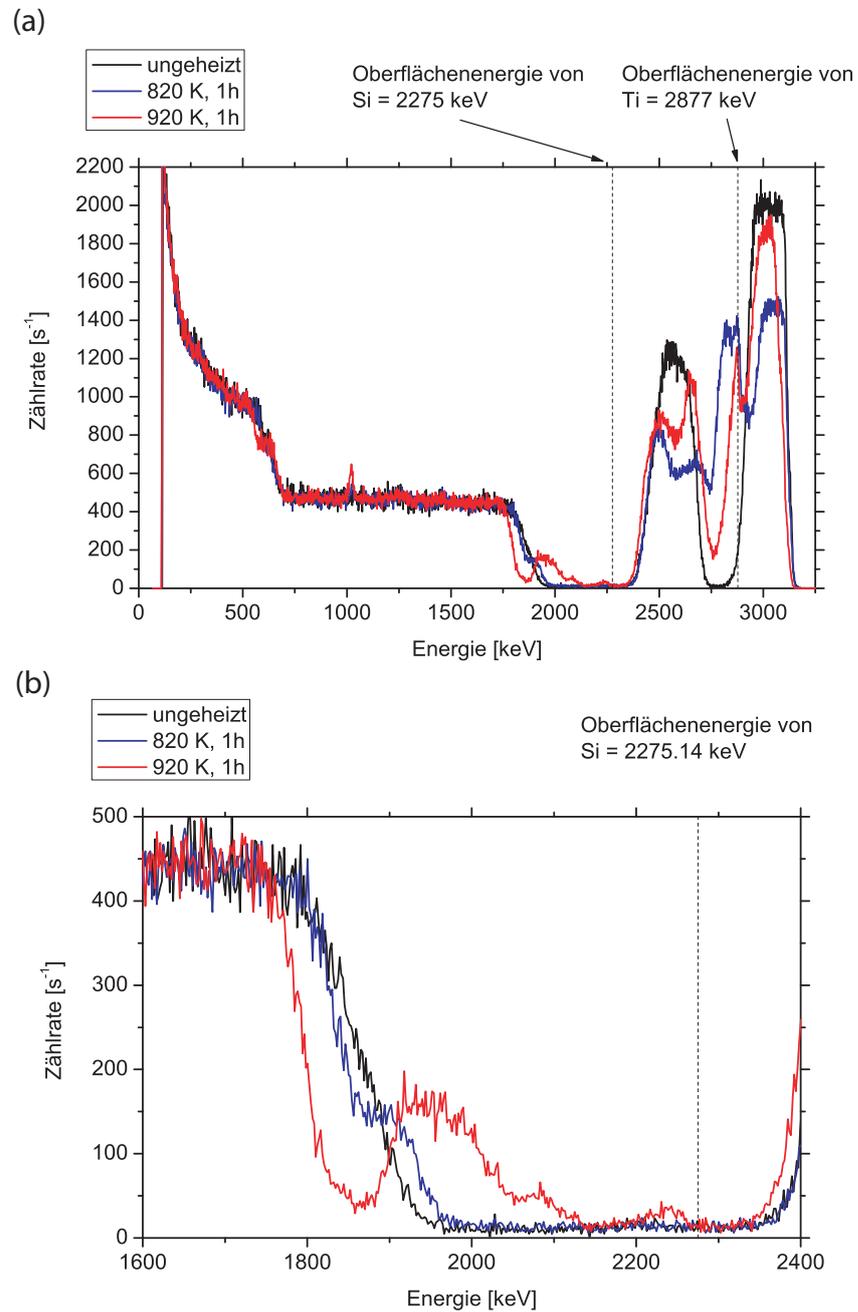


Abbildung 6.22: (a) RBS-Spektren für die etwa 200 nm dünne Titanzwischenschicht; (b) Vergrößerung der Siliciumkante zur Verdeutlichung der Siliciumdiffusion nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°

6 Experimentelle Ergebnisse

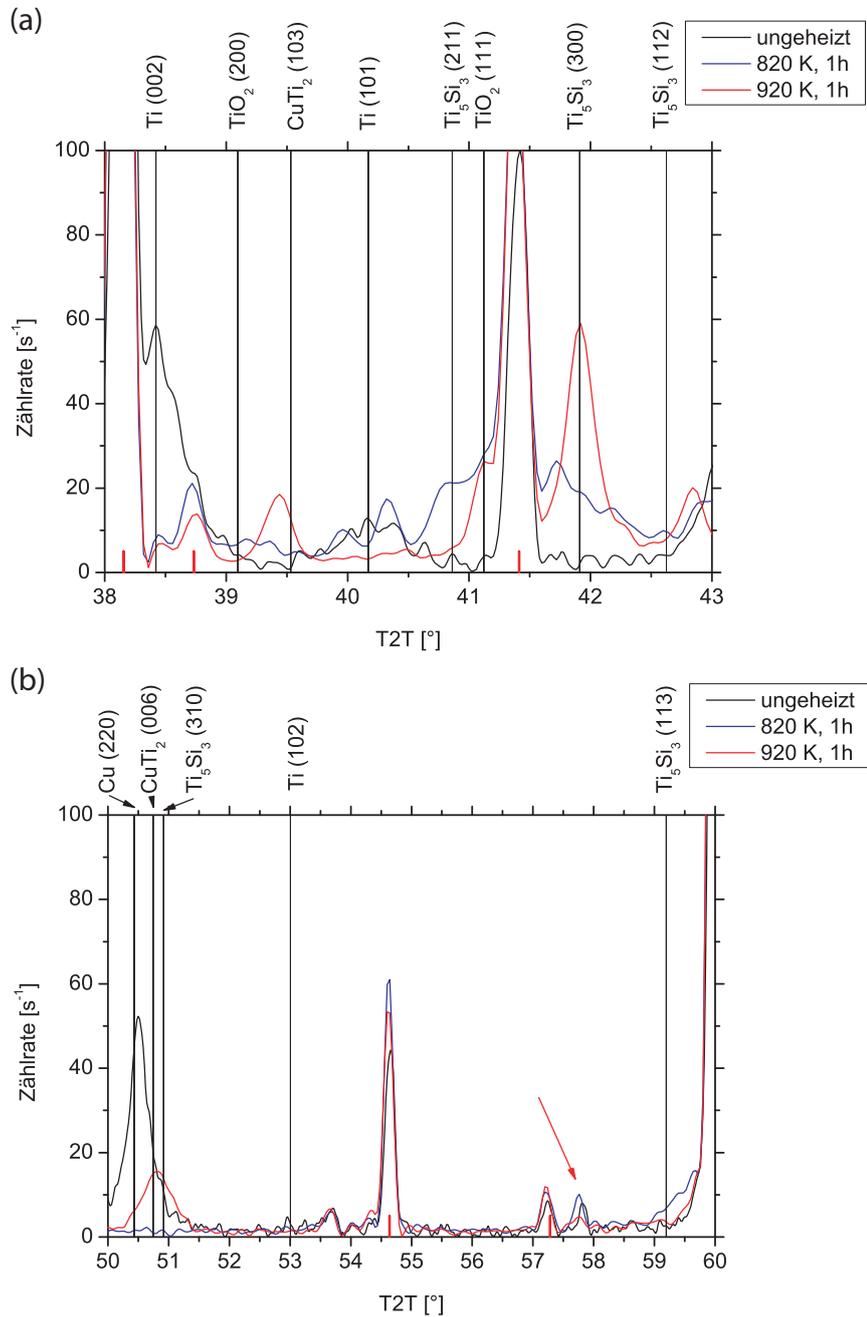


Abbildung 6.23: Vergrößerung des Winkelbereichs der Beugungsdiagramme der SiC-Ti-Cu-Probe zwischen (a) 38 und 43° sowie zwischen (b) 50 und 60°, die mögliche neu gebildeten Phasen zeigen

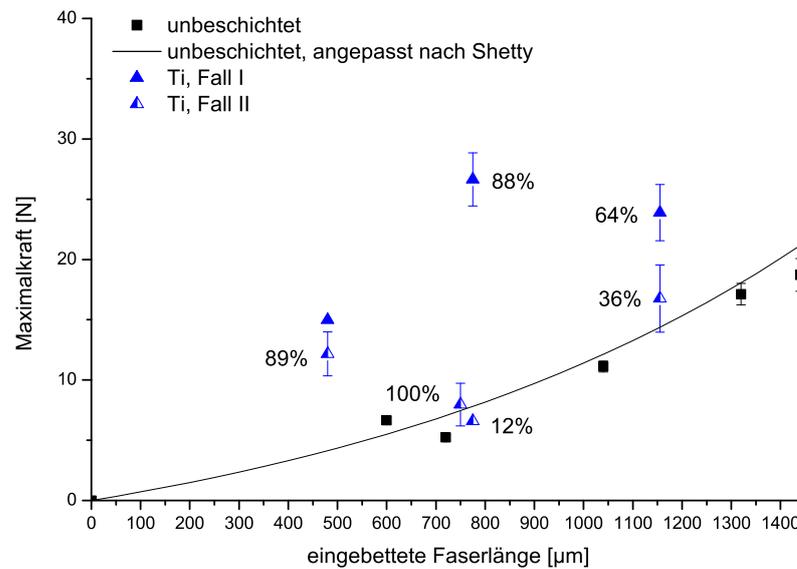


Abbildung 6.24: Push-out Ergebnisse der Titanzwischenschicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung lassen einige neu gebildete Phasen erkennen. Während im ungeheizten Zustand noch deutliche Titan- und Kupferpeaks zu erkennen sind, verschwinden bzw. verschieben sich diese Peaks nach den Glühtemperaturen von 820 bzw. 920 K (Abbildung 6.23). Ein kritischer Punkt ist die Zuordnung der neuen Phasen. In dem Temperaturbereich existieren sehr viele Cu-Ti-Verbindungen, Titansilicide und Kupfersilicide, die zum Teil ähnliche Peakpositionen besitzen [149]. Mit der Einbeziehung der RBS-Ergebnisse, die eine große Siliciumkonzentration in der Titanschicht, sowie eine dünne Titanschicht an der Oberfläche der Probe zeigen, lassen sich eindeutig nur eine Ti_5Si_3 -Phase und die Bildung einer TiO_2 -Schicht nachweisen (Abbildung 6.23). Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Wang et al. [150], die bei der Herstellung eines Ti_5Si_3/TiC -Verbundwerkstoffes aus Ti- und SiC-Pulver als Hauptphase eine Ti_5Si_3 -Bildung beobachten. Weitere mögliche Phasen wie $CuTi_2$, Cu_2Ti oder Cu_3Ti_2 können hingegen nicht eindeutig zugeordnet werden. Darüber hinaus entstehen vereinzelte Peaks, die keiner Phase zugeordnet werden können (Abbildung 6.23(b), roter Pfeil). Mögliche nichtstöchiometrische Verbindungen lassen sich nicht nachweisen, wenn sie nicht in der Diffraktometrie-Datenbank [149] vorhanden sind.

Bedingt durch die starken Diffusionsprozesse zwischen der Siliciumcarbidgefaser und der Titanschicht, liegt das Niveau der Maximalkraft bei Push-out-Versuchen oberhalb der unbeschichteten Fasern (Abbildung 6.24). Es zeigt sich aber, wie im Falle der Wolframzweischicht, dass auch hier durch den Herstellungsprozess bereits einige Fasern geschädigt sind. Besonders deutlich ist dies für die Probe mit einer Dicke von 750 µm, bei der alle Fasern durch Herstellung und/oder Polieren bereits vorgeschädigt sind und nur noch reibungsbehaftet in dem Verbund

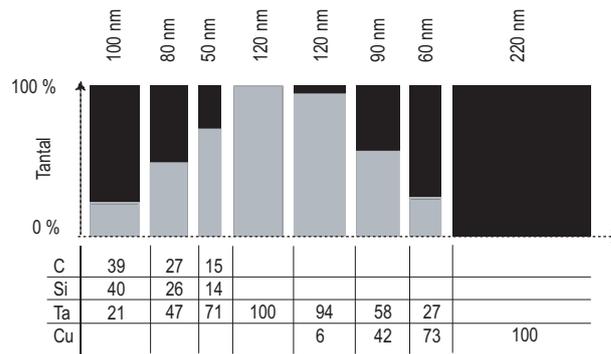


Abbildung 6.25: Schematische Darstellung des abgeschiedenen SiC-Ta-Cu Schichtsystems

stecken. Größtenteils zeigen die Fasern aber eine sehr viel bessere Adhäsion als ihre unbeschichteten Gegenstücke. Durch die starke plastische Verformung der Matrix lässt sich aber auch hier, wie für Wolfram und Chrom, keine quantitative Aussage über die Grenzflächeneigenschaften treffen.

6.5 Tantalschicht

Die 200 nm dünne Tantalschicht wird von einer Tantalkathode im DC-Modus abgeschieden, die etwa 200 nm dünne Kupferschicht von einer Kupferkathode im RF-Modus. Die Leistung liegt in beiden Fällen bei 300 W. Die Abscheiderate beträgt für Tantal 18 nm min^{-1} und für Kupfer 34 nm min^{-1} . Abbildung 6.25 zeigt schematisch den Schichtaufbau direkt nach der Abscheidung. Zu erkennen ist dabei, dass die Übergangsschicht Ta/Cu nur aus zwei Schichten besteht. Die gewünschte 200 nm dünne Tantalschicht teilt sich in eine etwa 120 nm dünne 100 %ige Tantalschicht sowie eine ebenfalls etwa 120 nm dünne tantalreiche, knapp 95 %, Ta/Cu-Mischschicht auf.

Zur Bestimmung der Diffusions- und Phasenbildungsprozesse werden die planaren Proben wärmebehandelt (Kapitel 2). Bei den Untersuchungen mit der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie zeigen sich zunächst bei den ungeheizten Proben klar abgegrenzte Schichten mit den jeweils dreistufigen Übergangsschichten zwischen Siliciumcarbid und Tantal sowie zwischen Tantal und Kupfer. Erste Diffusionsprozesse zeigen sich bereits bei 820 K und einer Glühdauer von einer Stunde. Tantal diffundiert vollständig durch die Kupferschicht und bildet an der Oberfläche Tantaloxid. Kupfer hingegen ist mit bis zu 6 at% in die gradierte Übergangsschicht SiC/Ta diffundiert (Kupfersignal bei einer Energie von etwa 2500 keV). Wie Abbildung 6.26(a) sehr gut dokumentiert, setzt sich dieses Verhalten bei weiterer thermischer Belastung fort. Die Kupferkonzentration nimmt mit Erhöhung der Glüh-temperatur bzw. Verlängerung der Glühdauer stetig zu. Kupfer diffundiert auch stark in das Substrat hinein. Nach einer Glühdauer von 16 Stunden ist Kupferkonzentration an der Grenzfläche zum Substrat auf etwa 20 at% gestiegen. An der Grenze zum Substrat gibt es einen starken Abfall der Konzentration bis auf 2 at% Kupfer, die bis zu einer Tiefe von $6,0 \cdot 10^{18}$ Atomen pro cm^2 ($\approx 950 \text{ nm}$) in das Sub-

strat hinein konstant bleibt. Zur Veranschaulichung der starken Kupferdiffusion während der Wärmebehandlungen ist in Abbildung 6.27 die Kupferkonzentration in Abhängigkeit der Tiefe gezeigt. Der x-Wert „0“ ist gleichbedeutend mit der Oberfläche der Probe. Man erkennt deutlich die starke Anreicherung des Kupfers an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung sowie das Eindiffundieren von 2 at% Kupfer in das Substrat.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an planaren Proben zeigen zahlreiche neue Phasen. Sehr schwierig ist aber hier auch wieder die Zuordnung möglicher neuer Phasen. Eindeutig lassen sich nur die Verbindungen Ta_2C und Ta_2Si nachweisen. Weitere mögliche Carbide oder Silicide können alleine mit der Methode der Röntgenbeugung nicht identifiziert werden. Zahlreiche neu entstandene Peaks (rote Pfeile) bleiben damit ohne Zuordnung. Auffällig ist, dass die Tantalschicht direkt nach der Abscheidung auf Grund fehlender Peaks amorph zu sein scheint und erst während der Wärmebehandlung bei 920 K kristallisiert (Abbildung 6.28(a-d)).

Nach der Abscheidung der Tantalschicht ist die Zugfestigkeit der Einzelfaser um etwa 250 MPa höher als die der unbeschichteten Faser. Diese Erhöhung ist, wie z.B. auch bei einer reinen Kupferschicht, damit zu erklären, dass die aufgebrachte Schicht die Oberflächendefekte der Rohfaser stabilisiert. Durch Carbid- und Silicidbildung während der Wärmebehandlung wird die Faser aber zunehmend geschädigt und die Zugfestigkeit sinkt um knapp 20 % auf 1800 MPa ab.

Push-out-Versuche zeigen eine sehr gute Adhäsion von Faser und Matrix mit Maximalkräften bis 55 N für die knapp einen Millimeter dicke Probe. Dies spiegelt sich aber nicht nur in einem erhöhten Wert für die Push-out Maximalkräfte wieder, sondern auch in der Anzahl der vorgeschädigten Fasern. Nahezu alle Proben besitzen nach der Konsolidierung und dem Präparationsschritt intakte Fasern. Lediglich die 750 μm dicke Probe zeigt eine Faservorschädigung von knapp 60 %. Durch die starke plastische Verformung des Matrixmaterials lassen sich keine quantitativen Aussagen über die Grenzflächeneigenschaften treffen.

6.6 Tantal-Wolframnitrid

Die Tantal-Wolframnitridschicht wird in einem reaktiven Abscheidungsprozess hergestellt. Dem Prozessgas Argon wird während der Abscheidung Stickstoff zugeführt. Das Verhältnis Argon zu Stickstoff beträgt 2 : 1. Die Tantal-kathode wird im DC-Modus, die Wolframkathode im RF-Modus betrieben. Die angelegte Leistung liegt bei beiden Kathoden bei 300 W. Die abschließende Kupferschicht wird in einem zweiten Beschichtungsschritt abgeschieden. Zwischen den beiden Schritten wird das Vakuum gebrochen und die Fasern und planaren Substrate anschließend nochmals ionengeätzt, um eine mögliche Oxidschicht zu entfernen.

Auf Grund der sehr ähnlichen Atommassen der Elemente Wolfram und Tantal lässt sich das Verhältnis von Tantal zu Wolfram mit der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie nicht ermitteln. Bei der Auswertung der RBS-Spektren wird daher das Hauptaugenmerk auf die Kanten der Tantal/Wolfram und Kupfersignale gelegt, um mögliche Interdiffusion zu detektieren. Die Auswertung der Spektren zeigt, dass es weder nach den beiden Glühtemperaturen von 820 und 920

6 Experimentelle Ergebnisse

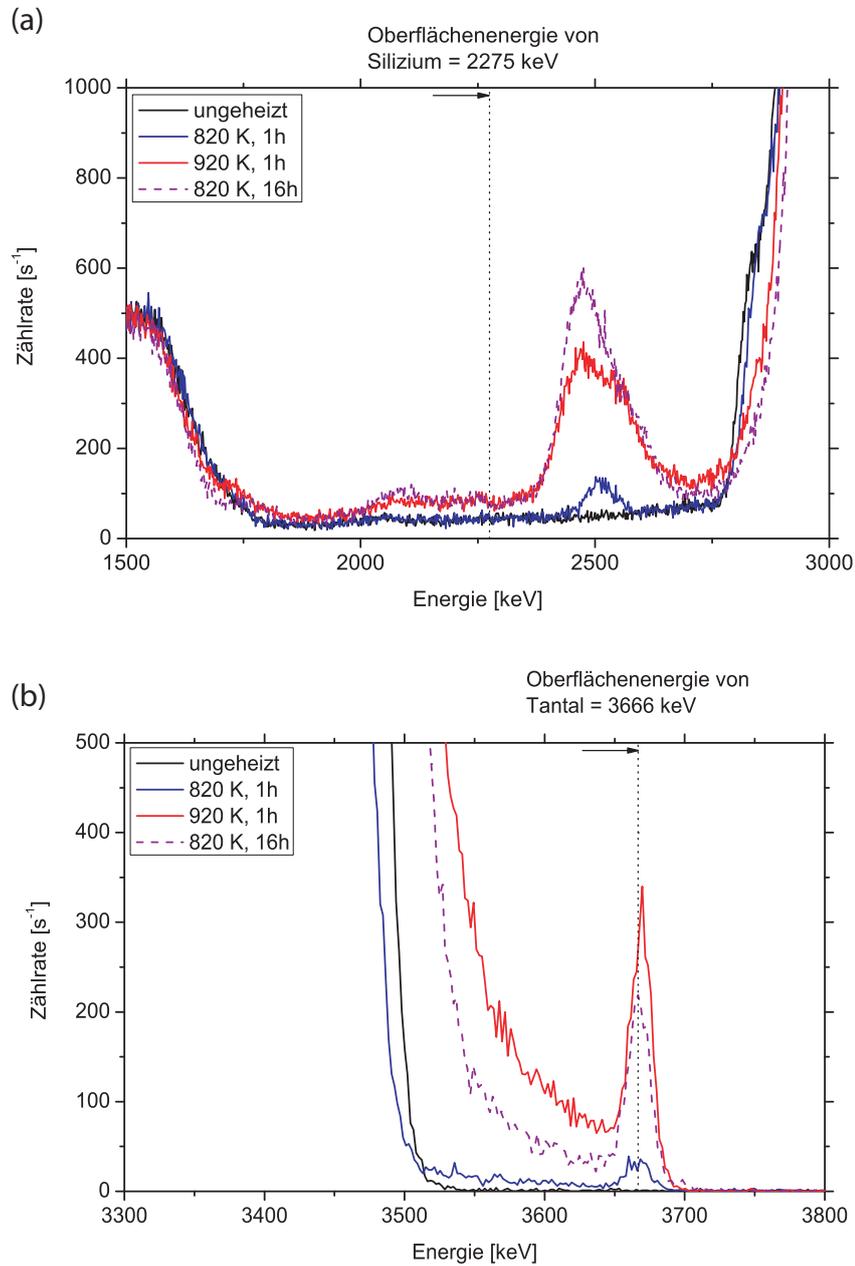


Abbildung 6.26: RBS-Signal der SiC-Ta-Cu-Probe; (a) deutlich sichtbare Kupferdiffusion nach den einzelnen Glühritten; (b) Tantaldiffusion durch die Kupferschicht bis an die Oberfläche der Probe; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°

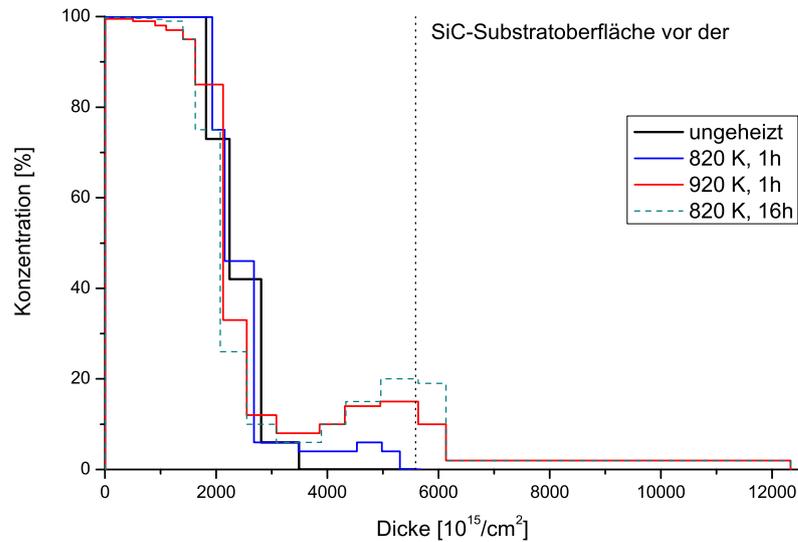


Abbildung 6.27: Veränderung der Kupferkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe nach unterschiedlichen Glühtemperaturen

K, noch nach einer Haltezeit von 16 Stunden Anzeichen für Diffusion in dem Schichtsystem gibt (Abbildung 6.30). Lediglich in dem Spektrum der 16 Stunden lang geheizten Probe lässt sich eine Abrundung (roter Pfeil 1) des Kupfersignals und ein kleiner Ansatz (roter Pfeil 2) an der Hochenergiekante des Tantal/Wolfram-Signals erkennen, die auf geringe Diffusion hinweisen. Die Änderungen sind jedoch so gering, dass sie nicht eindeutig einem Diffusionsprozess zugeordnet werden können.

Beim Überschreiten der Rekristallisationstemperatur für Tantal- bzw. Wolframnitrid zeigt sich massive Diffusion der verschiedenen Elemente. Nach einer Glüh Temperatur von 1120 K diffundieren Wolfram und Tantal an die Probenoberfläche und es gibt zudem sehr starke Kupfer-, Kohlenstoff- sowie Siliciumdiffusion.

Die Interpretation der Ergebnisse, die mit der Röntgenbeugung gewonnen werden, ist schwierig, da einige Peaks nicht eindeutig zugeordnet werden können. Zunächst ist festzustellen, dass keine Peaks für kristallines Tantal, Tantalnitrid sowie Wolframnitrid zu finden sind. Das Ta-W-N-Schichtsystem liegt nach der Abscheidung größtenteils im amorphen Zustand vor. Lediglich für Wolfram findet sich ein schwacher Peak im ungeheizten Zustand, der nach dem Heizen aber verschwindet. Nach der Abscheidung sind ansonsten nur Siliciumcarbid- und Kupferpeaks zu finden. Nach 820 bzw. 920 K finden sich in dem Beugungsdiagramm mehrere neue Peaks. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie lassen sich Kupfersilicide als neu gebildete Phasen ausschließen. Dennoch existieren viele mögliche Zusammensetzungen, die nicht eindeutig den neuen Peaks zugeordnet werden können. Eindeutig als neue Phasen lassen sich nur TaN und Ta₄N₅ bestimmen. Auf Grund der höheren negativen Bildungsenthalpie von Tantalnitrid ($TaN = -227 \text{ kJ mol}^{-1}$) gegenüber Wolframnitrid

6 Experimentelle Ergebnisse

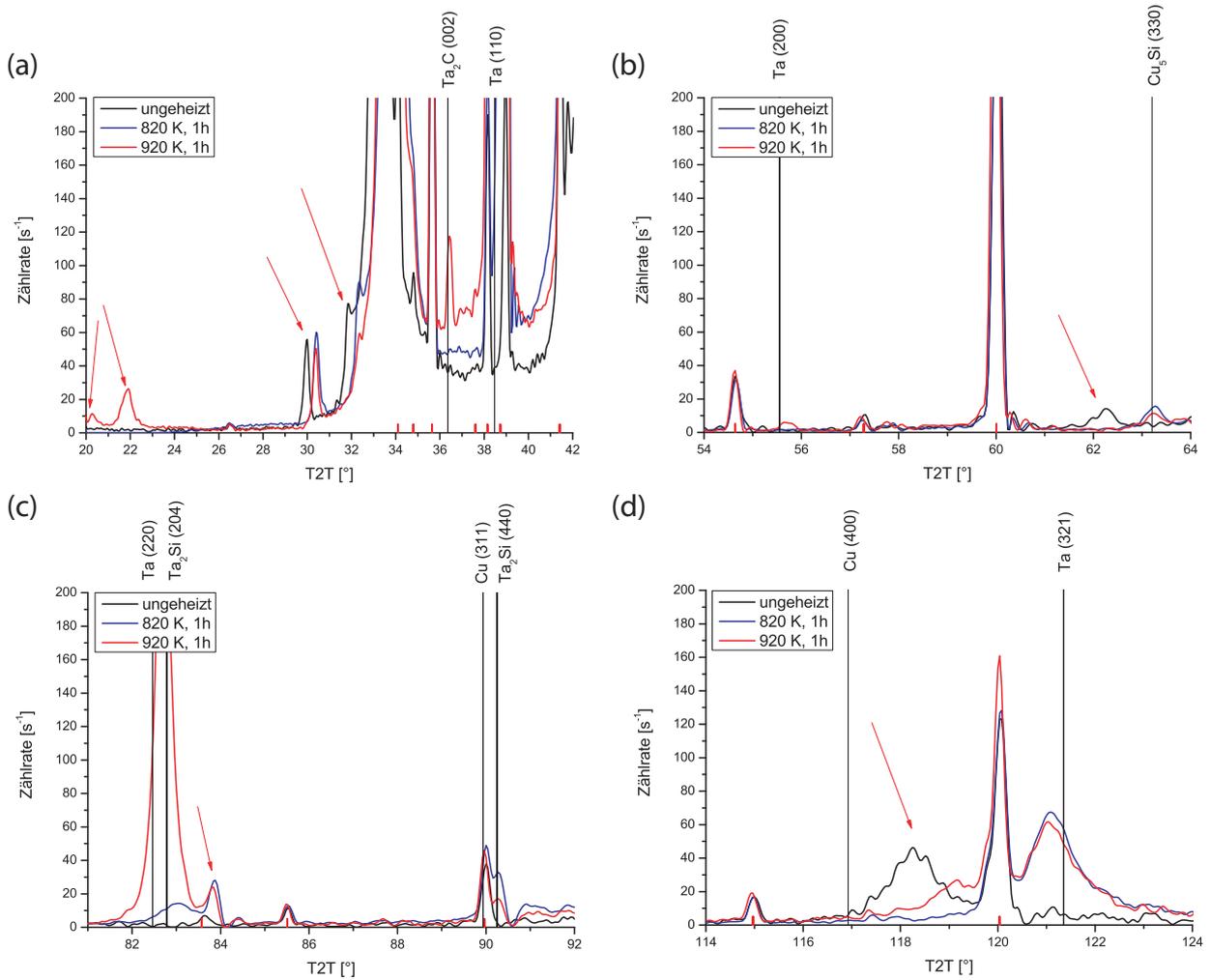


Abbildung 6.28: Vergleich der Beugungsdiagramme der Tantalproben im ungeheizten Zustand und nach Wärmebehandlungen von 820 und 920 K

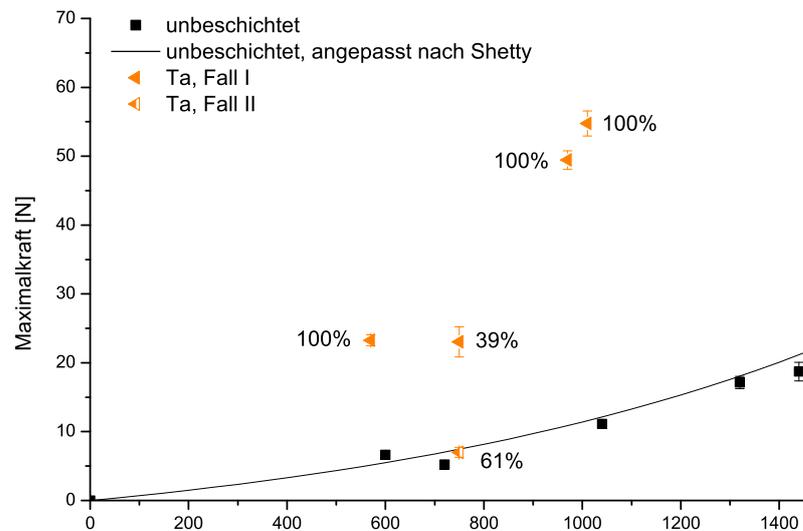


Abbildung 6.29: Push-out Ergebnisse der Tantalzwichenschicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern

($WN = -15 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $W_2N = -22 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist eine bevorzugte Tantalnitridbildung zu beobachten. Trotz der Bildung von Tantalnitrid ist keine Kupferdiffusion in dem Schichtsystem nachzuweisen. Das Fehlen reiner Wolfram- und Tantalpeaks sowie Wolframnitridpeaks ist ein Indiz, dass ein Großteil der Ta-W-N Schicht weiterhin amorph vorliegt und die Diffusion von Kupfer erfolgreich verhindert wird.

Obwohl in dem System SiC/Ta-W-N/Cu bis 920 K nahezu keine Diffusion nachzuweisen ist, zeigen Push-out-Versuche eine gute Anbindung der Faser an die Matrix. Die Ursache hierfür liegt in einer Ta_2C - und Ta_2Si -Bildung an der Oberfläche der SiC-Faser, wie sie ähnlich im Fall der reinen Tantalschicht (Kapitel 6.5) beobachtet werden kann. Unterstützt wird diese Hypothese durch Einzelfaserzugversuche, die nahezu identische Ergebnisse wie die reine Tantalschicht liefert. Ähnlich den anderen Zwischenschichtwerkstoffen ist die Anbindung der Fasern bei den Verbundproben mit Ta-W-N-Schicht bereits vorgeschädigt. Alle Fasern der 535 µm dünnen Probe sowie 40 % der Fasern der gut einen Millimeter dicken Probe sind bereits so gelockert, dass die Kraft zum Herausdrücken in dem Bereich der Fasern ohne Zwischenschicht liegt. Damit ist die chemische Verbindung bereits zerstört und die Fasern sitzen nur noch mechanisch verzahnt in dem Verbundwerkstoff. Bei den restlichen Fasern ist die Adhäsion hervorragend, nahezu viermal besser als bei den Fasern ohne Zwischenschicht (Abbildung 6.31).

Nach Abscheidung der Ta-W-N-Schicht ist die Zugfestigkeit der Einzelfaser um etwa 250 MPa höher als die der unbeschichteten SCS-0 Faser. Diese Erhöhung ist identisch mit den Ergebnissen für eine reine Tantalzwichenschicht. Auch die Abnahme der Zugfestigkeit um 20 % auf 1850 MPa liegt auf dem gleichen Niveau der reinen Tantalschicht, so dass auch hier Carbid-

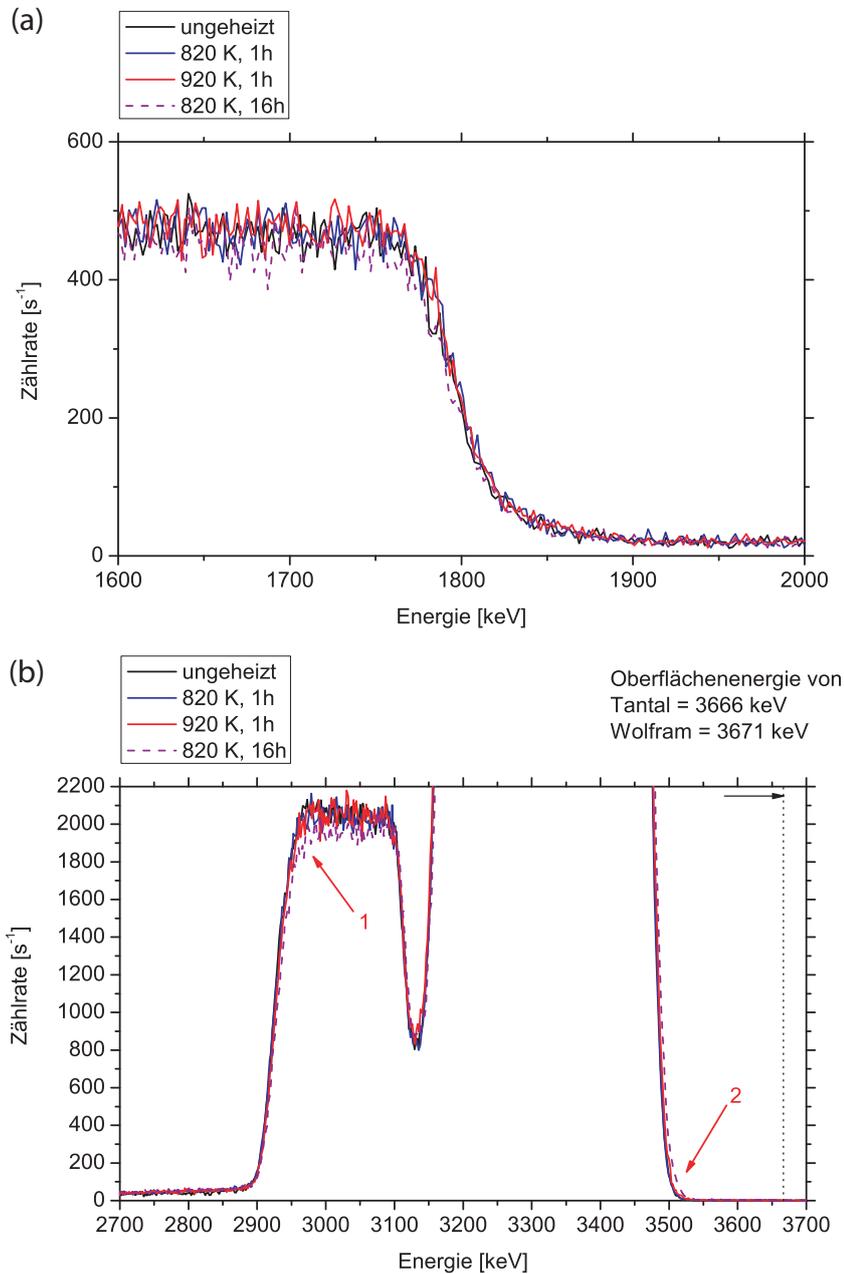


Abbildung 6.30: RBS-Spektren der SiC/Ta-W-N/Cu-Probe; (a) Die Siliciumkante zeigt keinerlei Änderungen nach den Heizschritten; (b) keine Änderungen der Kupfer- wie Tantal/Wolframkante, lediglich eine geringe Abrundung des Kupfersignals (Pfeil 1) sowie ein kleiner Ansatz (Pfeil 2) am Tantal/Wolfram-Signal deuten auf eine mögliche, sehr geringe Diffusion hin, lassen aber keine eindeutige Einordnung zu; Messbedingungen: 4 MeV, ⁴He, Detektorwinkel 165°

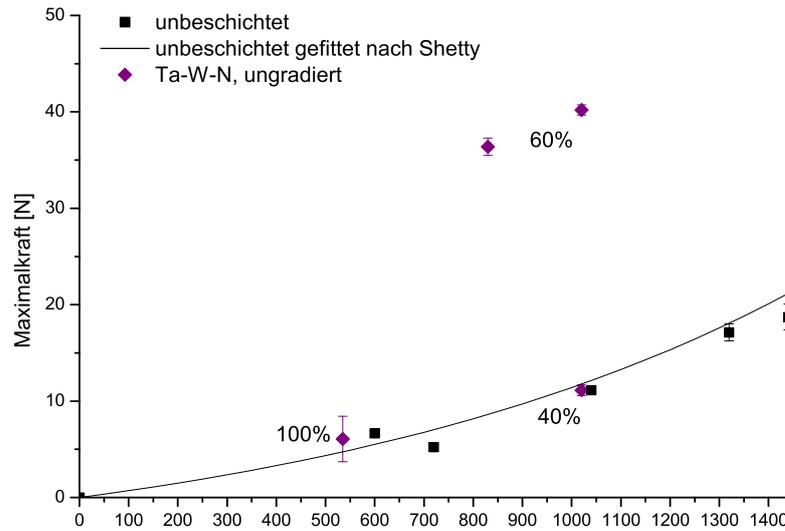


Abbildung 6.31: Push-out Ergebnisse der Tantal-Wolframnitridzwischen-schicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern

und Silicidbildung an der Oberfläche der Faser die Ursache für diese Schädigung sind.

6.7 Titan-Tantalcarbid-Mehrschichtsystem

Die Gründe für eine Ti-Ta-C-Zwischenschicht sind in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Das abge-schiedene Schichtsystem, im Folgenden als *Ti-Ta-C Standard* bezeichnet, besteht insgesamt aus vier Schichten zwischen Siliciumcarbid und Kupfer. Abbildung 6.32 zeigt schematisch den Schichtaufbau nach der Abscheidung. Bestimmt wird das Tiefenprofil mit der Rutherford-Rückstreu-spektroskopie. Die Schichtdicken von Tantal- bzw. Titan-carbid und Titan sind mit

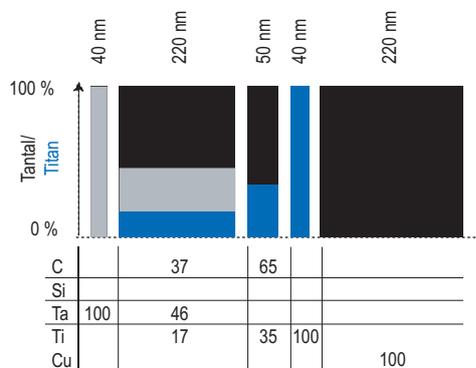


Abbildung 6.32: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der *Ti-Ta-C Standard* Beschichtung

6 Experimentelle Ergebnisse

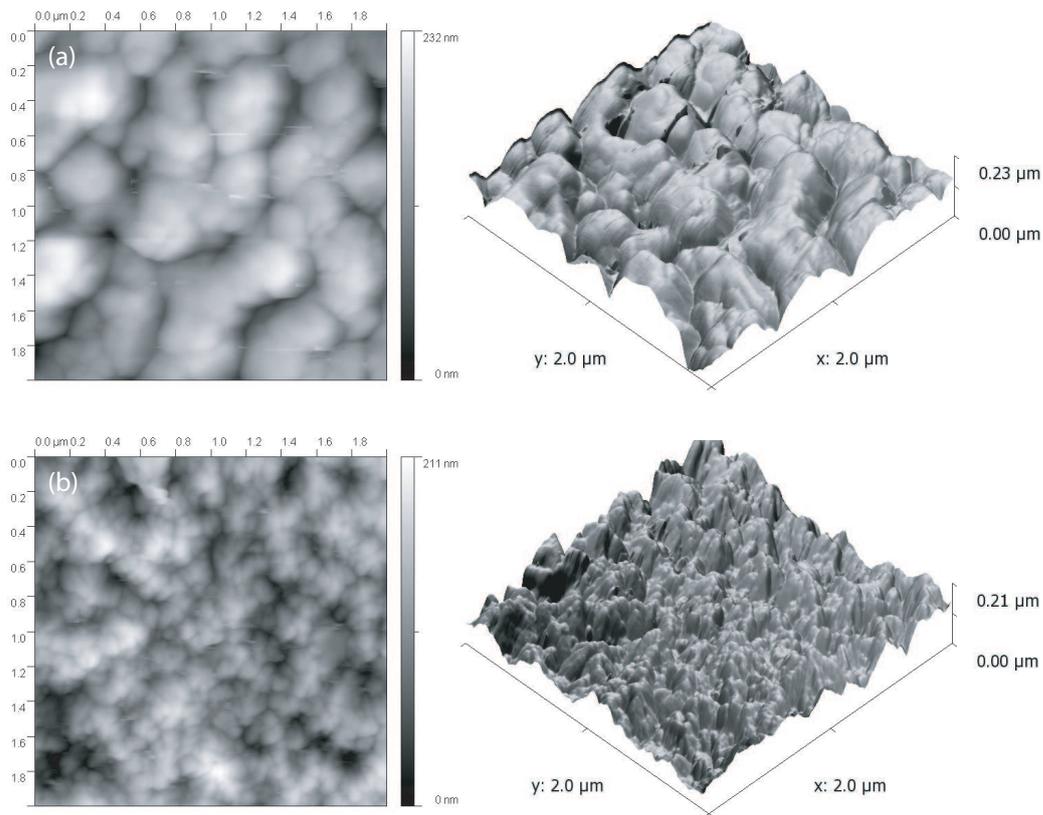


Abbildung 6.33: (a) Oberflächenstruktur der *Ti-Ta-C Standard-Schicht*, abgeschieden auf einer SCS-0 Faser; (b) Oberflächenstruktur einer unbeschichteten SCS-0 Faser

50 nm dünn gehalten, um die einzelnen Reaktionszonen zu beschränken. Die dünne Tantal bzw. Titanschicht stellen die "Opferschichten" für die reaktive Anbindung an die Faser bzw. Matrix dar. Die 200 nm dicke TiC/TaC-Mischschicht stellt die erste Diffusionsbarriere dar und dient als Haftvermittler zwischen der SiC/Ta-Grenzschicht und dem restlichen Schichtsystem. Die folgende 50 nm dünne Titancarbidschicht dient als zweite Diffusionsbarriere und Haftvermittler zwischen der TiC/TaC-Schicht und dem Titan.

Abgeschieden wird das System in zwei aufeinanderfolgenden Beschichtungen. Zunächst werden die dünne Tantalschicht, die etwa 200 nm dünne Ti-Ta-C-Schicht und die dünne Titancarbidschicht auf die Siliciumcarbidsubstrate und die Fasern aufgebracht. Als Targets dienen dabei eine Tantalkathode, an die eine Gleichspannung angelegt wird und eine Titancarbidschichtkathode, an die eine Wechselfspannung angelegt wird. Das Verhältnis von Titan zu Tantal in der Mischschicht beträgt nach der Abscheidung 1 : 2,5. Nach dem Wechsel der Kathoden werden Fasern und planare Substrate durch Ionenätzen von einer möglichen Oxidschicht befreit und schlussendlich die beiden 50 nm und 300 nm dünnen Titan- bzw. Kupferschichten aufgebracht. Rasterkraftmikroskopaufnahmen zeigen, dass die Schicht, ähnlich der Kupferschicht, in einer "blumenkohlartigen" Struktur aufwächst. Im Gegensatz zu der unbeschichteten Faser sind die Körner wesentlich größer (Abbildung 6.33). Die Rauigkeit der Oberfläche beträgt $R_a = 31$ nm.

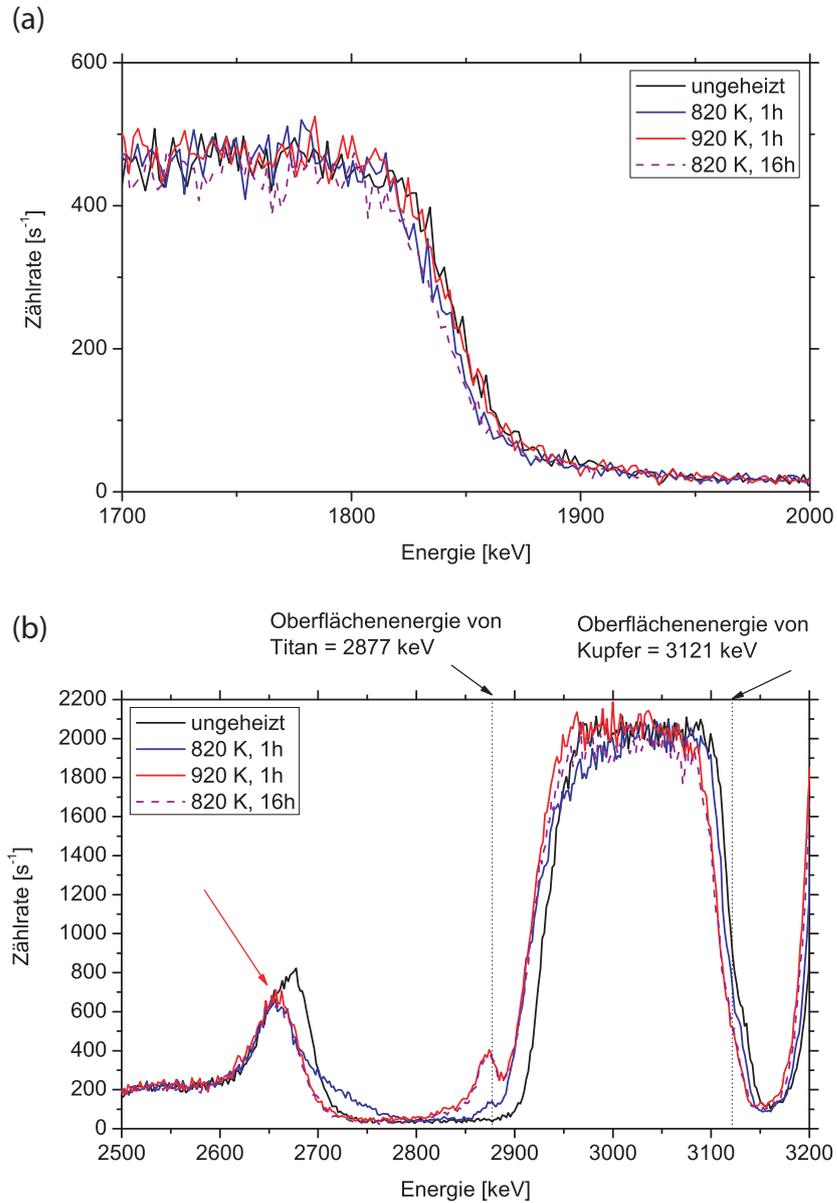


Abbildung 6.34: RBS-Spektren der SiC/Ti-Ta-C/Cu-Probe; (a) Unveränderte Siliciumkante nach unterschiedlichen Glüh Temperaturen und -zeiten deutet auf sehr geringe Diffusion zwischen Schichtsystem und Substrat hin; (b) gewünschte Interdiffusion zwischen Titan und Kupfer zur guten Anbindung der Faser an die Matrix; Messbedingungen: 4 MeV, ⁴He, Detektorwinkel 165°

Messung	Zerstäubungs- dauer [s]	Fluenz [10^{15} cm^{-2}]
1	unbehandelt	-
2	5	0.4
3	5	0.4
4	5	0.6
5	260	1.1
6	600	3.5
7	1200	8.3

Tabelle 6.1: Zerstäubungsdauer und Fluenzen der XPS-Messungen

Die RBS-Tiefenprofile nach den unterschiedlichen Glühtemperaturen und -zeiten zeigen sehr geringe Diffusion in dem Schichtsystem. Die Silicium-, die Kohlenstoff- und die Tantalante zeigen sich unverändert (Abbildung 6.34(a)). Lediglich zwischen der Kupfer- und Titanschicht kommt es ab 820 K und einer Glühdauer von einer Stunde zur beabsichtigten Interdiffusion. Deutlich ist die Abnahme der Titankonzentration zu erkennen sowie eine Diffusion des Titans in die Kupferschicht. Über die komplette Dicke lösen sich etwa drei bis vier Atomprozent Titan in der Kupferschicht. Zusätzlich bildet Titan mit dem Restgas-Sauerstoff des Ofens bereits nach einer Glüh Temperatur von 820 K eine etwa fünf Nanometer dünne Titanoxidschicht an der Oberfläche der Probe, die nach 16 Stunden Heizdauer auf etwa 20 nm anwächst. Erkennbar ist dies an der erhöhten Titankonzentration direkt an der Oberfläche und an der Verschiebung der Hochenergiekante des Kupfers zu niedrigeren Energien. Da Kupfer in Titancarbid nahezu unlöslich ist, kommt es zu keiner weiteren Diffusion des Kupfers in das Schichtsystem. Bestätigt wird dieses Verhalten einerseits durch Thermocalc-Rechnungen [151] und andererseits durch den Vergleich der Spektren für die für eine Stunde bei 920 K geheizte Probe und die 920/820 K Probe mit einer Haltezeit von 16 Stunden.

Untersuchungen mit Röntgenbeugung liefern keine neuen Erkenntnisse, da in dem betrachteten Winkelbereich von 20 bis 130 Grad keine neu entstandenen Peaks auf neue Phasen hindeuten. Dies zieht den Schluss nach sich, dass die möglichen Kristallite entweder zu klein sind, um sie mit dieser Methode zu detektieren, oder die abgeschiedenen Schichten auch nach den Wärmebehandlungen amorph sind.

Auf Grund dieser XRD-Ergebnisse wird, zum besseren Verständnis der Zwischenschicht, für die Ti-Ta-C-Schicht ein XPS-Zerstäubungstiefenprofil gemessen. Zu diesem Zweck werden Proben mit einer 300 nm dünnen Ti-Ta-C-Schicht, ohne abschließende TiC-, Ti- und Cu-Schichten hergestellt. Für das Zerstäubungstiefenprofil werden insgesamt neun Messungen durchgeführt: sieben Messungen bei Raumtemperatur und zwei abschließende Messungen nach einem in-situ Heizschritt auf 920 K. Für die einzelnen Messungen bei Raumtemperatur sind die unterschiedlichen Schritte in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Zur Kalibrierung der Energieachse wird vor dem Versuch eine Goldprobe gemessen und die

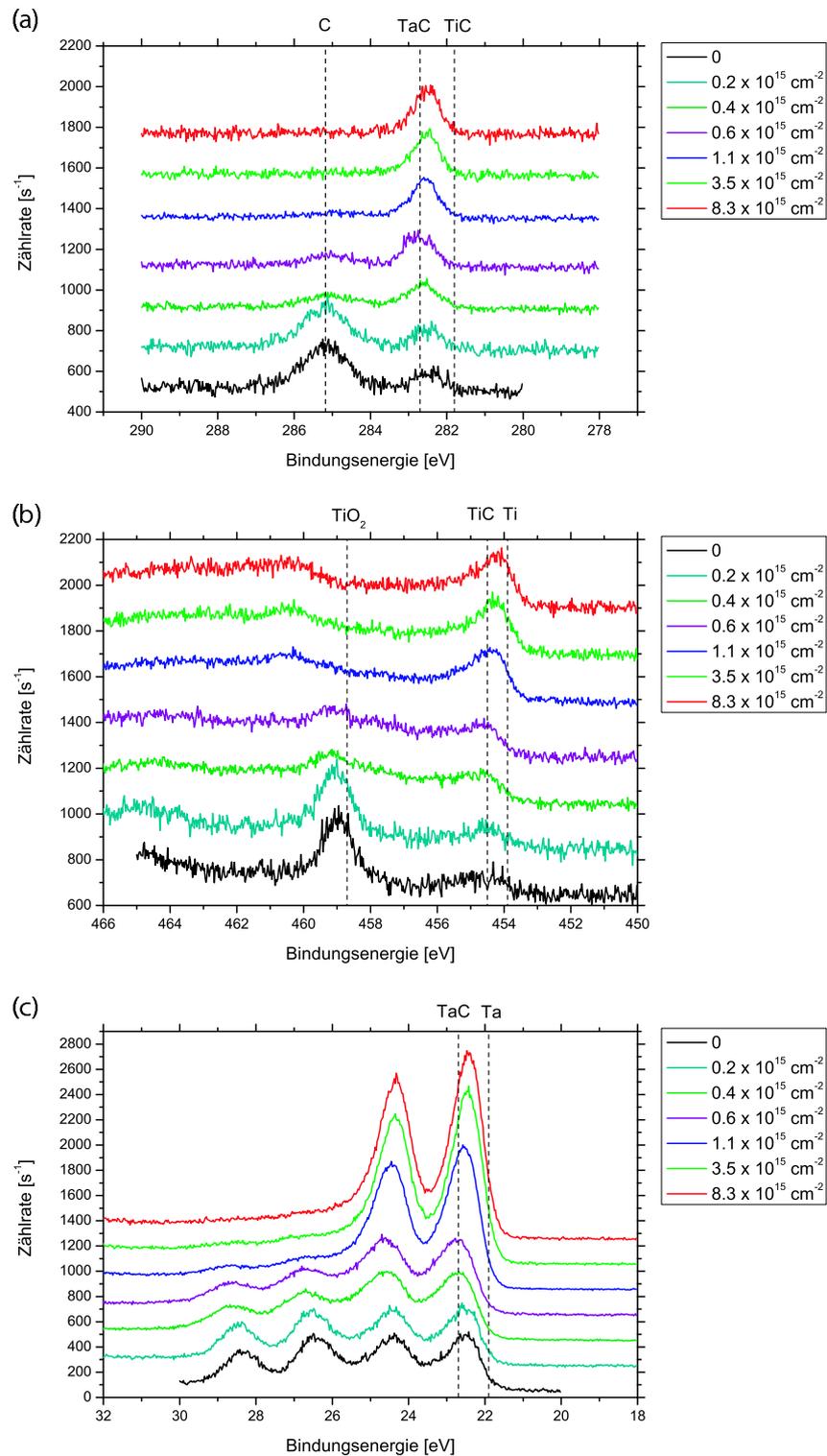


Abbildung 6.35: (a) C1s-Signal, (b) Ti2p-Signal und (c) Ta4f-Signal einer Ti-Ta-C-Schicht nach unterschiedlichen Fluenzen. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Oberflächenoxide nach den ersten vier Zerstäubungsschritten

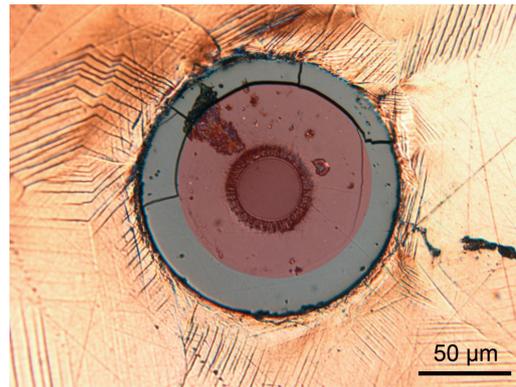


Abbildung 6.36: Optische Aufnahme einer gedrückten Faser. Die Aufsetzfläche des Indenters ist rötlich eingefärbt. Deutlich zu erkennen sind ein Bruch der Faser entlang der Indenterkante sowie Fließfiguren der Kupfermatrix

Achse entsprechend angepasst. Die Fluenzen werden gering gewählt, damit keine präferentielle Zerstäubung auftritt. Wie Abbildung 6.35 (a-c) zeigt, sind die ersten vier Spektren von Oberflächenoxiden, die bei der Lagerung an Luft entstehen, dominiert. Erst ab einer Fluenz von $1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, was etwa der Erosion einer Monolage entspricht, sind die Oxide entfernt. In dem C1s-Signal (a) erkennt man deutlich, dass in der Ti-Ta-C-Schicht kein stöchiometrisches TiC zu finden ist. Es liegt entweder ausschließlich TaC vor (Bindungsenergie = 282,7 eV [152]) oder eine Mischung aus TaC und nichtstöchiometrischem Titancarbid Ti_xC_y (Bindungsenergie = 282,6 eV [153]). Zudem ist der gesamte vorhandene Kohlenstoff als Carbid gebunden. In diesem Zusammenhang ist allerdings anzumerken, dass alleine durch Ionenbeschuss eine Carbiddbildung angeregt werden kann [146]. Die Ergebnisse aus dem C1s-Signal korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen, die aus den metallischen Titan- (b) und Tantalensignalen (c) abgeleitet werden können. Das Titansignal zeigt einen Peak bei der Bindungsenergie von metallischem Titan, während das Tantalsignal einen Peak bei TaC aufweist. Nur aus dem Tantalsignal ist aber nicht auszuschließen, dass zusätzlich zu dem Carbid noch metallisches Tantal vorliegt. Beide Spektren zeigen zudem Peaks bei den jeweiligen Oxiden TiO_2 und Ta_2O_5 , die jeweils nach den ersten Zerstäubungsschritten verschwinden. Ein in-situ Heizschritt auf 920 K hat keinen Einfluss auf die jeweiligen Peakpositionen.

Die Interdiffusion der beiden Elemente sorgt wie erwartet für eine sehr gute Anbindung der Faser an die Matrix. Dies zeigen Push-out-Versuche (Abbildung 6.37). Die Adhäsion ist bis zu fünfmal besser im Vergleich zu Fasern ohne Zwischenschicht. Weiterhin zeigen sich keine starken Vorschädigungen der Fasern, so dass alle Fasern in *Fall I* (vergleiche 4.2.3) sortiert werden können. Die Fasern selbst sind z.T. unter der Last und auf Grund der hervorragenden Anbindung direkt an der Kante des Indenters gebrochen (Abbildung 6.36). Es lassen sich zudem am Rand der gedrückten Fasern ausgeprägte Fließfiguren beobachten, die auf signifikante plastische Verformungen hinweisen. Exakte Grenzflächeneigenschaften lassen sich allerdings auf Grund der starken Deformationen der Proben nicht ermitteln.

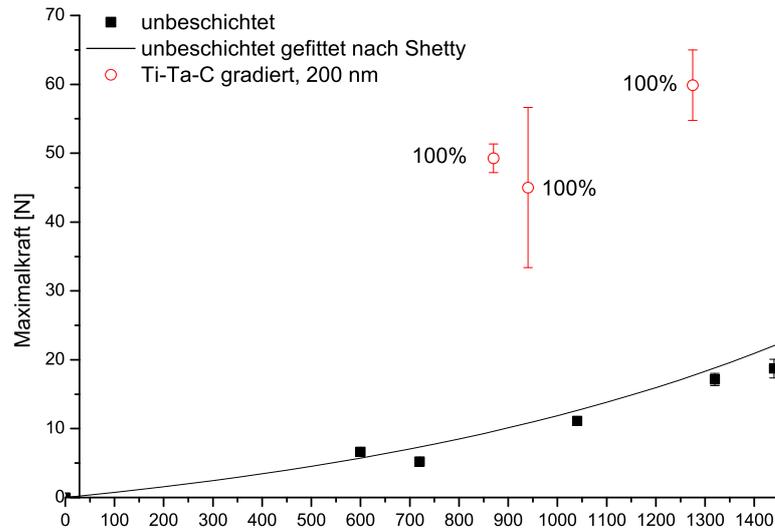


Abbildung 6.37: Push-out-Ergebnisse des Ti-Ta-C-Schichtsystems im Vergleich zu unbeschichteten Fasern

Der große Vorteil der Ti-Ta-C-Zwischenschicht liegt aber nicht nur in der hervorragenden Anbindung an die Matrix, sondern vor allem in der geringen Beeinträchtigung der Festigkeit der Siliciumcarbidfaser. Dies machen Einzelfaserzugversuche an ungeheizten und geheizten Fasern deutlich (Abbildung 6.38). Direkt nach der Beschichtung und auch nach einer Glühdauer von einer Stunde bei 620 K liegt die Zugfestigkeit auf dem Niveau der unbehandelten Faser. Erst nach einer Glüh Temperatur von 920 K sinkt die Zugfestigkeit unter den Wert der unbeschichteten Fasern auf 1900 MPa ab. Nach 16 Stunden bei 920/820 K liegt die Festigkeit der Fasern unverändert bei 1900 MPa, das auf eine, in dem Temperaturbereich bis 920 K, thermisch stabile Faserbeschichtung hinweist.

Um für die Finite-Elemente-Methode benötigte Schichtkennwerte zu ermitteln, wird die Methode der Nanoindentierung angewendet (Kapitel 4.2.3). Zu diesem Zweck werden 300 nm dünne Ti-Ta-C-Schichten ohne abschließende TiC-, Ti- und Cu-Beschichtung hergestellt. Als Substrat dienen hier kleine Siliciumwafer, da diese eine sehr gute Oberflächenqualität mit einer geringen Rauigkeit besitzen [154]. Die Eindrücke werden kraftgeregelt gesetzt. Abbildung 6.39 zeigt die Ergebnisse für den Elastizitätsmodul (E) und die Härte (H) in Abhängigkeit der aufgebrachten Kraft. In Klammern sind die entsprechenden Tiefen der Eindrücke in Nanometern angegeben. Für die niedrigen Kräfte von 0.5 mN bis 1 mN ist die plastische Zone noch nicht voll ausgebildet, daher fließen die Ergebnisse nicht in die Berechnung der Eigenschaften mit ein. Bis der Einfluss des Siliciumsubstrates deutlich sichtbar wird (ab einer Kraft von etwa 4 mN), liegt der E-Modul der Schicht bei 265 GPa und die Härte bei 26.5 GPa. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Rubinshtein [155] und Fang [156],

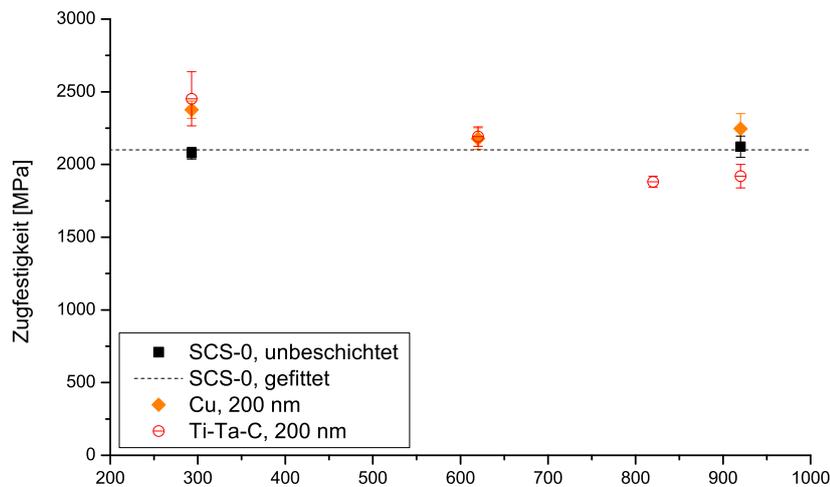


Abbildung 6.38: Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glühtemperaturen von unbeschichteten SCS-0 Fasern, reinem Kupfer und dem Schichtsystem Ti-Ta-C; Glühdauer: 1 h

für TaC- ($H = 24\text{-}25$ GPa) bzw. TiC-Schichten ($H = 21\text{-}24$ GPa und $E = 265\text{-}272$ GPa). Bei größeren Kräften nimmt der Einfluss des Substrates stark zu und die gemessenen Härtewerte und Elastizitätsmoduli nähern sich den Werten für den unbeschichteten Siliciumwafer ($H = 12\text{-}14$ GPa und $E = 160$ GPa [154]) an.

6.7.1 Variation der Ti-Ta-C-Abscheidparameter

Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse der verschiedenen Zwischenschichtwerkstoffen an Hand der in Kapitel 2 formulierten Anforderungen erweist sich das Schichtsystem Ti-Ta-C als Kandidat mit dem größten Potenzial. Das Schichtsystem zeigt eine hohe thermische Stabilität in dem relevanten Temperaturbereich bis 920 K, eine sehr gute Anbindung an Faser und Matrix sowie eine geringe Beeinträchtigung der Faserzugfestigkeit. Um die Schichteigenschaften, und damit die Faser/Matrix Grenzfläche weiter zu optimieren werden die Abscheidparameter variiert und eine dicke TiC/TaC Mischschicht abgeschieden. Die Variation der Parameter beschränkt sich auf den Argondruck während der Abscheidung sowie das Anlegen einer Bias-Spannung an den Substratteller. Durch die Variation des Druckes während der Abscheidung verändert sich die mittlere freie Weglänge der Atome/Ionen und somit die Energie der Teilchen mit der sie auf dem Substrat auftreffen. Dies ändert die intrinsischen Spannungen der aufwachsenden Schicht signifikant [157, 158].

Beim Anlegen einer Bias-Spannung erzeugt das Ionenbombardement der Substrate Punktdefekte und erhöht damit die Keimdichte (Keime pro m^2). Als Keime werden Atome bezeichnet, die genügend Energie besitzen, um als Adatome auf der Oberfläche gebunden zu werden.

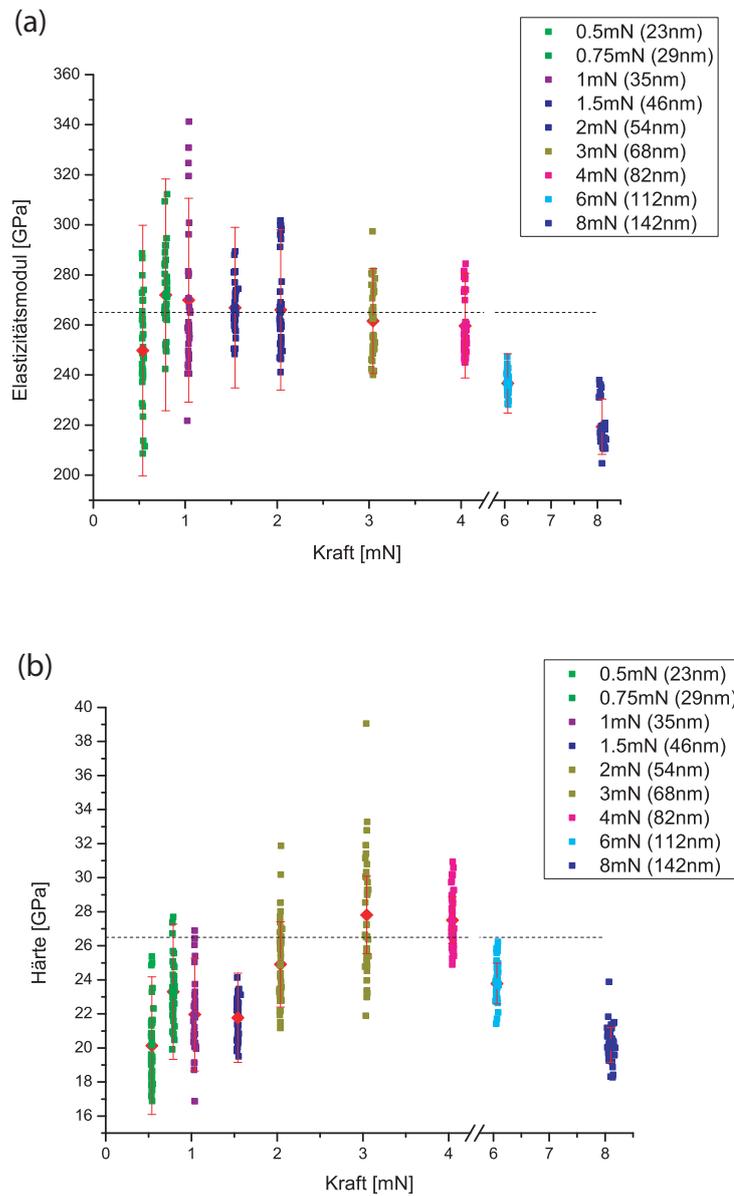


Abbildung 6.39: Ergebnisse der Nanoindentierung für die Ti-Ta-C-Schicht; (a) Elastizitätsmodul; (b) Härte

Durch Anlagerung von Adatomen entstehen aus den Keimen zusammenhängende Schichten. Die Struktur der Kristallite wird zudem dichter und die Durchmesser größer [112]. Insgesamt werden fünf unterschiedliche Probenarten hergestellt:

1. Anlegen einer Bias-Spannung von etwa 60 V während der kompletten Abscheidung (*Ti-Ta-C I*)
2. Anlegen einer Bias-Spannung von etwa 110 V während der kompletten Abscheidung (*Ti-Ta-C II*)
3. Abscheidung bei erhöhtem Gasfluss von 40 sccm bei 60 V Bias-Spannung (*Ti-Ta-C III*)
4. Abscheidung bei erhöhtem Gasfluss von 80 sccm bei 60 V Bias-Spannung (*Ti-Ta-C IV*)
5. Dicke der Mischschicht TiC/TaC insgesamt 1 μm (*Ti-Ta-C V*)

6.7.2 Ergebnisse der unterschiedlichen Ti-Ta-C-Schichtsysteme

Nach der Abscheidung der Schichten mit den unterschiedlichen Prozessparametern lässt sich feststellen, dass die Oberflächenstruktur und die Rauigkeit der Fasern z.T. starke Unterschiede aufweisen. Rasterkraftmikroskopaufnahmen (*atomic force microscopy*, AFM) des Schichtsystems *Ti-Ta-C Standard*, *Ti-Ta-C II*, *Ti-Ta-C III* und *Ti-Ta-C V* in Abbildung 6.40 zeigen die Oberfläche der jeweiligen Faser. Neben den 2D-Ansichten, an denen sich die Korngrößen abschätzen lassen, sind 3D-Ansichten abgebildet, die einen sehr guten Eindruck über die Oberflächenstruktur vermitteln.

Die Beschichtung *Ti-Ta-C Standard* (Abbildung 6.40(a)) repräsentiert hierbei das Referenzsystem, an dem die optischen Änderungen der Faseroberfläche beurteilt werden. Die Rauigkeit dieser Schicht liegt bei $R_a = 31$ nm. Die Korngröße der durch knapp 230 nm tiefe Gräben getrennten, rundlichen Körner liegt im Mittel bei einem Durchmesser von etwa 300 nm.

Die Faseroberfläche der Schicht, abgeschieden bei 110 V Bias-Spannung (*Ti-Ta-C II*), zeigt eine eindeutige Ausrichtung der Körner, verursacht durch den schrägen Einfall der Argon-Ionen während der Abscheidung (Abbildung 6.40(b)). Im Gegensatz zur Schicht ohne Bias-Spannung sind die Körner zudem erheblich kleiner (im Durchschnitt 200 nm) und weisen eine leicht elliptische Form auf. Zusätzlich sind die Gräben zwischen den Körnern sehr fein und stellen damit eine Vielzahl möglicher Fehlstellen dar. Die Rauigkeit der Fasern liegt bei $R_a = 31$ nm.

Das Schichtsystem *Ti-Ta-C III* (Abbildung 6.40(c)), abgeschieden bei erhöhtem Reaktionsdruck und 60 V Bias-Spannung, zeigt eine sehr homogene und mit einer Rauigkeit von $R_a = 19$ nm verhältnismäßig glatte Oberfläche ohne tiefe Abgrenzungen der einzelnen Körner zueinander. Es bilden sich längliche Körner, die z.T. nahezu einen Mikrometer Länge aufweisen. Der zusätzliche Argonbeschuss der Fasern während der Beschichtung ist an der Form bzw. an der Oberflächenstruktur, im Gegensatz zur Schicht *Ti-Ta-C II*, nicht zu erkennen.

Sowohl in der 2D- wie auch in der 3D-Ansicht der *Ti-Ta-C V* Beschichtung sind die knapp 330 nm tiefen Gräben, die die einzelnen Körner voneinander trennen, deutlich zu erkennen

Beschichtung	Ar-Gasfluss	Bias-Spannung	Ti/Ta-Verhältnis
Standard	20 sccm	0 V	1/2.5
Ti-Ta-C I	20 sccm	60 V	1/3.5
Ti-Ta-C II	20 sccm	110 V	1/8
Ti-Ta-C III	40 sccm	60 V	1/5
Ti-Ta-C IV	80 sccm	60 V	1/5
Ti-Ta-C V	20 sccm	0 V	1/2.5

Tabelle 6.2: Einfluss der Abscheideparameter auf das Verhältnis Titan zu Tantal

(Abbildung 6.40(d)). Sie bilden eine stark zerklüftete Oberfläche, die einerseits eine Vielzahl möglicher Schwachstellen bietet und andererseits durch Porenbildung während der Herstellung eine gute Anbindung der Faser an die Matrix erschwert. Wie erwartet, ist die Rauigkeit mit $R_a = 48$ nm gegenüber den anderen Fasern deutlich erhöht.

Durch die unterschiedlichen Abscheideparameter ändert sich auch das Ti/Ta-Verhältnis der Ti-Ta-C Schicht. Die Ursache hierfür liegt in der präferentiellen Zerstäubung der Probenoberfläche beim Anlegen der Bias-Spannung. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung der schweren Atome gegenüber den leichteren. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die Änderung des Ti/Ta-Verhältnisses mit der Bias-Spannung. Vom Gasfluss bzw. dem Druck in der Reaktionskammer ist das Verhältnis nicht abhängig, da hier nur die freie Weglänge der Atome und Ionen beeinflusst wird. Um den Einfluss des Verhältnisses von Titan zu Tantal unabhängig von einer angelegten Bias-Spannung zu untersuchen, werden zwei zusätzliche Proben hergestellt, die, durch eine geringere bzw. höhere Sputterrate für Tantal während des Beschichtungsprozesses, ein Ti/Ta-Verhältnis von 1 : 1 bzw. 1 : 6 besitzen. Die Ergebnisse der Einzelfaserzugversuche zeigen eine erhöhte Zugfestigkeit im ungeheizten Zustand gegenüber der *Ti-Ta-C Standard* Beschichtung (Abbildung 6.42). Nach einer Glüh Temperatur von 920 K liegen alle drei Fasertypen auf gleichem Niveau. Die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern hängt damit nicht von dem Verhältnis Titan zu Tantal ab. Die entscheidenden Faktoren sind vielmehr Oberflächenbeschaffenheit und intrinsische Spannung der aufwachsenden Schicht.

Mit Hilfe der Einzelfaserzugversuche lassen sich die Unterschiede in den Zugfestigkeiten der Fasern bestimmen. Dabei zeigt sich, dass die Oberflächenstruktur direkten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Guo et al. [60], die zeigen, dass für SCS-0 Fasern die Rissausbildung und damit die Zugfestigkeit vor allem durch Oberflächendefekte beeinflusst wird. Die *Ti-Ta-C V*-Abscheidung, die sehr tiefe Gräben, die als mögliche Kerben wirken können, an der Oberfläche der Fasern aufweist, besitzt die geringste Zugfestigkeit. Nach den Wärmebehandlungen liegt sie unterhalb der Zugfestigkeit der unbeschichteten Fasern sowie der *Ti-Ta-C Standard*-Beschichtung (Abbildung 6.41). Auch das Schichtsystem *Ti-Ta-C II*, abgeschieden mit 110 V Bias-Spannung, das eine stark strukturierte Oberfläche aufweist, besitzt eine vergleichsweise niedrige Zugfestigkeit. Sie liegt mit 2550 MPa nur geringfügig über der Zugfestigkeit der *Ti-Ta-C Standard*-Schicht. Nach der Glüh Temperatur von 920 K für eine Stunde, liegt die Zugfestigkeit der Faser auf dem Niveau der unbeschich-

6 Experimentelle Ergebnisse

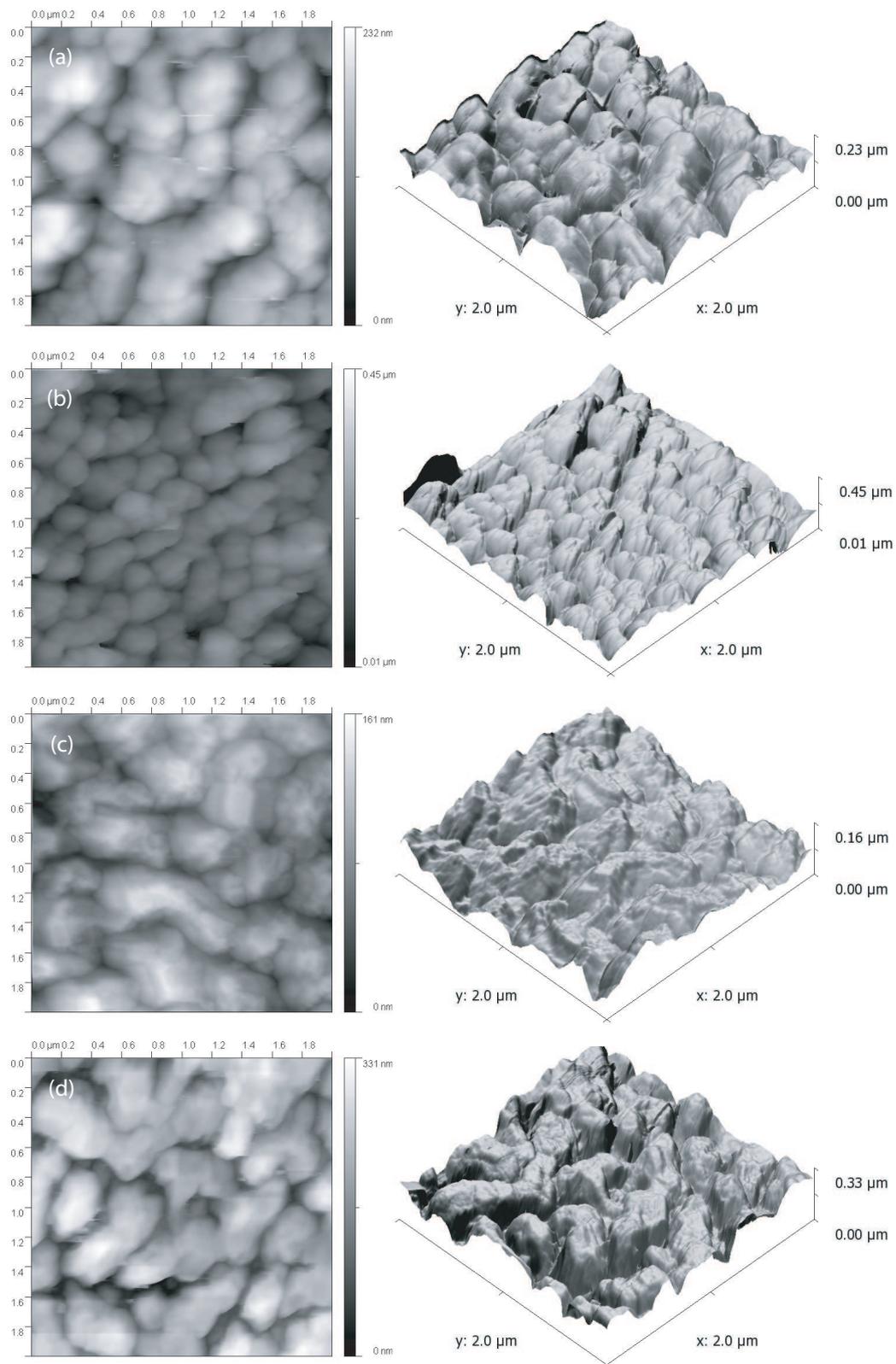


Abbildung 6.40: Vergleich der Oberflächenstrukturen unterschiedlich abgeschiedener Ti-Ta-C-Schichtsysteme; (a) *Ti-Ta-C Standard*, (b) *Ti-Ta-C II*, (c) *Ti-Ta-C III*, (d) *Ti-Ta-C V*

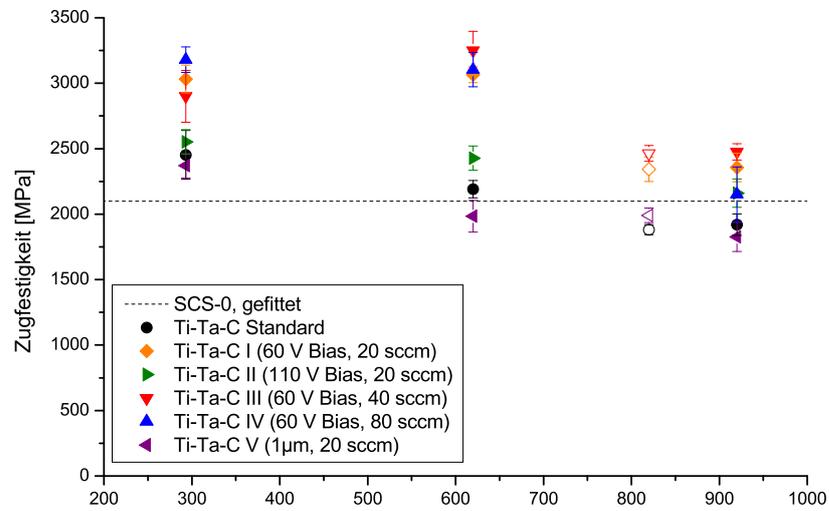


Abbildung 6.41: Vergleich der Zugfestigkeiten der unterschiedlich abgeschiedenen Ti-Ta-C-Zwischenschichten; neben den nur eine Stunde geheizten Fasern (volle Symbole) sind zusätzlich Festigkeitswerte für Fasern nach 16 Stunden bei 820 K eingezeichnet

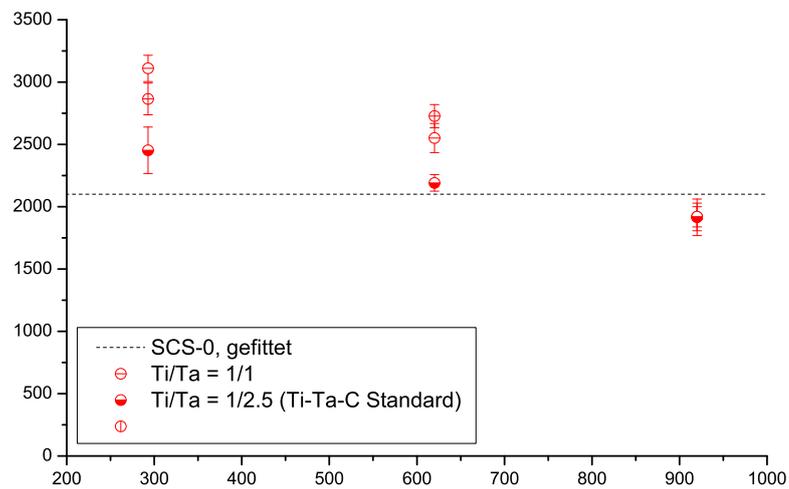


Abbildung 6.42: Einfluss des Verhältnisses Titan zu Tantal auf die Zugfestigkeit der Fasern; Glühdauer: 1 h

teten Fasern. Wesentlich höhere Zugfestigkeiten zeigen die Fasern mit einer Ti-Ta-C-Schicht, abgeschieden mit einer Bias-Spannung von 60 V (*Ti-Ta-C I*, *Ti-Ta-C III*, *Ti-Ta-C IV*). Wie Abbildung 6.40(c) verdeutlicht, ist hier die Oberflächenstruktur am homogensten und die Rauigkeit am niedrigsten. Direkt nach der Abscheidung liegen die Zugfestigkeitswerte im Bereich von 3000 MPa. Im Rahmen der Fehlerbalken bleibt dieser Wert auch nach der Glühtemperatur von 620 K konstant. Erst nach 920 K sinkt die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern auf 2300 bis 2500 MPa ab. Sie liegt damit aber um gut 200 bis 400 MPa höher als für die unbeschichteten Fasern. Auch nach einem Glühprozess von einer Stunde bei 920 K und 16 Stunden bei 820 K liegt die Zugfestigkeit der Fasern deutlich über der der unbeschichteten Fasern. Dies zeigt, dass das Schichtsystem in dem relevanten Temperaturbereich stabil bleibt.

Für weitergehende Untersuchungen und die Herstellung von Verbundproben wird die Beschichtung *Ti-Ta-C III* gewählt, da sie nach den Wärmebelastungen die höchste Zugfestigkeit der unterschiedlichen Beschichtungen aufweist und somit über die thermisch stabilste Faser/Zwischenschicht-Grenzfläche verfügt. Dies bestätigen auch Einzelfaserzugversuche an Proben, die 480 Stunden gegläht worden sind. Bleibt die Zugfestigkeit der *Ti-Ta-C III*-Beschichtung nach einer Glühdauer von 16 Stunden noch konstant bei 2500 MPa, steigt der Wert nach einer Dauer von 480 Stunden auf etwa 3000 MPa an. Dies liegt an dem Abbau der Diffusionsgradienten in dem Schichtsystem und einer einhergehenden Stabilisierung der Schichten. Röntgenbeugungsmessungen an der 480 Stunden geheizten Probe, die das Verschwinden nicht-stöchiometrischer Tantalcarbidpeaks zeigen, bestätigen diese Beobachtung.

Rutherford-Rückstreupektroskopie-Untersuchungen an planaren Proben weisen nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 920/820 K eine geringe Silicium- und Tantal diffusion in höher liegende Schichten nach. Die Grenzschicht zwischen Tantal und Siliciumcarbid bleibt allerdings in der Zusammensetzung nahezu unverändert. Deutlich wird dies in Abbildung 6.44, die die Tiefenprofile nach einer Glühdauer von 16 und 480 Stunden zeigt. Zum besseren Verständnis ist die Tantalkonzentration zusätzlich grafisch in dem Tiefenprofil wiedergegeben. Das Verhältnis von Tantal zu Silicium in der etwa 35 nm ($1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) dünnen Grenzschicht beträgt etwa 1 : 2, was auf das Tantalsilicid TaSi_2 hindeutet. Diese Phase kann mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Zudem zeigen die Ergebnisse eine Bildung von Ta_2C . Im Fall der 480 Stunden geheizten Probe erkennt man zusätzlich mehrere Peaks, die Titandioxid zugeordnet werden können, das sich in einer etwa 90 nm ($4,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) dünnen Schicht an der Oberfläche der Probe gebildet hat (Abbildung 6.44(b)).

In Zusammenarbeit mit der TU Warschau werden zusätzlich TEM- und HREM-Untersuchungen an Verbundproben mit einer *Ti-Ta-C III*-Beschichtung durchgeführt. Der EDX-Linescan senkrecht zur Zwischenschicht zeigt eine sehr deutliche Interdiffusion der Elemente. Im Gegensatz zu den RBS-Messungen zeigt sich eine starke Kupfer- und Siliciumdiffusion in die Zwischenschicht. Dies liegt vor allem an der unterschiedlichen Kornstruktur der verwendeten Substrate (Kapitel 7). Trotz der stärkeren Kupfer- und Siliciumdiffusion erkennt man eine intakte Ti-Ta-C-Zwischenschicht, die weder in die Faser noch in die Matrix diffundiert ist.

Bei der Herstellung der TEM-Proben ist anzumerken, dass die Probenpräparation (schleifen,

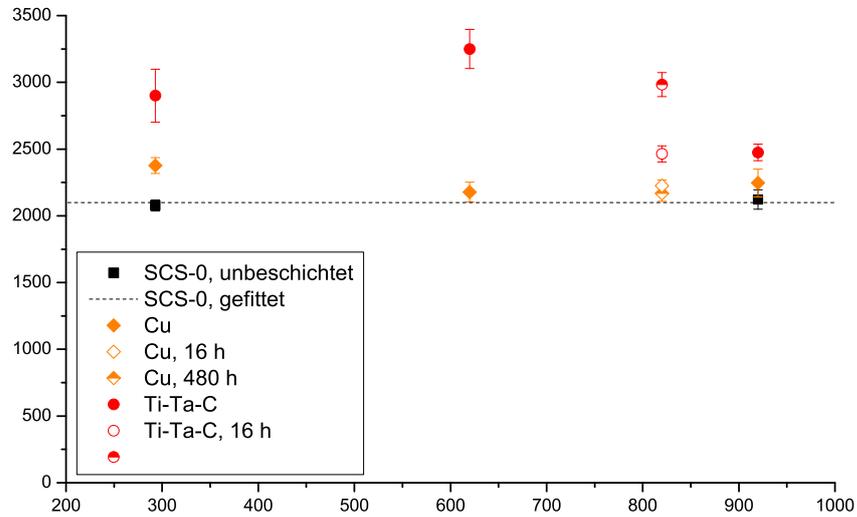


Abbildung 6.43: Vergleich der Zugfestigkeiten der unbeschichteten Fasern, Fasern mit einer 200 nm Kupferschicht und Fasern mit dem optimierten Ti-Ta-C III Schichtsystem nach einer Glühdauer von einer Stunde und Langzeitversuchen von 16 bzw. 480 Stunden

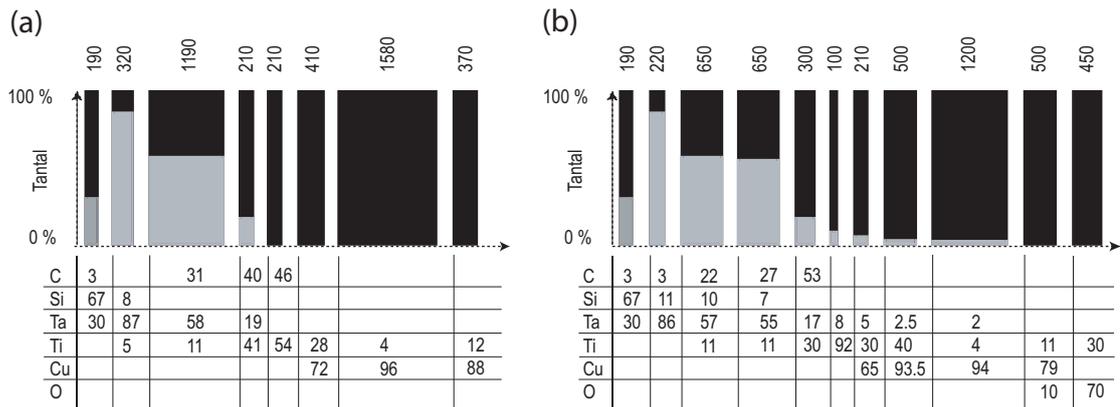


Abbildung 6.44: RBS-Tiefenprofile und Schichtkonzentrationen einer *Ti-Ta-C III*-Beschichtung nach (a) 16 und (b) 480 Stunden; neben der Schichtzusammensetzung in Prozent ist zusätzlich die Tantalkonzentration der Schichten grafisch dargestellt. Die Dicke der Schichten ist in Nanometern angegeben

6 Experimentelle Ergebnisse

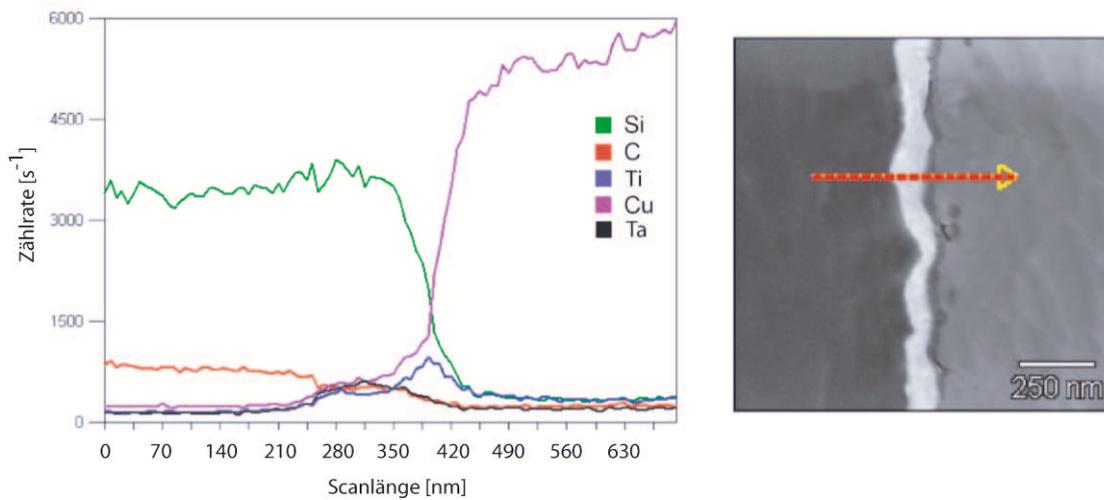


Abbildung 6.45: Ein EDX-Linescan senkrecht zur *Ti-Ta-C III*-Zwischenschicht zeigt eine starke Interdiffusion der einzelnen Elemente

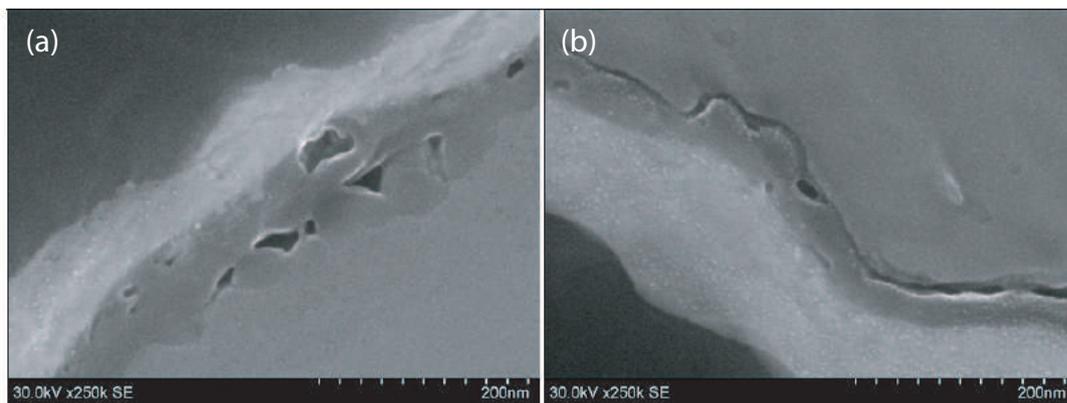


Abbildung 6.46: (a) geringe Porosität in der Ti/Cu-Übergangsschicht; (b) Riss durch Ti/Cu-Schicht, dem schwächsten Teil der Ti-Ta-C-Schicht

dünnen mit einem Dimpler und abschließendem Ionenpolieren) äußerst kompliziert ist. Bei der Bearbeitung der Verbundproben fallen die Fasern z.T. aus der Matrix heraus, wenn die Probendicke auf wenige hundert Nanometer gedünnt ist. Dadurch lassen sich keine brauchbaren TEM-Proben herstellen, auf der anderen Seite erlangt man dadurch Erkenntnisse über die Schwachstelle der Zwischenschicht. Im Fall der Ti-Ta-C-Schicht liegt sie im Übergangsbereich Titan zu Kupfer (Abbildung 6.46(b)). Weiterhin ist festzustellen, dass die Ti/Cu-Übergangsschicht geringe Porosität aufweist, vermutlich eine Ursache dafür, dass die Zwischenschicht an dieser Stelle versagt (Abbildung 6.46(a)).

Diese Annahme wird durch TEM-Proben bestätigt, die mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (*focused ion beam*, FIB) hergestellt worden sind. Abbildung 6.47 zeigt eine TEM-Lamelle einer Verbundprobe mit *Ti-Ta-C III*-Zwischenschicht (6.7.1). Die Verbundprobe ist vor der Untersuchung 480 Stunden bei 820 K geheizt worden. Danach zeigen einige Fasern, durch diese

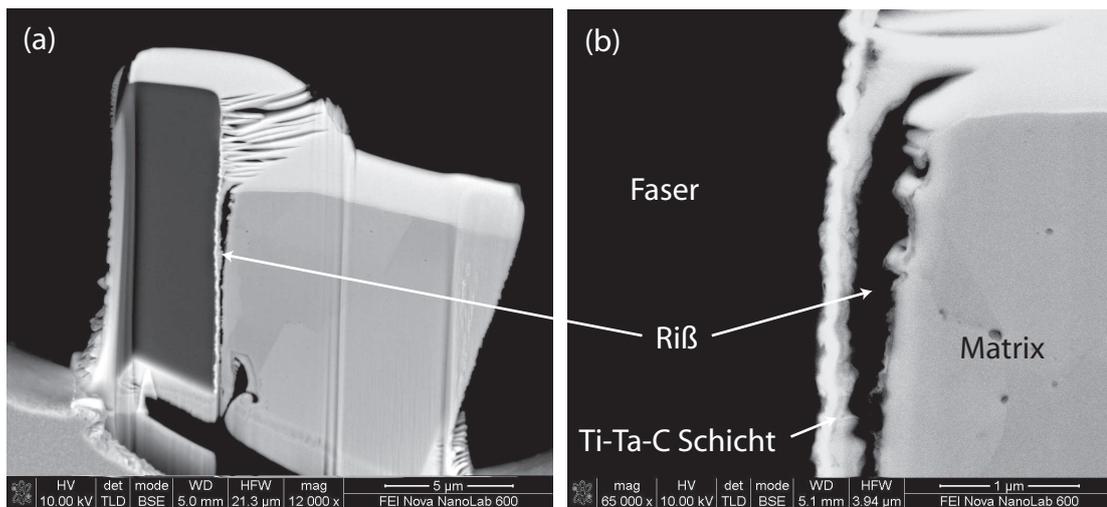


Abbildung 6.47: (a) Großaufnahme der TEM-Lamelle; deutlich zu erkennen ist die Platin-Schutzbeschichtung sowie der Riss zwischen Faser und Matrix; (b) Detailaufnahme der TEM-Lamelle, die veranschaulicht, dass die Verbindung Titan/Kupfer die Schwachstelle der Ti-Ta-C-Beschichtung ist

thermische Belastung verursacht, Risse an der Ti/Cu-Grenzfläche. Diese Risse sind allerdings nur auf die Oberfläche der Verbundprobe beschränkt. Die tantal- wie die titanreiche Schicht des Ti-Ta-C-Schichtsystems sind auch nach der Wärmebehandlung noch sehr gut an die Faser angebunden. Weiterhin erkennt man, dass sich die Fasern, ebenfalls durch die Wärmebehandlung verursacht, etwa 4-5 µm über die Matrixoberfläche herausgearbeitet haben.

6.7.3 Dreipunkt-Biegeversuche an SiC/Cu-Verbundwerkstoff mit optimierter Ti-Ta-C-Zwischenschicht

In der vorliegenden Arbeit werden Dreipunkt-Biegeversuche dazu verwendet, um einen qualitativen Vergleich der Eigenschaften von weichgeglühtem Kupfer, CuCrZr und den siliciumcarbidfaserverstärkten Kupferverbundwerkstoffen mit SCS-6 und SCS-0 Fasern zu ziehen. CuCrZr ist das Standardwärmesenkenmaterial, das in den Planungen für die Fusionsexperimente Wendelstein 7-X [159] und ITER [21–23] eine große Rolle spielt. Der Vergleich mit weichgeglühtem Kupfer, dem Matrixmaterial der beiden Verbundwerkstoffe, gibt Aufschluss über die Qualität der Faserverstärkung. Die Herstellung des Verbundwerkstoffes mit SCS-6 Fasern ist in den Arbeiten von Popescu [49] und Brendel [50–52] ausführlich beschrieben. Der Verbund aus SCS-0 und Kupfer mit optimierter Faser/Matrix-Grenzfläche (*Ti-Ta-C III*-Zwischenschicht) ist in der vorliegenden Arbeit entwickelt worden. Der Biegeversuch wird ausgewählt, da bei Zugversuchen das Faserbündel aus den weichen Kupfergewindeköpfen herausgezogen wird und somit keine Aussage über die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes getroffen werden können. Wegen der plastischen Verformung der Auflagestellen lassen sich jedoch keine quantitativen Biege-Moduli für die vier Proben angeben. Da aber die Verformung der Auflagestellen bei allen Proben nahezu identisch ist, erhält man trotzdem wichtige Informationen über die Bruchfläche

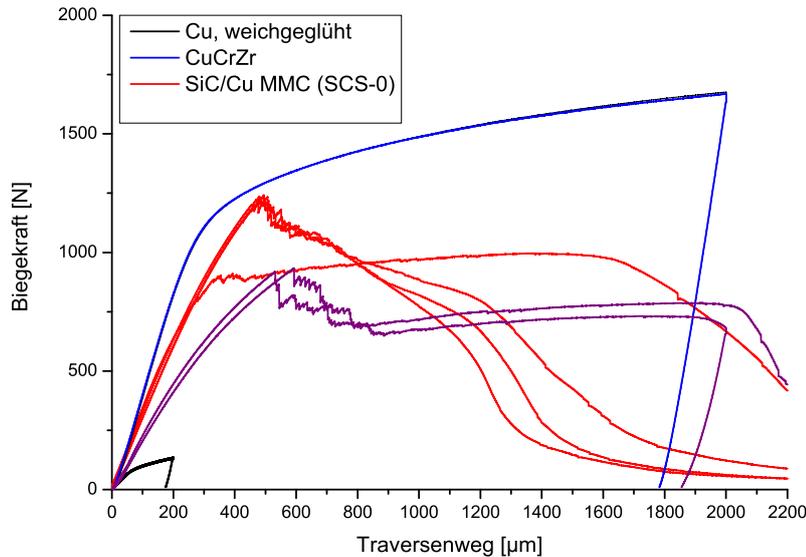


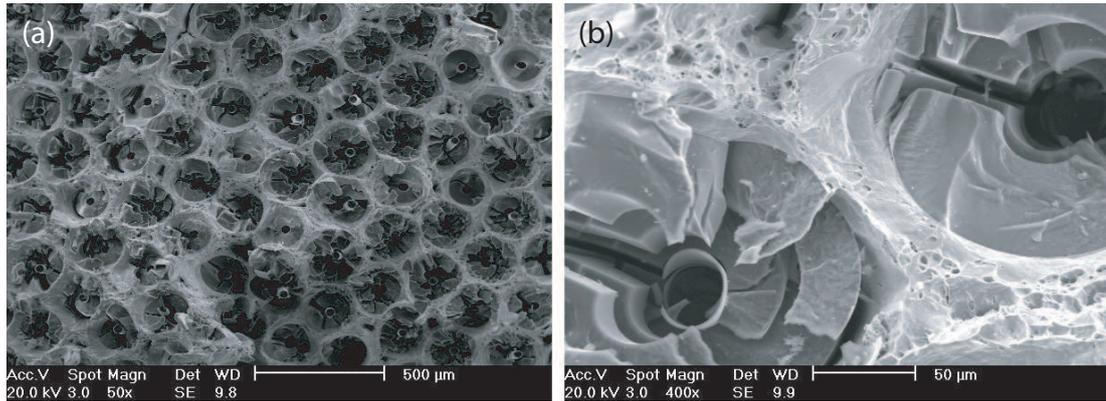
Abbildung 6.48: Vergleich der Lastkurven des 3-Punkt-Biegeversuches für Cu, CuCrZr und den SiC/Cu Verbundwerkstoffen mit SCS-6 und SCS-0 Fasern

des Verbundwerkstoffes sowie einen guten Vergleich der elastischen Werkstoffeigenschaften der vier unterschiedlichen Werkstoffe.

Die Abmessungen der Biegeproben sind: Länge = 25 mm, Durchmesser = 4 mm. Die Oberfläche der Proben hat eine Rauigkeit von $R_a = 0,37 \mu\text{m}$. Der Faservolumenanteil der Verbundproben beträgt zwischen 21 und 23 %. Die Versuchsgeschwindigkeit liegt bei $5 \mu\text{m}$ pro Sekunde. Die Versuche mit reinem Kupfer werden bei einer Verformung von $200 \mu\text{m}$ abgebrochen, die Versuche mit CuCrZr bei einer Verformung von $2000 \mu\text{m}$.

Die weichgeglühte Kupferprobe wird bereits bei einer Kraft von wenigen Newton plastisch verformt. Die Lastkurve der SCS-6/Cu-Verbundprobe zeigt eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ab einer Biegekraft von knapp 950 N versagen die ersten Fasern (Abbildung 6.48) und es kommt zu einer starken plastischen Verformung des Werkstoffes. Im Gegensatz dazu versagen die ersten Fasern des SCS-0/Cu-Verbundwerkstoffes erst ab einer Kraft von knapp 1250 N. Die Kraft nimmt anschließend aber kontinuierlich deutlich schneller ab (Abbildung 6.48). In beiden Fällen kommt es zu keinem abrupten Sprödbbruch des Werkstoffes. Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Bruchflächen erkennt man für SCS-0-Verbundproben keine herausgezogenen Fasern (Pull-outs), das ein Zeichen für eine sehr gute Adhäsion der Faser ist (Abbildung 6.49). Man erkennt vielmehr komplett zerstörte Fasern, die auf Grund der hohen Duktilität des Kupfers und der hervorragenden Adhäsion innerhalb weniger Mikrometer mehrmals gebrochen sind (Abbildung 6.49(b)). Der Verbundwerkstoff mit SCS-6-Fasern zeigt hingegen eine deutlich sichtbare Grenze zwischen dem Druck- und dem Zugbereich der Biegebelastung (Abbildung 6.49(c)). Auf der Zugseite erkennt man größtenteils herausgezogene Fasern,

SCS-0-Verbundwerkstoff



SCS-6-Verbundwerkstoff

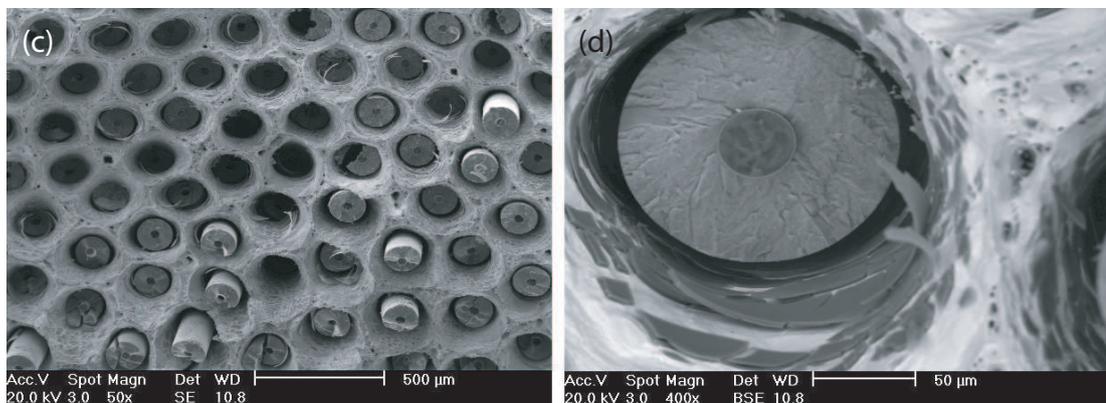


Abbildung 6.49: (a) Die Großaufnahme der SCS-0-Probe zeigt eine „glatte“ Bruchfläche ohne herausgezogene Fasern (Pull-outs); (b) auf Grund der großen plastischen Verformung der Cu-Matrix und der hervorragenden Adhäsion der Fasern, brechen die Fasern innerhalb weniger Mikrometer mehrmals; (c) die Großaufnahme der SCS-6-Probe zeigt sehr deutliche „Pull-outs“ sowie eine stärkere Verformung der Kupfermatrix; (d) an der Kupfermatrix haftet die äußere, etwa 3 µm dünne Kohlenstoffschicht

die sich komplett von der Matrix gelöst haben, aber auch fehlende Fasern. Auf der Druckseite stecken die Fasern noch in der Matrix. In der Vergrößerung der Bruchfläche (Abbildung 6.49(d)) ist zu erkennen, dass sich die Matrix von der Faser gelöst hat und nur noch die 3 µm dünne Kohlenstoffschicht an dem Kupfer haftet. Damit bestätigen sich Push-out-Ergebnisse aus der Arbeit von Popescu [49], die zeigen, dass die Schwachstelle eines SCS-6/Cu-Verbundwerkstoffes die Faser selbst, explizit die dünne pyrolytische Kohlenstoffschicht, ist.

Im Gegensatz zu der CuCrZr-Legierung besitzen die Verbundwerkstoffe bei Raumtemperatur niedrigere mechanische Eigenschaften sowie eine geringere Duktilität. Da die Einsatztemperatur des Wärmesenkenmaterials aber bei 820 K liegt, sind zusätzliche Versuche bei erhöhter Temperatur nötig, um eine abschließende Einschätzung der Leistungsfähigkeit faserverstärkter Kupferverbundwerkstoffe abgeben zu können. Gegenüber den reinen Kupferproben konnten die mechanischen Eigenschaften hingegen signifikant verbessert werden. Der Grund für die unter-

6 Experimentelle Ergebnisse

schiedliche Steigung der Belastungs- und Entlastungskurven der Cu- und CuCrZr-Proben liegt an dem bereits erwähnten Problem der plastischen Verformung der Auflageflächen.

7 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Experimente werden hinsichtlich der drei, in Kapitel 2 formulierten Anforderungen an die Zwischenschicht, analysiert. Anzumerken ist dabei, dass diese Anforderungen vor dem Hintergrund eines faserverstärkten Verbundwerkstoffes definiert worden sind. Für andere Arten von Kompositmaterialien, z.B. partikelverstärkte Verbundwerkstoffe, ist die Einordnung der Diffusions- oder Push-out-Ergebnisse auf Grund unterschiedlicher Wirkungsweisen des Verstärkungselements unterschiedlich. Der Vergleich von Diffusion, Zugfestigkeit und Adhäsionseigenschaften erweist sich als hervorragende Methode, die gewonnenen Ergebnisse einzuordnen und ein optimiertes Schichtsystem für den SCS-0/Cu-Verbundwerkstoff zu entwickeln.

7.1 Diffusionsverhalten der Zwischenschichten

Bei der Beurteilung des Diffusionsverhaltens der Elemente muss beachtet werden, dass die Ergebnisse an planaren Proben gewonnen werden, die eine polykristalline Kornstruktur mit Korngrößen im Bereich bis 5 μm besitzen. Die verwendeten SCS-0-Fasern hingegen zeichnen sich durch ein kolumnares Kornwachstum um die Kohlenstoffseele aus [58, 59]. Die kolumnare Kornstruktur der Fasern lässt sich gut an TEM Aufnahmen beobachten (Abbildung 7.1). Die Korngrenzen, die als schnelle Diffusionspfade wirken können, sind damit senkrecht in die Faser hineingerichtet.

Die Ergebnisse über das Diffusionsverhalten, gerade an der Grenzschicht zwischen Siliciumcarbid und der Zwischenschicht, sind daher sehr sorgfältig zu hinterfragen. Bei der Bildung von Siliciden und Carbiden haben freies Silicium bzw. freier Kohlenstoff einen geringen Einfluss, da die äußere Schicht der SCS-0 Faser aus stöchiometrischem SiC besteht [47]. Durch den Ionenätzprozess treten lediglich Änderungen in der Stöchiometrie bis zu einer Tiefe von 1 nm auf. TRIM-Rechnungen (*transport of ions in matter*, TRIM) zeigen ferner, dass es auf Grund präferentieller Zerstäubung zu einer geringen Anreicherung mit Silicium in diesem Bereich kommt.

TEM- bzw. HREM-Untersuchungen an Chrom- und Ti-Ta-C-Verbundproben bestätigen, dass die Ergebnisse der Rutherford-Rückstreu-spektroskopie an planaren Proben Unterschiede zu den Untersuchungen an den Verbundproben aufweisen. In Abbildung 7.2 ist ein EDX-Linescan einer Verbundprobe mit Cr-Zwischenschicht einem RBS-Tiefenprofil einer planaren Probe gleicher Beschichtung gegenübergestellt. Deutlichster Unterschied im Gegensatz zum RBS-Tiefenprofil ist die Silicium- und Kupferkonzentration entlang des Linescans. Silicium reicht im Fall der Verbundprobe bis zur titanreichen Schicht, während Kupfer bis zur tantal-

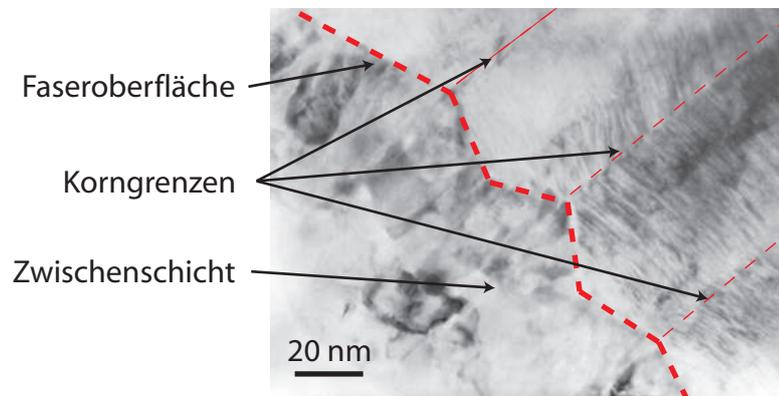


Abbildung 7.1: TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Faser und Zwischenschicht; deutlich zu erkennen ist die kolumnare Kornstruktur der SCS-0-Faser

reichen Schicht zu finden ist. Dieses Verhalten lässt sich bei den planaren Substraten nicht erkennen. Das Tantal- und Kohlenstoffsignal sowie der Übergang von Titan zu Kupfer ist allerdings in beiden Fällen sehr ähnlich. Durch die RBS-Tiefenprofilierung erhält man trotz der unterschiedlichen Mikrostruktur der Substrate eine gute Näherung der Diffusionsprozesse.

Bei der Betrachtung der RBS-Ergebnisse lässt sich feststellen, dass zwischen den einzelnen Elementen und Schichtsystemen große Unterschiede hinsichtlich der thermischen Stabilität existieren. Die Ergebnisse aus Kapitel 6 zeigen sehr deutlich, dass es im Fall der Chrom-, Tantal- und Titanzwischen-schichten zu starker Interdiffusion der einzelnen Elemente nach den Wärmebehandlungen kommt und es zu einer Zersetzung des SiC-Substrats kommt. Diese starke Durchmischung hat mehrere gravierende Nachteile für den faserverstärkten Verbundwerkstoff:

- Die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer, die sehr stark von Verunreinigungen abhängt [57, 160], wird stark beeinträchtigt
- Die Zwischenschicht wird zerstört und kann die Aufgabe einer Diffusionsbarriere gegen Kupferdiffusion nicht mehr ausüben
- Schädigung der Siliciumcarbidgefaser mit gleichzeitiger Abnahme der Faserzugfestigkeit

Sowohl die gradierte als auch die ungradierte Wolframzwischen-schicht zeigen hingegen sehr geringe Diffusion. Auch nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 920/820 K zeigt sich keine Wolfram-, Silicium- oder Kupferdiffusion. Allerdings platzt die Kupferschicht während dieser langen Wärmebehandlung von der Wolframschicht ab.

Zu keiner detektierbaren Diffusion kommt es, ähnlich der Wolframschicht, bei dem Schichtsystem Ta-W-N. Wie die Ergebnisse der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie zeigen, sind das

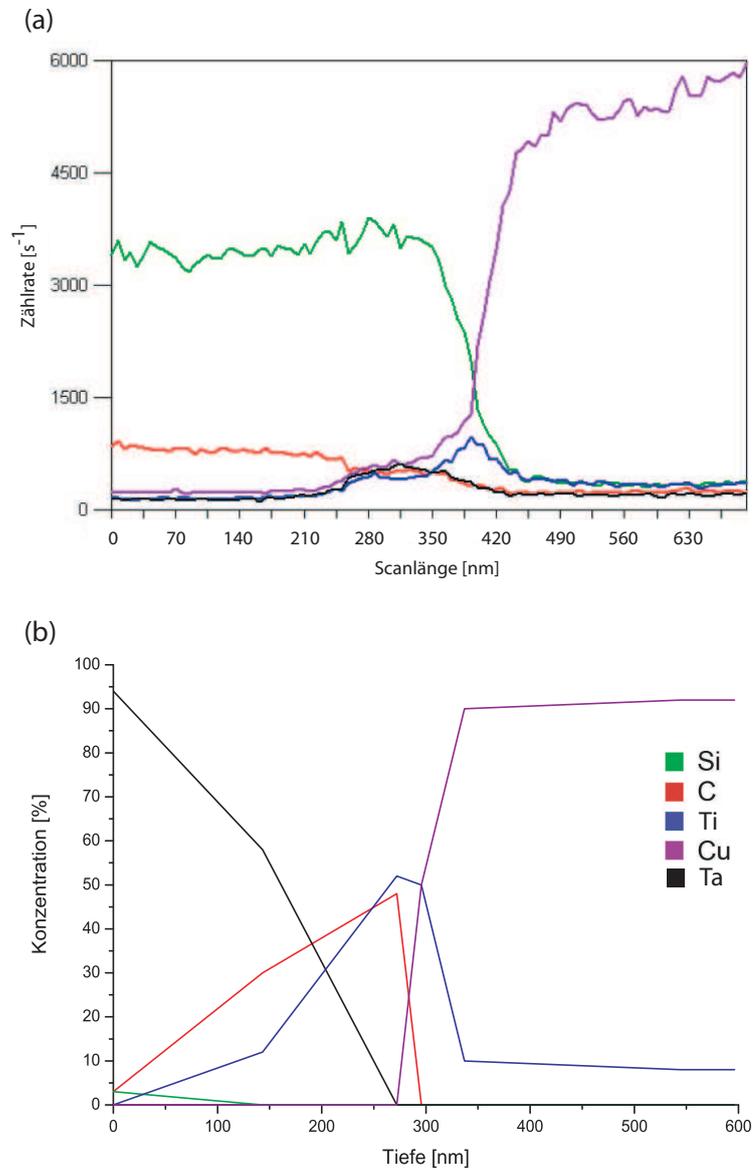


Abbildung 7.2: Unterschiedliche Tiefenprofile der Ti-Ta-C Zwischenschicht; (a) an einer Verbundprobe durchgeführter EDX-Linescan senkrecht zur Zwischenschicht; (b) Tiefenprofil einer planaren, beschichteten SiC-Probe erstellt durch Rutherford-Rückstreuung; die Probenoberfläche ist bei 600 nm

SiC-Substrat sowie die Ta-W-N- und Kupferschichten in dem relevanten Temperaturbereich von 293 bis 920 K unverändert. Auch das Schichtsystem Ti-Ta-C zeigt im Bereich des Substrates und der TiC/TaC-Übergangsschicht keine Änderungen. Lediglich in dem Bereich der 50 nm dünnen Titanschicht kommt es zur erwünschten Interdiffusion mit Kupfer, um die Anbindung zu erhöhen. Auch nach einer Wärmebehandlung von 480 Stunden bei der angestrebten Einsatztemperatur von 820 K ist das System noch stabil.

Bei der Beurteilung der thermischen Stabilität ist damit festzustellen, dass reine Chrom-, Tantal-, und Titanschichten auf Grund ihrer starken Diffusion weniger geeignet sind, in einem faserverstärkten SiC/Cu-Verbundwerkstoff als Zwischenschichten eingesetzt zu werden. Die Wolframschicht sowie die Schichtsysteme Ta-W-N und Ti-Ta-C zeigen hingegen sehr gute Ergebnisse. Kritisch ist die Zuordnung der Phasenbildung, da in den wenigsten Fällen eine Verbindung eindeutig zugeordnet werden kann. Dies hat mehrere Ursachen. Zum einen ist die Phasenbildung meist nur auf die Grenzfläche SiC/*Metall* bzw. *Metall*/Cu beschränkt und somit die Menge der gebildeten Phase äußerst gering. Ist die Kristallitgröße sehr gering, lassen sich die Verbindungen mit der Röntgenbeugung nicht nachweisen. Alle Übergangsschichten sind direkt nach der Abscheidung amorph, dies zeigen fehlende Beugungspeaks und Ergebnisse ähnlicher Arbeiten [105].

7.2 Einfluss der Zwischenschichten auf die Zugfestigkeit der Faser

Wie erwartet, haben die unterschiedlichen Zwischenschichten sehr starken Einfluss auf die Zugfestigkeit der SCS-0-Fasern. Dabei lassen sich die beschichteten Fasern nach der Abscheidung in zwei Kategorien einteilen:

1. Keine Schwächung der mechanischen Eigenschaften der Faser durch den Beschichtungsprozess
2. Beeinträchtigung der Faserfestigkeit durch die Beschichtung

In die erste Kategorie fallen Kupfer, Titan, Tantal sowie die tantalbasierten Schichten Ta-W-N und Ti-Ta-C. Hier liegen die Zugfestigkeiten der ungeheizten Fasern je nach Element 300 bis 900 MPa über der Zugfestigkeit der unbeschichteten Fasern (Abbildung 7.3). Nach den Wärmebehandlungen bei 620 und 920 K zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Elementen. Fasern mit einer Titanzwischen-schicht verlieren bereits nach einer Glüh-temperatur von 620 K gut 30 % ihrer ursprünglichen Zugfestigkeit. Der Einfluss der Tantal- und Ta-W-N-Schichten auf die Zugfestigkeit ist nahezu identisch. Dies legt die Annahme nahe, dass die Carbid- und Silicidbildung bei beiden Schichten sehr ähnlich ist. Fasern mit diesen Zwischenschichten besitzen nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 920 K nur noch gut 75 % der Zugfestigkeit der ungeheizten Fasern. Im Fall der optimierten *Ti-Ta-C III*-Beschichtung bleibt die Zugfestigkeit im Rahmen der Fehler nach einer Wärmebehandlung

7.2 Einfluss der Zwischenschichten auf die Zugfestigkeit der Faser

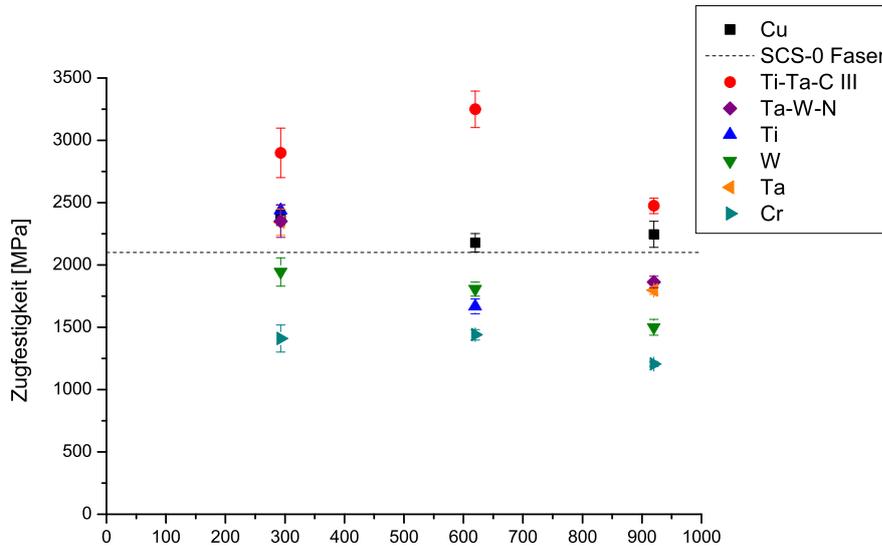


Abbildung 7.3: Vergleich der Zugfestigkeiten der unterschiedlichen Zwischenschichten direkt nach der Abscheidung und nach den Wärmebehandlungen; Glühdauer: 1 h

bei 620 K nahezu konstant bzw. erhöht sich sogar leicht. Erst nach einer Glüh­temperatur von 920 K sinkt die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern auf 2500 MPa ab. Sie liegt damit aber noch immer gut 400 MPa über der Zugfestigkeit der unbeschichteten Faser. Für eine reine Kupferschicht bleibt die Zugfestigkeit über den kompletten Temperaturbereich konstant bei 2200 MPa.

In die zweite Kategorie fallen die Wolfram- und die Chromschichten. Für die Schwächung der Fasern durch die Zwischenschichten sind zwei unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Zum einen kommt es, begünstigt durch Fehlstellen und Oberflächendefekte der Fasern [60], durch Carbidbildung zu potenziellen Schwachstellen, die unter Zugspannung zum Bruch der Fasern führen. Dies gilt vor allem für das äußerst stark carbidbildende Element Chrom (Bildungsenthalpie von Cr_{23}C_6 : $-338,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Versuche zeigen, dass bereits nach der Beschichtung die Zugfestigkeit dramatisch reduziert ist. Hingegen bleibt die Stabilität der Faser im Fall von Kupfer, das kein Carbid bildet, auch nach Wärmeeinfluss erhalten.

Da die Temperaturen aber mit maximal 920 K moderat bleiben und damit die Carbidbildung, die normalerweise erst bei höheren Temperaturen beginnt, auf die Oberflächendefekte der Fasern beschränkt bleibt, muss noch ein zweiter Grund für die starken Unterschiede existieren: Spannungen in der aufgetragenen Schicht. Bei gesputterten Schichten können z.T. erhebliche intrinsische Spannungen entstehen [141, 142]. Diese Spannungen können die Zugfestigkeit der SCS-0 Fasern beeinflussen, da die Oberflächendefekte, die für die reduzierte Zugfestigkeit gegenüber der SCS-6 Faser verantwortlich sind [60], zusätzlich weiter destabilisiert werden. Für Wolframschichten wird von hohen Zug- oder Druckspannungen, z.T. im Bereich mehrerer GPa,

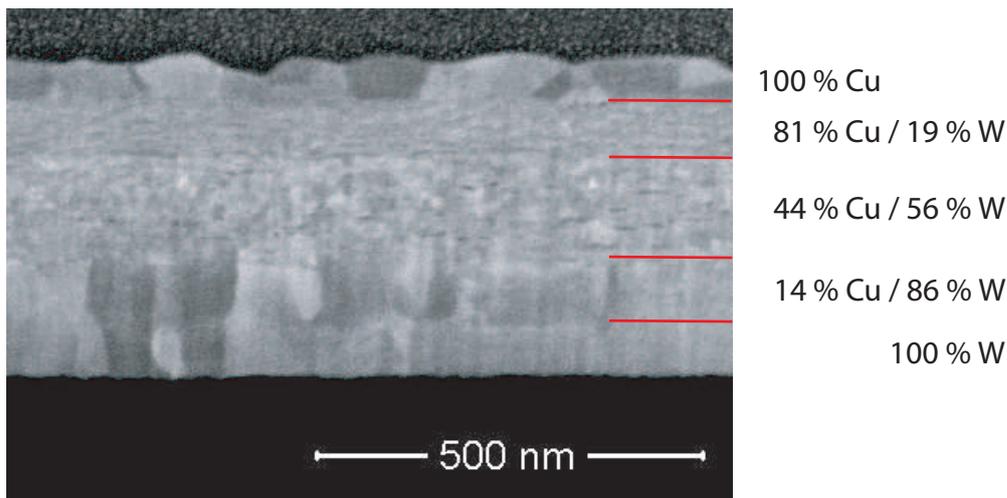


Abbildung 7.4: Deutlich unterschiedliche Korngröße je nach Konzentration in einer dreistufigen Übergangsschicht zwischen W und Cu [144]

berichtet [158]. Untersuchungen des Schichtwachstums an einer dreistufigen, gradierten W/Cu-Schicht zeigen sehr große Unterschiede in der Korngröße (Abbildung 7.4). Wie sich beobachten lässt, hängt die Korngröße sehr stark von der Konzentration der Elemente ab. Diese großen Unterschiede in der Größe der Körner können zu Spannungen führen [141]. Bestätigt wird diese Annahme durch XRD-Analysen der Wolframschicht, die stark verschobene Wolframpeaks zeigen, das auf Spannungen in der Schicht hindeutet.

Die Ursache der deutlich reduzierten Zugfestigkeit der ungeheizten, wolframbeschichteten Fasern (Abbildung 7.3) liegt damit in den intrinsischen Spannungen der abgeschiedenen Schicht. Da die Wolframcarbide im Gegensatz zu den Titan- oder Tantalcarbiden deutlich niedrigere negative Bildungsenthalpien besitzen, lässt sich eine Schädigung durch Carbiddbildung bei den auftretenden Temperaturen ausschließen bzw. ist auf wenige Oberflächendefekte beschränkt.

Das *Ti-Ta-C III*-Schichtsystem, abgeschieden mit optimierten Prozessparametern, zeigt den größten, positiven Einfluss auf die Faserzugfestigkeit, die nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 820 K bei 3000 MPa liegt. Damit konnte die Zugfestigkeit gegenüber den unbeschichteten SCS-0-Fasern um 40 % gesteigert werden.

7.3 Einfluss der Zwischenschichten auf die Adhäsion der Faser

Die Adhäsion der Faser ändert sich mit der Art der Zwischenschicht signifikant. Die Push-out-Experimente zeigen sehr deutlich, dass das entscheidende Kriterium die Güte der Anbindung der Zwischenschicht an die Faser ist. Beobachtet werden kann dies bei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wie in Abbildung 7.5. Hier ist die Unterseite einer 920 µm dicken Probe mit Wolframzweischenschicht im Rückstreuelektronenmodus (BSE) gezeigt. Dieser Modus zeigt vor allem Materialkontraste, so dass sehr deutlich zu erkennen ist, dass einige herausgedrückte Fasern die komplette Wolframschicht, andere nur noch einen Teil und wenige gar keine Wolf-

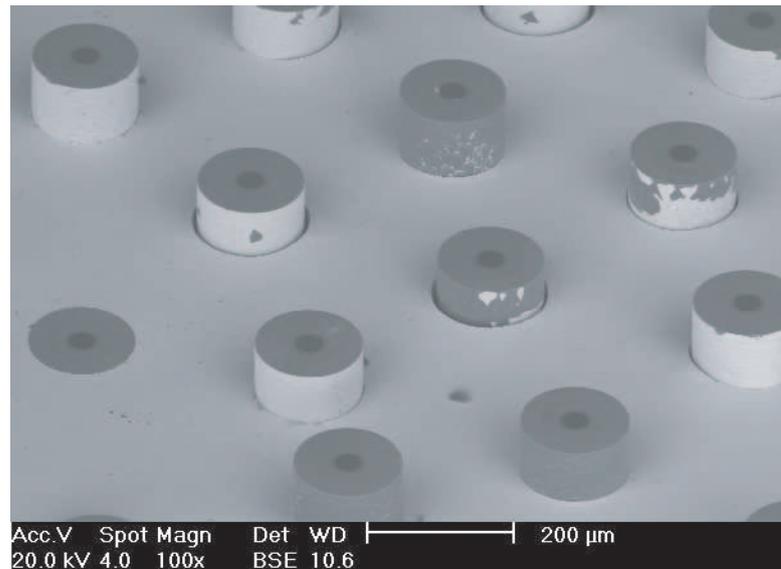


Abbildung 7.5: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Unterseite einer 920 µm dicken Push-out-Probe mit Wolframzwischen- schicht

ramschicht mehr besitzen. Bei der Auswertung der Push-out-Daten lässt sich beobachten, dass die Fasern, an die die Zwischenschicht nach dem Herausdrücken noch angebunden ist, eine bessere Adhäsion in dem Verbundwerkstoff besitzen als Fasern, deren Anbindung an die Zwischenschicht zerstört worden ist. Dieses Verhalten lässt sich für alle untersuchten Elemente beobachten. Einziger Unterschied ist die Kraft zum Lösen der Verbindung Faser/Zwischenschicht. Ist die Faser/Zwischenschicht-Verbindung hingegen vorgeschädigt, d.h. besteht nur eine größtenteils reibungsbehaftete Verbindung, ist die Adhäsion der beschichteten Fasern ähnlich stark wie die der unbeschichteten Fasern. Die Push-out-Kräfte liegen dann im Bereich der angepassten Kurve für Verbundproben ohne Zwischenschicht (Abbildung 7.6). Die Grenzfläche zwischen den Fasern und der Zwischenschicht können sowohl durch den Herstellungsprozess des Verbundwerkstoffes als auch durch die Push-out-Probenherstellung beschädigt werden. Da vor allem für dünne Proben eine starke Vorschädigung beobachtet werden kann (Abbildung 7.6), z.T. sitzen alle Fasern nur lose in dem Verbund, ist hauptsächlich das Schleifen und Polieren der Proben Ursache für die Vorschädigung.

Wie erwähnt, ist die Festigkeit der Verbindung Faser/Zwischenschicht abhängig von dem verwendeten Element. Die Untersuchungen der Faser/Matrix-Grenzschicht zeigen, dass Wolfram eine sehr schwache Anbindung an die Siliciumcarbidfaser besitzt, das sich in den niedrigen Push-out-Kräften sehr deutlich widerspiegelt. Wie Abbildung 7.6 zeigt, liegt die Adhäsion lediglich auf dem Niveau der unbeschichteten Fasern. Zwischen Fasern mit gradiertem und ohne gradiertem Übergang lässt sich im Rahmen der Fehler kein Unterschied erkennen.

Eine deutlich bessere Anbindung an die Faser besitzt die Titanzwischen- schicht. Durch Titan- carbidbildung an der Oberfläche der Faser und einer starken Interdiffusion mit der Kupfer- schicht liegen die Maximalkräfte bis zu zweimal höher im Vergleich zur unbeschichteten Fasern.

Da die Kräfte aber nicht annähernd das Niveau der Chromzwischenschicht erreichen, die Interdiffusion in dem System SiC/Ti/Cu aber ebenso stark wie im Fall des Chroms ist, liegt der Schluss nahe, dass die Festigkeit der Verbindung Cu/Ti sehr niedrig ist. Unterstützt wird diese Annahme durch Ergebnisse, die durch FIB-Proben an Verbundproben mit Ti-Ta-C-Schicht gewonnen werden. Hier zeigen sich ganz eindeutig Risse zwischen der Titanschicht und der Kupferschicht.

Eine sehr gute Adhäsion besitzen die tantalbasierten Zwischenschichten, Ta, Ta-W-N und Ti-Ta-C. Alle drei Zwischenschichten liegen auf dem gleichen hohen Niveau. Wie Abbildung 7.6 zeigt, liegen die Push-out-Kräfte z.T. vier bis fünfmal höher als bei den unbeschichteten Fasern. Grund hierfür ist eine sehr stabile Verbindung, die Bildung von Ta_2C und Ta_2Si zwischen Faser und Zwischenschicht, die erst bei sehr hohen Kräften und starker Deformation der Kupfermatrix zerstört wird (Abbildung 7.7). Im Fall der Ti-Ta-C-Zwischenschicht lässt sich beobachten, dass durch die Variation der Abscheideparameter die Adhäsion nicht beeinflusst wird. Die Oberflächenbeschaffenheit der Faser, die für unterschiedliche Prozessparameter deutlich unterschiedlich ist, hat somit auf die Adhäsion einen wesentlich geringeren Einfluss als die chemische Anbindung. Bestätigt wird dies durch Push-out-Versuche an Verbundproben mit Chromzwischenschicht. Wie RBS- und XRD-Messungen zeigen, kommt es zu einer starken Interdiffusion und Carbidbildung, vor allem $Cr_{23}C_6$. Dadurch ist die Faser chemisch sehr stark mit der Matrix verbunden, so dass während des Push-out-Versuchs die Verbundprobe komplett zerstört wird. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau konnten die maximale Push-out-Kräfte nicht ermittelt werden, da sie jenseits des Experimentlimits von 65 N liegen. In Abbildung 7.6 können daher keine Werte für Chrom angegeben werden.

7.4 Bewertung der Zwischenschichten

Die Ergebnisse der Versuche, einen SiC/Cu-Verbundwerkstoff ohne Zwischenschicht herzustellen, belegen sehr deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften eines derartigen Werkstoffes, auf Grund fehlender Anbindung der Faser, sehr niedrig sind. Um das gesamte Potenzial der Fasern zu nutzen, muss eine geeignete Grenzflächenschicht verwendet werden. Jedes der untersuchten Elemente zeigt Stärken und Schwächen hinsichtlich der Anforderungen aus Kapitel 2.

Wolfram bildet eine stabile Schicht zwischen Kupfer und Siliciumcarbid in dem betrachteten Temperaturbereich. Dabei ist kein Unterschied zwischen der gradierten und der ungradierten Schicht zu erkennen. Durch RBS-Messungen lässt sich keine Diffusion der Elemente nachweisen. Die ungradierte Schicht platzt allerdings nach einer Heizdauer von 480 Stunden bei 820 K ab. Die gradierte Schicht besitzt, durch den schrittweisen Übergang der beiden Elemente, eine bessere Haftung. Trotz der geringen Diffusion beeinflusst die Wolframschicht die Siliciumcarbidfaser sehr stark. Die Zugfestigkeit liegt nach der Beschichtung bereits knapp 30 % unter dem Wert der unbeschichteten Faser.

Die Adhäsion der Wolframzwischenschicht ist sehr niedrig, das zeigen Push-out-Versuche sowohl für die gradierte wie auch für die ungradierte Übergangsschicht. Ein Großteil der Fasern

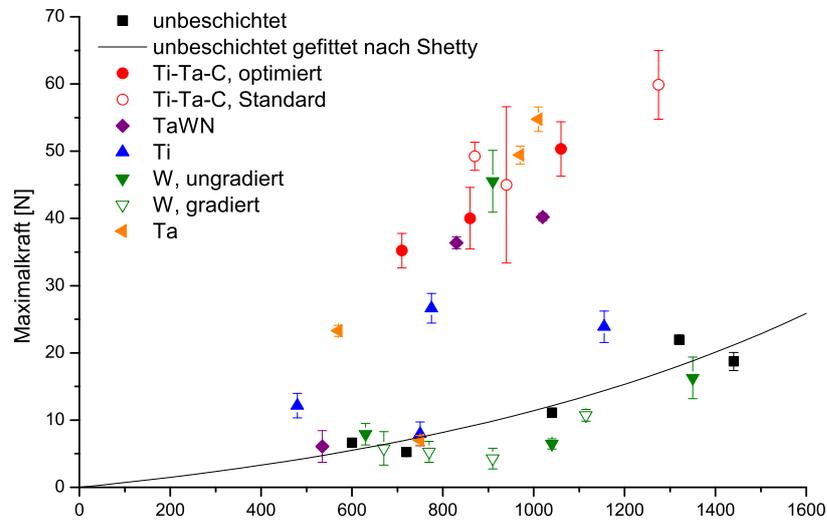


Abbildung 7.6: Gegenüberstellung der Push-out-Ergebnisse für die unterschiedlichen Zwischenschichten; angegeben sind die Maximalkräfte des dominierenden Versagensfalls (*Fall I* oder *Fall II*) sowie das Modell nach Shetty für die Faser ohne Zwischenschicht

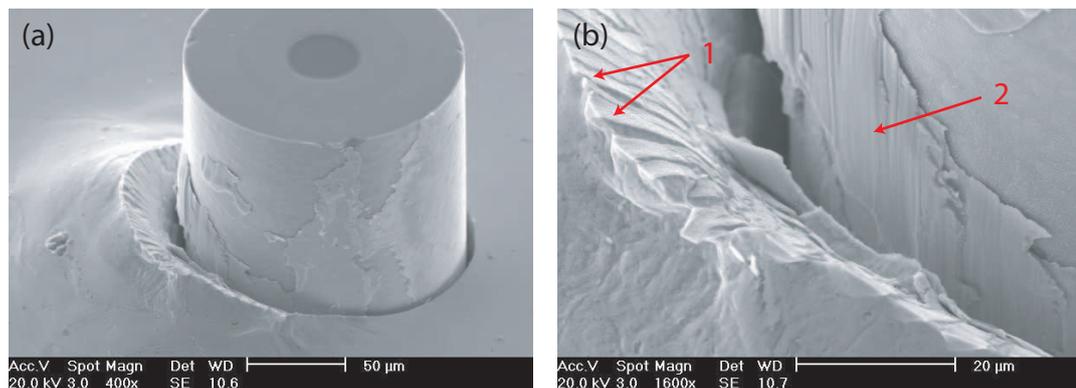


Abbildung 7.7: (a) REM-Aufnahme einer herausgedrückten Faser mit Ti-Ta-C Beschichtung; deutlich zu erkennen ist die massive plastische Verformung der Matrix und die abgelöste Zwischenschicht; (b) Detailaufnahme der ehemaligen Faser/Matrix-Grenzfläche; starke Verformung der Matrix mit anhaftender Zwischenschicht (Pfeile 1) und deutlich sichtbare Schleifspuren an der noch an der Faser haftenden Zwischenschicht (Pfeil 2)

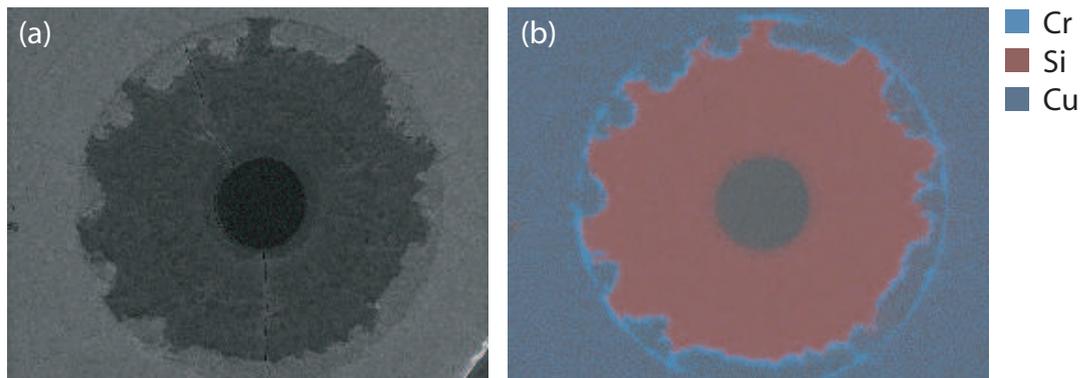


Abbildung 7.8: (a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Faser mit Chromzwischen- schicht, geHIPt bei 1120 K; (b) ein EDX-Bild der gleichen Stelle; Chrom dif- fundiert stark in die Faser hinein, es kommt zu einer massiven Schädigung und damit zu einer signifikanten Verschlechterung der Fasereigenschaften

ist bereits durch den Konsolidierungsprozess und die Präparation von der Matrix gelöst und die Push-out-Kräfte liegen auf dem Niveau der unbeschichteten Fasern. Damit ist Wolfram nicht geeignet, als Zwischenschicht in dem SiC/Cu-Verbundwerkstoff eingesetzt zu werden. Vor allem die starke Schädigung der Faser spricht gegen den Einsatz.

Chrom ist das reaktivste Element der untersuchten Zwischenschichten. Das SiC/Cr/Cu-System ist in dem Temperaturbereich bis 920 K nicht stabil. Das zeigen RBS-Messungen bereits nach einer Glühtemperatur von 820 K, die starke Kohlenstoffdiffusion nachweisen. Bestätigt wird diese Beobachtung durch Einzelfaserzugversuche, die eine starke Abnahme der Zugfestigkeit nach der Abscheidung zeigen. Ursache ist, anders als bei der Wolframschicht, eine Chromcarbidbildung an der Oberfläche der Faser. Mit der Methode der Röntgenbeugung lässt sich Cr_{23}C_6 nachweisen. Durch die Carbidbildung werden aber neue Oberflächendefekte, zusätzlich zu den schon bestehenden [60], gebildet, die die Festigkeit der SCS-0-Faser stark beeinflussen. Durch die hohe Reaktivität des Chroms ist die Anbindung an die Faser hervorragend. Die Push-out-Kräfte können mit dem Experimentaufbau nicht ermittelt werden, da der Wolframcarbid-Indenter bei Lasten größer 65 N abbricht. Obwohl die Adhäsion der Faser mit der Chromschicht beste Ergebnisse liefert, ist Chrom als Zwischenschichtwerkstoff nicht geeignet. Dafür ist das Schichtsystem thermisch zu instabil und die Reaktion mit der SCS-0-Faser zu stark. Verdeutlicht wird dies durch Verbundwerkstoffe, die zusätzlich bei 1120 K geHIPt werden. Die Chromschicht diffundiert sehr stark in die Faser hinein (Abbildung 7.8). Die ehemalige Faseroberfläche ist noch schwach zu erkennen, das Chrom bereits weit in die Faser diffundiert. Während das Silicium der Faser in der Kupfermatrix gelöst wird, bildet der Kohlenstoff Chromcarbide.

Das System **SiC/Titan/Cu** ist, ähnlich der Chromzwischen- schicht, nicht stabil. Bereits nach 820 K kommt es zu sehr starker Interdiffusion der einzelnen Elemente. XRD-Messungen zeigen vor allem eine Ti_5Si_3 -Bildung. Mit der Diffusion geht eine starke Reduktion der Faserzugfestigkeit einher, die bereits nach einer Glühtemperatur von 620 K nur noch 30 % der

ursprünglichen Festigkeit besitzt. Da Push-out-Versuche im Gegensatz zu Chrom nur eine geringe Adhäsion zeigen, ist eine Titanzwischen-schicht nicht zu empfehlen.

Tantal bildet mit dem Kohlenstoff und dem Silicium der Faser stabile Ta_2C - und Ta_2Si -Verbindungen, wie es bereits Laurila beobachtet hat [99, 100]. Dadurch ist die Zwischenschicht sehr gut an die Faser angebunden. Dementsprechend zeigen Push-out-Versuche sehr hohe Maximalkräfte, die z.T. vier bis fünfmal so hoch liegen wie für unbeschichtete Fasern. Einzelfaserzugversuche offenbaren allerdings eine Schwächung der Zugfestigkeit nach einer Glüh-temperatur von 920 K. Zusätzlich ist die Tantalschicht nicht stabil gegen Kupferdiffusion. Dies zeigen RBS-Messungen, die bereits nach einer Glüh-temperatur von 820 K starke Kupferdiffusion zu der Grenzfläche SiC/Ta zeigen. Obwohl die Adhäsion der Fasern sehr gut ist, eignet sich Tantal wegen der Schwächung der Faser und der starken Kupferdiffusion nicht als Zwischenschicht in dem Verbundwerkstoff.

Großes Potenzial besitzt das **Tantal-Wolframnitrid-Schichtsystem**. Weder Glüh-temperaturen bei 820 und 920 K noch eine Glühdauer von 16 Stunden lassen Interdiffusion der einzelnen Elemente erkennen. Zudem besitzen die Fasern durch den Tantalanteil in der Schicht eine sehr gute Adhäsion, die sich in den Ergebnissen der Push-out-Tests widerspiegelt. Die Maximalkräfte liegen auf dem Niveau der reinen Tantalschicht und damit ebenfalls vier bis fünfmal so hoch wie die der unbeschichteten Fasern. Lediglich die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern, die nach einer Wärmebehandlung von 920 K bei nur noch 1850 MPa und somit knapp 250 MPa unter der Zugfestigkeit der unbeschichteten Fasern liegt, fällt negativ auf. Durch eine gezielte Prozessoptimierung könnten hier, ähnlich dem Ti-Ta-C Schichtsystems, möglicherweise bessere Ergebnisse erzielt werden. Da aber das Ti-Ta-C-Schichtsystem die SCS-0-Fasereigenschaften weniger beeinträchtigt, wird es in der vorliegenden Arbeit als bestgeeignetes Zwischenschichtsystem identifiziert.

Das Ti-Ta-C-Schichtsystem wird ausgewählt, da es das größte Potenzial der untersuchten Schichten besitzt. In dem Schichtsystem kommt es nur zu geringer Diffusion, auch nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 920/820 K. Dabei bleibt die unmittelbare Grenzschicht zu dem Siliciumcarbidsubstrat nahezu unverändert. Dies erklärt auch die hohe Zugfestigkeit der Fasern nach einer Glühdauer von 480 Stunden, die bei 3000 MPa liegt und damit etwa 900 MPa über der der unbeschichteten Fasern. Gleichzeitig besitzt das Schichtsystem durch die dünne Tantalschicht eine hervorragende Adhäsion, die auf dem Niveau der reinen Tantal- und der Ta-W-N-Schichten liegt. Abschließende Biegeversuche an unterschiedlichen Werkstoffen, unter anderem CuCrZr, den Verbundwerkstoffen mit SCS-0- und SCS-6-Fasern und reinem Kupfer bestätigen die einzelnen Versuchsergebnisse.

7 *Diskussion der Ergebnisse*

8 Zusammenfassung

Der Einsatz faserverstärkter Werkstoffe in hochbelasteten Bauteilen zukünftiger Kernfusionsreaktoren stellt eine interessante Alternative gegenüber etablierten Werkstoffen dar. Vor allem hinsichtlich der Kriechbeständigkeit und Hochtemperaturfestigkeit sind bei Kompositmaterialien wesentlich bessere Werkstoffeigenschaften zu erwarten. Untersuchungen der Eigenschaften möglicher Werkstoffe, wie z.B. SiC/Cu Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen, bilden die Grundlage für eine mögliche Anwendung.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Herstellung und Analyse eines SiC/Cu-Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes mit optimierter Faser/Matrix-Grenzfläche zur Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit des Kupfers. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Optimierung der Grenzfläche zwischen Siliciumcarbid und Kupfer sowie der Verbesserung der Zugfestigkeit der SCS-0-Siliciumcarbidfasern. Diese besitzen eine deutlich niedrigere Zugfestigkeit (≈ 2100 MPa) als die konkurrierenden SCS-6 Fasern (≈ 3800 MPa). Zunächst wurden sechs unterschiedliche Elemente und Elementverbindungen identifiziert, um die Grenzflächeneigenschaften des Systems SiC/Cu zu verbessern. Als Zwischenschichten wurden Wolfram, Chrom, Titan, Tantal sowie die Schichtsysteme Ta-W-N und Ti-Ta-C ausgewählt. Grundlage für die Auswahl dieser Elemente waren eigene Versuchsergebnisse sowie eine ausgiebige Literaturrecherche der Systeme SiC/*Metall*/Cu und Si/*Metall*/Cu.

Alle Zwischenschichten wurden mittels einer Magnetron-Sputteranlage hergestellt. Durch die Abscheidung im Hochvakuum (*high vacuum*, HV) konnten Zwischenschichten mit sehr geringen Verunreinigungen abgeschieden werden. Als Substratmaterialien dienten planare Siliciumcarbidproben und SCS-0-Siliciumcarbidfasern. Die planaren Substrate wurden für Analysen mit Röntgenbeugung (XRD), Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS), Nanoindentierung und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. Die beschichteten Einzelfasern wurden für Einzelfaserzugversuche sowie für die Herstellung der SiC/Cu Metall-Matrix-Verbundproben benötigt. Push-out-Versuche an diesen Verbundproben wurden zur Ermittlung der Adhäsion zwischen Fasern und Matrix durchgeführt. Bei der Herstellung der Proben wurde auf die Einzelfaserbeschichtungstechnik, entwickelt von der DLR, zurückgegriffen. Bei diesem Verfahren werden die einzelnen Siliciumcarbidfasern direkt mit der Zwischenschicht und dem Matrixmaterial beschichtet und anschließend in einem Druckkörper gebündelt. Während die Zwischenschichten mit der Magnetron-Sputteranlage hergestellt wurden, wurde der Kupfermatrixwerkstoff durch eine galvanische Abscheidung auf die Fasern aufgebracht. Die Schichtdicke dieser Beschichtung ergibt sich aus dem gewünschten Faservolumenanteil des Verbundwerkstoffes. Abschließendes heiß-isostatisches Pressen (*hot isostatic pressing*, HIP) der Druckkörper

konsolidiert den Verbundwerkstoff.

Um die unterschiedlichen Zwischenschichtwerkstoffe zu vergleichen und die anschließende Optimierung der Grenzfläche beurteilen zu können, wurden drei Kriterien definiert:

1. Diffusionsuntersuchungen an dem System SiC/*Metall*/Cu, um die thermische Stabilität der Zwischenschichten im relevanten Temperaturbereich von 290 bis 920 K zu garantieren.
2. Zugfestigkeit der SCS-0-Fasern nach der Beschichtung mit den Zwischenschichten, um den Einfluss der Metalle auf die mechanischen Eigenschaften der Faser zu untersuchen.
3. Push-Out-Versuche, um die Güte der Adhäsion der Zwischenschichten zu bestimmen.

Durch die Anwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden konnte die Faser/Matrix-Grenzfläche gezielt analysiert und angepasst werden. Dabei zeigte sich, dass die drei definierten Kriterien *Adhäsion*, *Faserschädigung* und *Diffusion* sehr gut geeignet sind, um die Zwischenschichtwerkstoffe bzw. -systeme zu beurteilen. Gegenüber den metallischen Schichten Chrom, Titan, Tantal und Wolfram besitzen die Schichtsysteme Ta-W-N und Ti-Ta-C vor allem hinsichtlich der thermischen Stabilität große Vorteile. Allerdings zeigt nur das neu entwickelte Ti-Ta-C-Schichtsystem in allen drei Kategorien hervorragende Ergebnisse, so dass es für den Optimierungsprozess ausgewählt wurde. Während dieses Prozesses konnte demonstriert werden, dass durch die Variation der Abscheideparameter die Eigenschaften der Ti-Ta-C-Zwischenschicht sehr stark beeinflusst werden können. Letztlich wurde eine Ti-Ta-C-Schicht mit angepassten Abscheideparametern auf die Siliciumcarbidfasern aufgebracht, die eine deutliche Verbesserung der Einzelfaserzugfestigkeit und Faser/Matrix-Adhäsion zeigt. Beobachtet werden kann dies an abschließenden 3-Punkt-Biegeversuchen, die verbesserte mechanischen Eigenschaften eines SiC/Cu-Verbundwerkstoffes (SCS-0-Fasern) gegenüber reinem Kupfer und einem anderen SiC/Cu-Verbundwerkstoff (SCS-6-Fasern) zeigen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Grenzfläche zwischen Siliciumcarbid und Kupfer durch die geeignete Auswahl einer Zwischenschicht signifikant beeinflusst werden kann und damit der Verbundwerkstoff für zukünftige Anwendungen im Bereich hochbelasteter Wärmenenken geeignet ist.

Abbildungsverzeichnis

1.1	(a) Querschnitt durch den ITER-Torus (b) Vergrößerung des Divertormoduls mit den Hauptelementen	2
1.2	Verschiedene Konstruktionskonzepte für Divertorbauteile, (a) <i>Flat-tile</i> , (b) <i>Brush</i> , (c) <i>Monoblock</i> [10]	2
1.3	Gegenüberstellung des <i>Flat-tile</i> -Designs für ITER und eines Designs mit eingebrachtem Metall-Matrix-Verbundwerkstoff (<i>metal matrix composite</i> , MMC) um die Festigkeit der Fügestelle für zukünftige Experimente zu erhöhen [25].	3
1.4	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (backscattered electron, BSE-Modus) einer (a) SCS-6 Faser mit 3 μm dicker Kohlenstoffschicht und einer (b) SCS-0 Faser ohne Kohlenstoffschicht	5
2.1	Iterativer Optimierungsprozess der Faser/Matrix Grenzschicht	10
4.1	Oberflächenstruktur der SCS-0 Fasern aufgenommen mit einem Rasterkraftmikroskop	22
4.2	Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche der planaren Siliciumcarbidproben [110]	22
4.3	Schematische Darstellung von Zerstäubungsprozessen an einer planaren Kathode: a) Ionisation durch Elektronenstoß, b) ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, c) elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode, d) Sputtern durch Ionenstoß, e) Umladungsprozess: schnelles Argonion + langsames Argonatom \rightarrow schnelles Argonatom + langsames Argonion [112]	24
4.4	Schematische Darstellung der Sputteranlage mit eingebauten SiC-Fasern	25
4.5	(a) Nach dem HIPen zeichnen sich im Fall der unbehandelten Fasern die ehemaligen Faseroberflächen als hexagonale Strukturen im angeätzten Querschliff ab; (b) der Verbundwerkstoff, gefertigt aus mit Zitronensäure gereinigten Fasern, lässt im Gegensatz dazu ein ungehindertes Kornwachstum über die ursprünglichen Fasergrenzen hinweg erkennen	27
4.6	Simuliertes RBS-Spektrum einer Siliciumcarbidprobe mit 150 nm dicker Wolframzwischen-schicht und 200 nm dicker Kupferdeckschicht. Zusätzlich eingezeichnet sind die Oberflächenenergien der einzelnen Elemente bei einer Primärenergie von 4 MeV und ^4He -Ionen.	29

4.7	Schematische Darstellung des RBS-Tiefenprofils; die Schichtdicken sind im Verhältnis zueinander korrekt dargestellt und in Nanometern angegeben, zusätzlich ist die jeweilige Konzentration der Schichtelemente in der Tabelle wiedergegeben, ebenso lässt sich die Konzentration eines Elements, in diesem Fall Wolfram, grafisch darstellen	30
4.8	Grafische Darstellung der Bragg-Bedingung	31
4.9	Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht mit ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen [125]	32
4.10	(a) Schematische Darstellung einer Push-out-Probe mit aufgebrachter Kraft F , wie sie in dem Shear-lag Modell von Shetty angenommen wird [128]; (b) zeigt eine optische Aufnahme eines Push-out Versuchs [49]	33
4.11	(a) Überblick über eine Push-out-Probe mit sieben bereits herausgedrückten Fasern und deutlich sichtbarer plastischer Verformung der Matrix; (b) Vergrößerung einer noch ungedrückten Faser mit durch die plastische Verformung vorgeschädigter Grenzfläche (Pfeil)	36
4.12	Push-out Daten für eine sehr gut angebundene Faser (<i>Fall I</i>) und eine schwach angebundene Faser (<i>Fall II</i>); deutlich zu erkennen ist die plastische Verformung der Matrix im <i>Fall I</i>	37
4.13	Push-out Diagramm nach der Auswertung der Kräfte F_{max} und F_{krit} mit Origin 7.5	38
4.14	Schematische Darstellung eines Kraft-Weg-Diagramms für einen Härteeindruck; F_{max} = Maximalkraft; h_{max} = Maximaleindringtiefe; h_f = Eindringtiefe nach der Entlastung; S = Steifigkeit am Beginn der Entlastung [132]	38
4.15	Schematische Darstellung des Einzelfaserzugversuchsteststands	40
4.16	Verdeutlichung des Fehlers beim Anpassen der Messkurve	41
5.1	Überblick über die einzelnen Schritte des Prozesses zur Optimierung der Grenzfläche zwischen Siliciumcarbid und Kupfer	45
5.2	Schematischer Vergleich einer Probe (a) mit und (b) ohne Übergangsschicht für den Fall einer Wolframzweischicht. Zusätzlich sind die jeweiligen Dicken in Nanometern, die Schichtzusammensetzungen sowie die Wolframkonzentration angegeben	46
6.1	(a) Oberflächenstruktur der Kupferschicht abgeschieden auf einer SCS-0 Faser; (b) Oberflächenstruktur einer unbeschichteten SCS-0 Faser	48
6.2	Texturmessungen der (111)-Ebene an planaren Proben mit einer 200 nm dünnen Kupferschicht	48

6.3	RBS-Spektren einer ungeheizten sowie geheizten SiC/Cu-Probe; (a) deutlich ist eine Diffusion von Silicium und Kohlenstoff bei 1120 K zu erkennen; (b) in der Vergrößerung der Siliciumkante erkennt man, dass Silicium bereits bis an die Oberfläche diffundiert ist; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165° .	49
6.4	(a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer herausgedrückten Faser sowie einer (b) EDX-Analyse an gleicher Stelle	50
6.5	(a) Kraft-Weg-Diagramm eines charakteristischen Push-out-Versuchs einer SiC/Cu-Probe; (b) Zusammenfassung der Push-out-Ergebnisse für Probendicken von 600 μm bis 1440 μm ; die angepasste Kurve ist nach dem Shear-lag Modell von Shetty berechnet	52
6.6	Schematischer Aufbau der (a) ungradienten und der (b) gradienten Wolframschicht direkt nach der Abscheidung	53
6.7	Optische Aufnahme der abgeplatzten Kupferschicht nach einer Glühdauer von 480 Stunden bei 920/820 K	53
6.8	In dem hochenergetischen Ausschnitt des RBS-Spektrums der SiC/W/Cu-Probe ist sehr deutlich das Wolframsignal nach einer Glühdauer von 480 Stunden an der Oberfläche der Probe zu erkennen (markiert durch die gestrichelte Linie), dies wird durch das Abplatzen der Kupferschicht verursacht; für die 820 K, 920 K und die Glühdauer von 16 Stunden zeigt sich weder (a) Silicium- noch (b) Kupfer- oder Wolframdifusion (b); Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	54
6.9	Push-out-Ergebnisse der ungradienten Wolframzwischen-schicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern; in Prozent sind das jeweilige Auftreten von <i>Fall I</i> bzw. <i>Fall II</i> angegeben	55
6.10	Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glüh-temperaturen von unbehandelten SCS-0 Fasern und mit Kupfer sowie Wolfram/Kupfer beschichteten Fasern; Glühdauer: 1 h	56
6.11	Vergleich der Zugfestigkeiten der mit 200 und 400 nm Wolfram beschichteten Fasern mit den Zugfestigkeiten der unbeschichteten und der kupferbeschichteten Fasern; Glühdauer: 1 h	57
6.12	Vergleich der Push-out-Maximalkräfte zwischen der 200 und 400 nm Wolframschicht; in Prozent sind das jeweilige Auftreten von <i>Fall I</i> bzw. <i>Fall II</i> angegeben	57
6.13	Schematischer Aufbau der gradienten Chromschichten mit 300 und 480 nm Dicke	58
6.14	Vergleich der (a) Kohlenstoffkante bzw. (b) Siliciumkante der SiC-Cr-Cu-Probe nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen	60
6.15	Der Linescan an einer Verbundprobe senkrecht zur Chromzwischen-schicht zeigt sehr deutlich Chromdiffusion in die SiC-Faser hinein sowie eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration an der ehemaligen Grenzfläche zwischen Faser und Zwischen-schicht	61

6.16	(a) HREM-Aufnahmen zeigen eine geringe Porosität in der Chromschicht; (b) In der TEM-Aufnahme des SiC-Cr-Übergangs sind deutlich die kolumnaren Körner der SCS-0 Faser sowie unterschiedliche Korngrößen der Chromschicht zu erkennen: feine, längliche Körner (Pfeil 1) zur Faserseite und rundliche Körner zur Cu-Seite (Pfeil 2)	61
6.17	Röntgenbeugungsdiagramme der SiC-Cr-Cu-Probe zwischen den Winkeln 22 bis 38 (a) und 50 bis 60 (b) Grad zeigen eine Chromoxid- sowie eine Chromcarbidbildung	63
6.18	Blick auf die Unterseite einer Push-out-Probe; deutlich sichtbar sind die Beschädigungen der umliegenden Fasern (a); das EDX-Bild zeigt eine stark beschädigte SiC-Faser: große SiC-Stücke haften noch an der Matrix	64
6.19	Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glühtemperaturen von unbehandelten SCS-0 Fasern, nur Kupfer und Chrom/Kupfer beschichteten Fasern; Glühdauer: 1 h	65
6.20	Vergleich der RBS-Spektren für eine 300 nm dünne und eine 480 nm dünne Chromschicht; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	65
6.21	Schematische Darstellung des abgeschiedenen SiC-Ti-Cu Schichtsystems	66
6.22	(a) RBS-Spektren für die etwa 200 nm dünne Titanzwischen-schicht; (b) Vergrößerung der Siliciumkante zur Verdeutlichung der Siliciumdiffusion nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	67
6.23	Vergrößerung des Winkelbereichs der Beugungsdiagramme der SiC-Ti-Cu-Probe zwischen (a) 38° und 43° sowie zwischen (b) 50° und 60° , die mögliche neu gebildeten Phasen zeigen	68
6.24	Push-out Ergebnisse der Titanzwischen-schicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern	69
6.25	Schematische Darstellung des abgeschiedenen SiC-Ta-Cu Schichtsystems	70
6.26	RBS-Signal der SiC-Ta-Cu-Probe; (a) deutlich sichtbare Kupferdiffusion nach den einzelnen Glühschritten; (b) Tantaldiffusion durch die Kupferschicht bis an die Oberfläche der Probe; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	72
6.27	Veränderung der Kupferkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe nach unterschiedlichen Glüh-temperaturen	73
6.28	Vergleich der Beugungsdiagramme der Tantalproben im ungeheizten Zustand und nach Wärmebehandlungen von 820 und 920 K	74
6.29	Push-out Ergebnisse der Tantalzwischen-schicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern	75

6.30	RBS-Spektren der SiC/Ta-W-N/Cu-Probe; (a) Die Siliciumkante zeigt keinerlei Änderungen nach den Heizschritten; (b) keine Änderungen der Kupfer- wie Tantal/Wolframkante, lediglich eine geringe Abrundung des Kupfersignals (Pfeil 1) sowie ein kleiner Ansatz (Pfeil 2) am Tantal/Wolfram-Signal deuten auf eine mögliche, sehr geringe Diffusion hin, lassen aber keine eindeutige Einordnung zu; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	76
6.31	Push-out Ergebnisse der Tantal-Wolframnitridzwischen-schicht im Vergleich zu unbeschichteten Fasern	77
6.32	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der <i>Ti-Ta-C Standard</i> Beschichtung	77
6.33	(a) Oberflächenstruktur der <i>Ti-Ta-C Standard</i> -Schicht, abgeschieden auf einer SCS-0 Faser; (b) Oberflächenstruktur einer unbeschichteten SCS-0 Faser	78
6.34	RBS-Spektren der SiC/Ti-Ta-C/Cu-Probe; (a) Unveränderte Siliciumkante nach unterschiedlichen Glüh-temperaturen und -zeiten deutet auf sehr geringe Diffusion zwischen Schichtsystem und Substrat hin; (b) gewünschte Interdiffusion zwischen Titan und Kupfer zur guten Anbindung der Faser an die Matrix; Messbedingungen: 4 MeV, ^4He , Detektorwinkel 165°	79
6.35	(a) C1s-Signal, (b) Ti2p-Signal und (c) Ta4f-Signal einer Ti-Ta-C-Schicht nach unterschiedlichen Fluenzen. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Oberflächenoxide nach den ersten vier Zerstäubungsschritten	81
6.36	Optische Aufnahme einer gedrückten Faser. Die Aufsetzfläche des Indenters ist rötlich eingefärbt. Deutlich zu erkennen sind ein Bruch der Faser entlang der Indenterkante sowie Fließfiguren der Kupfermatrix	82
6.37	Push-out-Ergebnisse des Ti-Ta-C-Schichtsystems im Vergleich zu unbeschichteten Fasern	83
6.38	Vergleich der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Glüh-temperaturen von unbehandelten SCS-0 Fasern, reinem Kupfer und dem Schichtsystem Ti-Ta-C; Glüh-dauer: 1 h	84
6.39	Ergebnisse der Nanoindentierung für die Ti-Ta-C-Schicht; (a) Elastizitätsmodul; (b) Härte	85
6.40	Vergleich der Oberflächenstrukturen unterschiedlich abgeschiedener Ti-Ta-C-Schichtsysteme; (a) <i>Ti-Ta-C Standard</i> , (b) <i>Ti-Ta-C II</i> , (c) <i>Ti-Ta-C III</i> , (d) <i>Ti-Ta-C V</i>	88
6.41	Vergleich der Zugfestigkeiten der unterschiedlich abgeschiedenen Ti-Ta-C-Zwischen-schichten; neben den nur eine Stunde geheizten Fasern (volle Symbole) sind zusätzlich Festigkeitswerte für Fasern nach 16 Stunden bei 820 K eingezeichnet	89
6.42	Einfluss des Verhältnisses Titan zu Tantal auf die Zugfestigkeit der Fasern; Glüh-dauer: 1 h	89

6.43	Vergleich der Zugfestigkeiten der unbeschichteten Fasern, Fasern mit einer 200 nm Kupferschicht und Fasern mit dem optimierten Ti-Ta-C III Schichtsystem nach einer Glühdauer von einer Stunde und Langzeitversuchen von 16 bzw. 480 Stunden	91
6.44	RBS-Tiefenprofile und Schichtkonzentrationen einer <i>Ti-Ta-C III</i> -Beschichtung nach (a) 16 und (b) 480 Stunden; neben der Schichtzusammensetzung in Prozent ist zusätzlich die Tantalkonzentration der Schichten grafisch dargestellt. Die Dicke der Schichten ist in Nanometern angegeben	91
6.45	Ein EDX-Linescan senkrecht zur <i>Ti-Ta-C III</i> -Zwischenschicht zeigt eine starke Interdiffusion der einzelnen Elemente	92
6.46	(a) geringe Porosität in der Ti/Cu-Übergangsschicht; (b) Riss durch Ti/Cu-Schicht, dem schwächsten Teil der Ti-Ta-C-Schicht	92
6.47	(a) Großaufnahme der TEM-Lamelle; deutlich zu erkennen ist die Platin-Schutzbeschichtung sowie der Riss zwischen Faser und Matrix; (b) Detailaufnahme der TEM-Lamelle, die veranschaulicht, dass die Verbindung Titan/Kupfer die Schwachstelle der Ti-Ta-C-Beschichtung ist	93
6.48	Vergleich der Lastkurven des 3-Punkt-Biegeversuches für Cu, CuCrZr und den SiC/Cu Verbundwerkstoffen mit SCS-6 und SCS-0 Fasern	94
6.49	(a) Die Großaufnahme der SCS-0-Probe zeigt eine „glatte“ Bruchfläche ohne herausgezogene Fasern (Pull-outs); (b) auf Grund der großen plastischen Verformung der Cu-Matrix und der hervorragenden Adhäsion der Fasern, brechen die Fasern innerhalb weniger Mikrometer mehrmals; (c) die Großaufnahme der SCS-6-Probe zeigt sehr deutliche „Pull-outs“ sowie eine stärkere Verformung der Kupfermatrix; (d) an der Kupfermatrix haftet die äußere, etwa 3 µm dünne Kohlenstoffschicht	95
7.1	TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Faser und Zwischenschicht; deutlich zu erkennen ist die kolumnare Kornstruktur der SCS-0-Faser	98
7.2	Unterschiedliche Tiefenprofile der Ti-Ta-C Zwischenschicht; (a) an einer Verbundprobe durchgeführter EDX-Linescan senkrecht zur Zwischenschicht; (b) Tiefenprofil einer planaren, beschichteten SiC-Probe erstellt durch Rutherford-Rückstreupektroskopie; die Probenoberfläche ist bei 600 nm	99
7.3	Vergleich der Zugfestigkeiten der unterschiedlichen Zwischenschichten direkt nach der Abscheidung und nach den Wärmebehandlungen; Glühdauer: 1 h	101
7.4	Deutlich unterschiedliche Korngröße je nach Konzentration in einer dreistufigen Übergangsschicht zwischen W und Cu [144]	102
7.5	Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Unterseite einer 920 µm dicken Push-out-Probe mit Wolframzwischenschicht	103

7.6	Gegenüberstellung der Push-out-Ergebnisse für die unterschiedlichen Zwischenschichten; angegeben sind die Maximalkräfte des dominierenden Versagensfalls (<i>Fall I</i> oder <i>Fall II</i>) sowie das Modell nach Shetty für die Faser ohne Zwischenschicht	105
7.7	(a) REM-Aufnahme einer herausgedrückten Faser mit Ti-Ta-C Beschichtung; deutlich zu erkennen ist die massive plastische Verformung der Matrix und die abgelöste Zwischenschicht; (b) Detailaufnahme der ehemaligen Faser/Matrix-Grenzfläche; starke Verformung der Matrix mit anhaftender Zwischenschicht (Pfeile 1) und deutlich sichtbare Schleifspuren an der noch an der Faser haftenden Zwischenschicht (Pfeil 2)	105
7.8	(a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Faser mit Chromzwischenschicht, geHIPt bei 1120 K; (b) ein EDX-Bild der gleichen Stelle; Chrom diffundiert stark in die Faser hinein, es kommt zu einer massiven Schädigung und damit zu einer signifikanten Verschlechterung der Fasereigenschaften	106

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die unterschiedlichen Glühtemperaturen, abhängig von der Substratart	9
3.1	Eigenschaften wichtiger Metall-Matrixelemente	15
3.2	Gegenüberstellung ausgewählter Bor- und Kohlefasern [61]	16
3.3	Gegenüberstellung der Eigenschaften ausgewählter Al ₂ O ₃ - und SiC-Fasern [60,61]	16
4.1	Überblick über die Abscheideparameter der einzelnen Zwischenschichtelemente	26
4.2	Atomdichten der Elemente zur Berechnung der Schichtdicken aus RBS-Messungen [118,119]	31
6.1	Zerstäubungsdauer und Fluenzen der XPS-Messungen	80
6.2	Einfluss der Abscheideparameter auf das Verhältnis Titan zu Tantal	87

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] U. Schumacher. *Fusionsforschung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1993.
- [2] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, and AS-DEX Upgrade Team. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333:66–73, 2004.
- [3] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, and K. Sato. Plasma facing and high heat flux materials - needs for ITER and beyond. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:43–52, 2002.
- [4] G. Janeschitz, K. Borrass, G. Federici, Y. Igitkhanov, A. Kukushkin, H.D. Pacher, G.W. Pacher, and M. Sugihara. The ITER divertor concept. *Journal of Nuclear Materials*, 220-222:73–88, 1995.
- [5] G. Janeschitz, T. Ando, A. Antipenkov, V. Barabash, S. Chiochio, G. Federici, C. Ibbott, R. Jakeman, R. Matera, E. Martin, H.D. Pacher, R. Parker, and R. Tivey. Divertor development for ITER. *Fusion Engineering and Design*, 39-40:173–187, 1998.
- [6] J. Schlosser, F. Escourbiac, M. Merola, S. Fouquet, P. Bayetti, J.J. Cordier, A. Grosman, M. Missirlian, R. Tivey, and M. Rödiger. Technologies for ITER divertor vertical target plasma facing components. *Nuclear Fusion*, 45:512–518, 2005.
- [7] G. Federici, R.A. Anderl, P. Andrew, J.N. Brooks, R.A. Causey, J.P. Coad, D. Cowgill, R.P. Doerner, A.A. Haasz, G. Janeschitz, W. Jacob, G.R. Longhurst, R. Nygren, A. Peacock, M.A. Pick, V. Philipps, J. Roth, C.H. Skinner, and W.R. Wampler. In-vessel tritium retention and removal in ITER. *Journal of Nuclear Materials*, 266-269:14–29, 1999.
- [8] T. Ihli, R. Kruessmann, I. Ovchinnikov, P. Norajitra, V. Kuznetsov, and R. Giniyatulin. An advanced He-cooled divertor concept: Design, cooling technology, and thermohydraulic analyses with CFD. *Fusion Engineering and Design*, 75-79:371–375, 2005.
- [9] R. Tivey, M. Akiba, D. Driemeyer, I. Mazul, M. Merola, and M. Ulrickson. ITER R&D: Vacuum Vessel and In-Vessel Components: Divertor Cassette. *Fusion Engineering and Design*, 55:219–229, 2001.

- [10] I. Smid. Material processing and testing of plasma-interactive components for fusion energy systems. In *The fifth pacific RIM International Conference on Advanced Materials and Processing, PTS 1-5 Materials Science Forum 475-479: 1355-1360, Part 1-5*, 2005.
- [11] M. Rödiger, R. Conrad, H. Derz, R. Duwe, J. Linke, A. Lodato, M. Merola, G. Pott, G. Vieider, and B. Wiechers. Neutron-irradiation effects on high heat flux components - examination of plasma-facing materials and their joints. *Journal of Nuclear Materials*, 283-287:1161–1165, 2000.
- [12] M. Rödiger, R. Duwe, C. Ibbott, D. Jacobson, G. Le Marois, A. Lind, J. Linke, P. Lorenzetto, A. Peacock, L. Plöchl, A. Schuster, Y. Severi, G. Vieider, E. Visca, and B. Wiechers. Thermal fatigue tests with actively cooled divertor mock-ups for ITER. *Fusion Engineering and Design*, 39-40:551–557, 1998.
- [13] P. Lorenzetto, A. Peacock, I. Bobin-Vastra, L. Briottet, P. Bucci, G. Dell'Orco, K. Ioki, M. Rödiger, and P. Sherlock. EU R&D on the ITER First Wall. *Fusion Engineering and Design*, 81:355–360, 2006.
- [14] T. Oyama, A. Yamamoto, K. Mohri, and M. Saito. Crack propagation behavior by thermal fatigue around DSCu/SS316 HIP bonded interface. *Fusion Engineering and Design*, 75-79:423–428, 2005.
- [15] R. Suzuki, M. Saito, and T. Hatano. Fracture strength of CuCrZr in high temperature environment. *Fusion Science Technology*, 44:242–246, 2003.
- [16] G. Agarici, B. Beaumont, Ph. Bibet, S. Bremond, J. Bucalossi, L. Colas, A. Durocher, L. Gargiulo, L. Ladurelle, G. Lombard, G. Martin, and P. Mollard. First plasma experiments in Tore Supra with a new generation of high heat flux limiters for RF antennas. *Fusion Engineering and Design*, 49-50:145–150, 2000.
- [17] J. Schlosser, A. Durocher, T. Huber, P. Garin, B. Schedler, and G. Agarici. Experience feedback from high heat flux component manufacturing for Tore Supra. *Fusion Engineering and Design*, 56-57:309–313, 2001.
- [18] J. Schlosser, P. Chappuis, M. Chatelier, A. Durocher, D. Guilheim, M. Lipa, R. Mitteau, L. Plochl, G. Tonon, and E. Tsitroni. Design, fabrication and testing of an improved high heat flux element, experience feedback on steady state plasma facing components in Tore Supra. *Fusion Engineering and Design*, 39-40:235–240, 1998.
- [19] P. Appendino, M. Ferraris, V. Casalegno, M. Salvo, M. Merola, and M. Grattarola. Proposal for a new technique to join CFC composites to copper. *Journal of Nuclear Materials*, 348:102–107, 2006.

- [20] S. Fouquet, J. Schlosser, M. Merola, A. Durocher, F. Escourbiac, A. Grosman, M. Missirlian, and C. Portafaix. Acceptance criteria for the ITER divertor vertical target. *Fusion Engineering and Design*, 81:265–268, 2006.
- [21] S.D. Preston, I. Bretherton, and C.B.A. Forty. The thermophysical and mechanical properties of the copper heat sink material intended for use in ITER. *Fusion Engineering and Design*, 66-68:441–446, 2003.
- [22] G. Kalinin, V. Barabash, S. Fabritsiev, H. Kawamura, I. Mazul, M. Ulrickson, C. Wu, and S. Zinkle. ITER R&D: Vacuum Vessel and In-Vessel Components: Materials Development and Test. *Fusion Engineering and Design*, 55:231–246, 2001.
- [23] G. Kalinin, W. Gauster, R. Matera, A-A.F. Tavassoli, A. Rowcliffe, S. Fabritsiev, and H. Kawamura. Structural materials for ITER in-vessel component design. *Journal of Nuclear Materials*, 233-237:9–16, 1996.
- [24] M. Lipa, A. Durocher, R. Tivey, Th. Huber, B. Schedler, and J. Weigert. The use of copper alloy CuCrZr as a structural material for actively cooled plasma facing and in vessel components. *Fusion Engineering and Design*, 75-79:469–473, 2005.
- [25] J.H. You and H. Bolt. Structural analysis of a plasma facing component reinforced with fibrous metal matrix composite laminate. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333:702–705, 2004.
- [26] J.-H. You. Design feasibility study of a divertor component reinforced with fibrous metal matrix composite laminate. *Journal of Nuclear Materials*, 336:97–109, 2005.
- [27] A. Li Puma, L. Giancarli, Y. Poitevin, J.-F. Salavy, P. Sardain, and J. Szczepanski. Optimization of a water-cooled divertor for the European power plant conceptual study. *Fusion Engineering and Design*, 61-62:177, 2002.
- [28] A.A.F. Tavassoli. Materials design data for fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263:85–96, 1998.
- [29] ITER Technical Basis, 2.4 divertor.
- [30] T.W. Clyne and P.J. Withers. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [31] J. Korab, P. Stefanik, S. Kavecky, P. Sebo, and G. Korb. Thermal conductivity of unidirectional copper matrix carbon fibre composites. *Composites: Part A*, 33:577–581, 2002.
- [32] J. Korab, G. Korb, P. Stefanik, and H.P. Degischer. Effect of thermal cycling on the microstructure of continuous carbon fibre reinforced copper matrix composites. *Composites: Part A*, 30:1023–1026, 1999.

- [33] K. Prakasan, S. Palaniappan, and S. Seshana. Thermal expansion characteristics based metal matrix composites. *Composites: Part A*, 28A:1019–1022, 1997.
- [34] Y.-C. Wang and B.-L. Zhou. Behaviour of coatings on reinforcements in some metal matrix composites. *Composites: Part A*, 27A:1139–1145, 1996.
- [35] Z. Zhu, X. Kuang, G. Carotenuto, and L. Nicolais. Fabrication and properties of carbon fibre reinforced copper composite by controlled threestep electrodeposition. *Journal of Materials Science*, 32:1061–1067, 1997.
- [36] A. Berner, K.C. Mundim, D.E. Ellis, S. Dorfman, D. Fuks, and R. Evenhaim. Microstructure of Cu-C interface in Cu-based metal matrix composite. *Sensors and Actuators*, 74:86–90, 1999.
- [37] C. Laffon, A.M. Flank, P. Lagarde M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, and A.P. Legrand. Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods. *Journal of Materials Science*, 24:1503–1512, 1989.
- [38] J.J. Sha, J.S. Park, T. Hinoki, and A. Kohyama. Strength and fracture properties of advanced SiC-based Fibers. *Mechanics of Composite Materials*, 42(6):527–534, 2006.
- [39] G. Simon and A.R. Bunsell. Mechanical and structural characterization of the Nicalon silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science*, 19:3649–3657, 1984.
- [40] N.I. Baklanova, B.N. Zaitsev, and A.T. Titov. Atomic force and scanning electron microscopy study of zirconia-coated silicon carbide fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:2503–2511, 2007.
- [41] N. Igawa, T. Taguchi, T. Nozawa, L.L. Snead, T. Hinoki, J.C. McLaughlin, Y. Katoh, S. Jitsukawa, and A. Kohyama. Fabrication of SiC fiber reinforced SiC composite by chemical vapor infiltration for excellent mechanical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66:551–554, 2005.
- [42] T. Ishikawa. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature. *Composites Science and Technology*, 51:135–144, 1994.
- [43] R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 64:155–170, 2004.
- [44] P. Fenici, A.J. Frias Rebelo, R.H. Jones, A. Kohyama, and L.L. Snead. Current status of SiC/SiC composites R&D. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263:215–225, 1998.

- [45] A. Kurumada, Y. Imamura, Y. Tomota, T. Oku, Y. Kubota, and N. Noda. Evaluation of the integrity of divertor models of tungsten or SiC/SiC composites joined with copper. *Journal of Nuclear Materials*, 313-316:245–249, 2003.
- [46] A. Hölscher, W. Braue, and G. Ziegler. Mikrostrukturelle und oberflächenanalytische Charakterisierung keramischer Verstärkungskomponenten. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 21:120–128, 1990.
- [47] Y. Ward, R.J. Young, and R.A. Shatwell. A microstructural study of silicon carbide fibres through the use of Raman microscopy. *Journal of Materials Science*, 36:55–66, 2001.
- [48] W. Yang, T. Noda, H. Araki, J. Yu, and A. Kohyama. Mechanical properties of several advanced Tyranno-SA fiber reinforced CVI-SiC matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 345:28–35, 2003.
- [49] C. Popescu. *Processing and Characterisation of SiC-Fibre Reinforced Cu-Matrix Composites*. PhD thesis, IPP-Report 17/1, 2004.
- [50] A. Brendel, C. Popescu, C. Leyens, J. Woltersdorf, E. Pippel, and H. Bolt. SiC-fibre reinforced copper as heat sink material for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333:804–808, 2004.
- [51] A. Brendel, C. Popescu, H. Schurmann, and H. Bolt. Interface modification of SiC-fibre/copper matrix composites by applying a titanium interlayer. *Surface & Coatings Technology*, 200:161–164, 2005.
- [52] A. Brendel, J. Woltersdorf, E. Pippel, and H. Bolt. Titanium as coupling agent in SiC fibre reinforced copper matrix composites. *Materials Chemistry and Physics*, 91:116–123, 2005.
- [53] F.E. Kennedy, A.C. Balbahadur, and D.S. Lashmore. The friction and wear of Cu-based silicon carbide particulate metal matrix composites for brake applications. *Wear*, 203-204:715–721, 1997.
- [54] K.-M. Shu and G.C. Tu. Fabrication and characterization of Cu/SiCp composites for electrical discharge machining applications. *Materials and Manufacturing Processes*, 16:483–502, 2001.
- [55] K.-M. Shu and G.C. Tu. The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/SiCp composites. *Materials Science and Engineering*, 349:236–247, 2003.
- [56] R. Zhang, L. Gao, and J. Guo. Effect of Cu₂O on the fabrication of SiCp/Cu nanocomposites using coated particles and conventional sintering. *Composites: Part A*, 35:1301–1305, 2004.

- [57] G. Sundberg, P. Paul, C. Sung, and T. Vasilos. Fabrication of CuSiC metal matrix composites. *Journal of Materials Science*, 41:485–504, 2006.
- [58] X.J. Ning, P. Pirouz, K.P.D. Lagerlof, and et al. The structure of carbon in chemically vapor-deposited SiC monofilaments. *Journal of Materials Research*, 5(12):2865–2876, 1990.
- [59] X.J. Ning and P. Pirouz. The microstructure of SCS-6 SiC fiber. *Journal of Materials Research*, 6(10):2234–2248, 1991.
- [60] S. Q. Guo, Y. Kagawa, Y. Tanaka, and C. Masuda. Microstructure and role of the outermost coating for tensile strength of SiC fiber. *Acta materialia*, 46:4941–4954, 1998.
- [61] T.W. Chou. *Materials science and technology*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
- [62] K.U. Kainer. *Metallische Verbundwerkstoffe*. DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, 1994.
- [63] P.J. Lee and D.C. Larbalestier. Niobium-Titanium Superconducting Wires: Nanostructures by Extrusion and Wire Drawing. *Interwire 2001, Atlanta*, 2001.
- [64] C. Leyens, J. Hausmann, and J. Kumpfert. Continuous Fiber Reinforcement Titanium Matrix Composites : Fabrication, Properties and Applications. *Advanced Engineering Materials*, 5(6):399–410, 2003.
- [65] T. Noda, F. Abe, H. Araki, and M. Okada. Materials selection for reduced activation of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 155-157:581–584, 1988.
- [66] C. Leyens, F. Kocian, J. Hausmann, and W.A. Kaysser. Materials and design concepts for high performance compressor components. *Aerospace Science and Technology*, 7:201–210, 2003.
- [67] J.M. Hausmann, C. Leyens, and W.A. Kaysser. Interaction between cyclic loading and residual stresses in titanium matrix composites. *Journal of Materials Science*, 39:501–509, 2004.
- [68] J. Gu, X. Zhang, Y. Qiu, and M. Gu. Damping behaviors of magnesium matrix composites reinforced with Cu-coated and uncoated SiC particulates. *Composites Science and Technology*, 65:1736–1742, 2005.
- [69] C. Mayencourt and R. Schaller. Mechanical-stress relaxation in magnesium-based composites. *Materials Science and Engineering A*, 325:286–291, 2002.
- [70] F. Lehnert, S. Kalke, J. Scheer, L. Seethaler, and F.T.H. Dörnenburg. Einsatz von Magnesium im Automobilbau. *ATZ, Automobiltechnische Zeitschrift*, 10(104):910–918, 2002.

- [71] M. Merola, A. Orsini, E. Visca, S. Libera, L.F. Moreschi, S. Storai, B. Panella, E. Campagnoli, G. Ruscica, and C. Bosco. Influence of the manufacturing heat cycles on the CuCrZr properties. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:677–680, 2002.
- [72] A.D. Ivanov, A.K. Nikolaev, G.M. Kalinin, and M.E. Rodin. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:673–676, 2002.
- [73] G. Federici. Plasma wall interactions in ITER. *Physica Scripta*, T124:1–8, 2006.
- [74] S. Pestchanyi and I. Landman. Improvement of the CFC structure to withstand high heat flux. *Fusion Engineering and Design*, 81:275–279, 2006.
- [75] S.K. Erents, C.M. Brahanza, and G.M. McCracken. Methane formation during interaction of energetic protons and deuterons with carbon. *Journal of Nuclear Materials*, 63:399–404, 1976.
- [76] J. Roth, J. Bohdansky, W. Poschenrieder, and M.K. Sinha. Physical and chemical sputtering of graphite and SiC by hydrogen and helium in energy-range of 600 to 7500 eV. *Journal of Nuclear Materials*, 63:222–229, 1976.
- [77] T. Munsat. High-temperature carbon-irradiation issues for the sombrero ICF reactor. *Fusion Engineering and Design*, 54:249–261, 2001.
- [78] T. Shikama, M. Fujitsuka, H. Araki, T. Noda, T. Tanabe, and H. Shinno. Irradiation behavior of carbon-boron compounds and silicon carbide composites developed as fusion reactor materials. *Journal of Nuclear Materials*, 191-194:611–615, 1992.
- [79] W. Dienst. Assessment of silicon carbide as a potential wall protection material for fusion reactors. *Fusion Engineering and Design*, 16:311–316, 1991.
- [80] A.I. Ryazanov, A.V. Klaptsov, A. Kohyama, and H. Kishimoto. Radiation swelling of SiC under neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:1107–1111, 2002.
- [81] R. Asthana. Review - Reinforced cast metals. *Journal of Materials Science*, 33:1959–1980, 1998.
- [82] T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, and B.C. Pai. Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites. *Journal of Materials Science*, 33:3491–3503, 1998.
- [83] D.P. Mondal, N. Ramakrishnan, and S. Das. FEM modeling of the interface and its effect on the elastio-plastic behavior of metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 433:286–290, 2006.
- [84] K.T. Kim and R.M. McMeeking. Power law creep with interface slip and diffusion in a composite material. *Mechanics of Materials*, 20:153–164, 1995.

- [85] S. Sun and M. Pugh. Interfacial properties in steel-steel composite materials. *Materials Science and Engineering A*, 318:320–327, 2001.
- [86] J.K. Kim, S. Lu, and Y.W. Mai. Interfacial debonding and fibre pull-out stresses. *Journal of Materials Science*, 29:554–561, 1994.
- [87] *Verbundwerkstoffe*, 2003.
- [88] J. Pelleg, M. Ruhr, and M. Ganor. Control of the reaction at the fibre-matrix interface in a Cu/SiC metal matrix composite by modifying the matrix with 2.5 wt.% Fe. *Materials Science and Engineering*, A212:139–148, 1996.
- [89] C. Rado, B. Drevet, and N. Eustathopoulos. The role of compound formation in reactive wetting: The Cu/SiC system. *Acta materialia*, 48:4483–4491, 2000.
- [90] Z. Wang and P. Wynblatt. Study of a reaction at the solid Cu/a-SiC interface. *Journal of Materials Science*, 33:1177–1181, 1998.
- [91] H.-K. Kang and S. B. Kang. Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit. *Materials Science and Engineering A*, 428:336–345, 2006.
- [92] J.S. Park, K. Landry, and J.H. Perepezko. Kinetic control of silicon carbide: metal reactions. *Materials Science and Engineering A*, 259:279–286, 1999.
- [93] I. Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances, Ag-Kr*, volume 3rd Edition. VCH Verlag, Weinheim, 1995.
- [94] I. Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances, La-Zr*, volume 3rd Edition. VCH Verlag, Weinheim, 1995.
- [95] K.M. Geib, C. Wilson, R.G. Long, and C.W. Wilmsen. Reaction between SiC and W, Mo, and Ta at elevated temperatures. *Journal of Applied Physics*, 68(6):2796–2800, 1990.
- [96] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., Version 1.0. CD, ASM, International, Materials Park, Ohio, 1996.
- [97] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, and B. Drevet. *Wettability at High Temperatures*, volume 3. Pergamon Press, Amsterdam, 1999.
- [98] C.E. Ramberg, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, and R. Madar. Application of equilibrium thermodynamics to the development of diffusion barriers for copper metallization. *Microelectronic Engineering*, 50:357–368, 2000.
- [99] T. Laurila, J. Molarius, and J.K. Kivilahti. Interfacial reactions in the Si/TaC/Cu system. *Microelectronic Engineering*, 71:301–309, 2004.

- [100] T. Laurila, K. Zeng, and J.K. Kivilahti. TaC as a diffusion barrier between Si and Cu. *Journal of Applied Physics*, 91(8):5391–5399, 2002.
- [101] K. Holloway, P.M. Fryer, Jr. C. Cabral, J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher. Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions. *Journal of Applied Physics*, 71(11):5433–5444, 1992.
- [102] Y.-L. Kuo, J.-J. Huanga, S.-T. Lin, C. Lee, and W.-H. Lee. Diffusion barrier properties of sputtered TaNx between Cu and Si using TaN as the target. *Materials Chemistry and Physics*, 80:690–695, 2003.
- [103] J.S. Reid, R.Y. Liu, P. M. Smith, R.P. Ruiz, and M-A. Nicolet. W-B-N diffusion barriers for Si/Cu metallizations. *Thin Solid Films*, 262:218–223, 1995.
- [104] M. Hecker, R. Hubner, R. Ecke, S. Schulz, H.-J. Engelmann, H. Stegmann, V. Hoffmann, N. Mattern, T. Gessner, and E. Zschech. Effect of annealing on the microstructure of ultrathin tungsten nitride diffusion barriers for copper metallization. *Microelectronic Engineering*, 64:269–277, 2002.
- [105] J.S. Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz, and M.-A. Nicolet. Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barriers for Si/Cu metallizations. *Thin Solid Films*, 236:319–324, 1993.
- [106] Y. Liu, S. Song, D. Mao, H. Ling, and M. Li. Diffusion barrier performance of reactively sputtered Ta-W-N between Cu and Si. *Microelectronic Engineering*, 75:309–315, 2004.
- [107] S. Song, Y. Liu, M. Li, D. Mao, C. Chang, and H. Ling. Diffusion barrier performance of W/Ta-W-N double layers for Cu metallization. *Microelectronic Engineering*, 83:423–427, 2006.
- [108] H. Holleck. *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1984.
- [109] P.R. Smith and et al. Heat treatment effects on SiC fiber. *Journal of Materials Science*, 33:5855, 1998.
- [110] ESKCeramics. Siliziumcarbidwerkstoffe, Produktinformation.
- [111] G. Kienel and K. Röhl. *Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [112] R.A. Haefer. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [113] G. Kienel. *Vakuumbeschichtung 3 - Anlagenautomatisierung, Meß- und Analysetechnik*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.

- [114] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [115] J.W. Mayer and E. Rimini. *Ion Handbook for Material Analysis*. Academic Press, New York, 1977.
- [116] C. Feldman. *Fundamentals of surface and thin films analysis*. Elsevier Science Publishers B.V., 1986.
- [117] M. Mayer. SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113. Technical report, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997.
- [118] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., 11-42ff.*
- [119] *Landolt-Boernstein, New Series IV/5b.*
- [120] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [121] L. Spieß and et al. *Moderne Röntgenbeugung*. B.G. Teubner Verlag, Wiebaden, 2005.
- [122] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*, volume Third Printing. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, 1967.
- [123] H. Blumenauer. *Werkstoffprüfung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1994.
- [124] E. Lifshin. *X-ray Characterization of Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.
- [125] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [126] G. Rausch, B. Meier, and G. Grathwohl. A Push-out Technique for the Evaluation of Interfacial Properties of Fiber-reinforced Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 10:229–235, 1992.
- [127] N. Chandra and H. Ghonem. Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments. *Composites: Part A*, 32:575–584, 1992.
- [128] D.K. Shetty. Shear-Lag Analysis of Fiber Push-Out (Indentation) Tests for Estimating Interfacial Friction Stress in Ceramic-Matrix Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(2):C–107–C–109, 1988.
- [129] Y. Sun and R.N. Singh. A technique for the determination of interfacial properties from debond length measurements. *Journal of Materials Science*, 35:5681–5690, 2000.
- [130] H.L. Cox. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3:73–79, 1952.

- [131] MatWeb. www.matweb.com.
- [132] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564–1583, 1992.
- [133] A.C. Fischer-Cripps. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. *Surface & Coatings Technology*, 200:4153–4165, 2006.
- [134] L. Qian, M. Li, Z. Zhou, H. Yang, and X. Shi. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness. *Surface & Coatings Technology*, 195:264–271, 2005.
- [135] D. Newey, M.A. Wilkins, and H.M. Pollock. An ultra-low-load penetration hardness tester. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 15:119–122, 1982.
- [136] E.S. Berkovich. Three-faceted diamond pyramid for microhardness testing. *Industrial Diamond Review*, 11:129–132, 1951.
- [137] Y. Itoh, M. Takahashi, and H. Takano. Design of tungsten/copper graded composite for high heat flux components. *Fusion Engineering and Design*, 31:279–289, 1996.
- [138] G. Pintsuk, S.E. Brünings, J.-E. Döring, J. Linke, I. Smid, and L. Xue. Development of W/Cu-functionally graded materials. *Fusion Engineering and Design*, 66-68:237–240, 2003.
- [139] G.A. Lopez and E.J. Mittemeijer. The solubility of C in solid Cu. *Scripta Materialia*, 51:1–5, 2004.
- [140] V.V. Lyubimov, A.A. Voevodin, S.E. Spassky, and A.L. Yerokhin. Stress analysis and failure possibility assessment of multilayer physically vapour deposited coatings. *Thin Solid Films*, 207:117–125, 1992.
- [141] Y. Pauleau. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films. *Vacuum*, 61:175–181, 2001.
- [142] J.A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 11:666–670, 1974.
- [143] H. Oettel and R. Wiedemann. Residual stresses in PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 76-77:265–273, 1995.
- [144] A. Herrmann. persönliche Mitteilung, 2007.
- [145] T. Köck, A. Brendel, and H. Bolt. Interface reactions between silicon carbide and interlayers in silicon carbide-copper metal-matrix composites. *Journal of Nuclear Materials*, 362:197–201, 2007.

- [146] J. Luthin, H. Plank, J. Roth, and Ch. Linsmeier. Ion beam-induced carbide formation at the titanium-carbon interface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 182:218–226, 2001.
- [147] M. Mayer. Ion beam analysis of rough thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 194:177–186, 2002.
- [148] C. Jeynes, N.P. Barradas, P.K. Marriott, G. Boudreault, M. Jenkin, E. Wendler, and R.P. Webb. Elemental thin film depth profiles by ion beam analysis using simulated annealing—a new tool. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:R97–R126, 2003.
- [149] USA JCDPS-ICDD, Newton Square. PDF-2 Data base, 2000.
- [150] L. Wang, W. Jiang, C. Qin, and L. Chen. In-situ synthesized $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}$ composites by spark plasma sintering technology. *Journal of Materials Science*, 41:3831–3835, 2006.
- [151] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P.F. Shi, and B. Sundman. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*, 26:273–312, 2002.
- [152] M. Reinelt. persönliche Mitteilung, 2007.
- [153] Jens Luthin. Untersuchungen zur chemischen Wechselwirkung bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen, Report IPP 9/129. Technical report, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2001.
- [154] S. E. Grillo, M. Ducarroir, M. Nadal, E. Tournie, and J.-P. Faurie. Nanoindentation of Si, GaP, GaAs and ZnSe single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:L5–L9, 2003.
- [155] A. Rubinshtein, R. Shneck, A. Raveh, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu. Carburizing of tantalum by radio-frequency plasma assisted chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18:2017–2022, 2000.
- [156] T.-H. Fang, S.-R. Jian, and D.-S. Chuu. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation. *Applied Surface Science*, 228:365–372, 2004.
- [157] S.Y. Grachev, F.D. Tichelaar, and G.C.A.M. Janssen. Stress in sputter-deposited Cr films: Influence of Ar pressure. *Journal of Applied Physics*, 97:Art.No. 073508, 2005.
- [158] T. Karabacak, J.J. Senkevich, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. Stress reduction in sputter deposited films using nanostructured compliant layers by high working-gas pressures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23:986–990, 2005.
- [159] J. Boscary, H. Greuner, B. Mendeleevitch, B. Schedler, K. Scheiber, J. Schlosser, and B. Streibl. Applied technologies and inspections for the W7-X pre-series target elements. *Fusion Engineering and Design*, 75-79:451–455, 2005.

- [160] P. B. Abel, A. L. Korenyi-Both, F. S. Honey, and S. V. Pepper. Study of copper on graphite with titanium or chromium bond layer. *Journal of Material Research*, 9(3):617–624, 1994.

Literaturverzeichnis

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen denjenigen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. H. Bolt für die interessante Themenstellung, seine Diskussionsbereitschaft und den wertvollen Hinweisen und Anregungen um das Entstehen dieser Arbeit zu ermöglichen.

Herrn Prof. Dr. E. Werner für die freundliche Übernahme des Mitberichts und die damit verbundene Möglichkeit an der TU München zu promovieren.

Meiner Betreuerin Dr. Annegret Brendel, Stefan Lindig, Freimut Koch und Gabi Matern für die großen und kleinen Hilfen im Laufe der Entstehung dieser Arbeit. Insbesondere gebührt dabei Dr. Martin Balden und Dr. Klaus Schmid für die zahlreichen Diskussionen sowie die kritische Durchsicht des Manuskriptes mein Dank.

Dr. Christian Linsmeier für die Durchführung des wöchentlichen Doktorandenseminars, die kritische Durchsicht des Manuskriptes und das stets offene Ohr für zahlreiche Probleme, die während der drei Jahre auftraten.

Josef Schäftner, der mit viel Geduld und Hingabe meine zahlreichen kleinen und großen Konstruktionen angefertigt hat sowie dem ganzen Werkstattteam, das mich in allen technischen Fragen unterstützt hat.

Der Beschleunigermannschaft um die „zwei Tassen“ Arno Weghorn und Michael Fusseder sowie Joachim Dorner für die zahlreichen, lustigen Kaffeerunden und die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente am Tandembeschleuniger.

Allen Mitgliedern des Bereichs Materialforschung für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Dabei verdienen die Doktoranden und Werkstudenten der Gruppe, Matthias Reinelt, Heun Lee, Peter Worbs, Martin Oberkofler, Verena Paffenholz, Rainer Piechoczek und Cosima Boswell für ihre nützlichen Beiträge zur vorliegenden Arbeit in zahllosen Kaffeerunden und gemeinsamen Aktionen meinen Dank.

Florian Kost für seine unendliche Geduld bei der Auswertung der XPS-Daten, ohne die ich ihn wahrscheinlich in den Wahnsinn getrieben hätte und vor allem auch Christoph Adelhelm für zahlreiche fruchtbare Diskussionen, nützliche Lyx-Tipps sowie lustige Dienstreisen.

Aurelia, die mir durch ihre fröhliche, hilfsbereite und liebevolle Art in der Endphase meiner Dissertation eine sehr große Stütze gewesen ist.

Zu guter letzt meinen Eltern, meiner Oma und meinem Bruder, die durch ihr Interesse sowie die tolle Unterstützung einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.