

**Synthese und Charakterisierung von binären und ternären
Verbindungen im System Metall-Silicium-Kohlenstoff**

vorgelegt von
Master of Science
I Wayan Karyasa
aus Bali - Indonesien

Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. D. Ziessow

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. M. Lerch

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. J. Pickardt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. November 2004

Berlin 2004

D 83

Für meine Familie

„Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes“

Abstract

I Wayan Karyasa

Synthese und Charakterisierung von binären und ternären Verbindungen im System Metall-Silicium-Kohlenstoff

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Darstellung und Charakterisierung von neuartigen keramischen Verbindungen im System Metall-Silicium-Kohlenstoff (Metall = Co, Cr, Al, Ca, Mg und Ba). Die Darstellung erfolgte bei hohen Temperaturen aus den Edukten Metall, Silicium und Kohlenstoff (bzw. Siliciumcarbid) unter reduzierenden Bedingungen (Hochtemperatursynthese). Die Reaktionsprodukte wurden mittels Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Bei der Charakterisierung lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Pulverbeugung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung der aus kommerziellen Laborgeräten (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) und Synchrotron-Messungen am Hasylab (DESY, Hamburg) erhaltenen Beugungsdiagramme.

Ausgehend vom Siliciumcarbid wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von β -SiC-Pulver aus Silicium-reichen nachwachsenden Rohstoffen (z. B. Reishülsen und Bambusstamm) untersucht. So konnten β -SiC-Pulver aus carbonisierten Reishülsen und Bambusstamm durch vierstündige Reaktion im Vakuum bei 1500°C dargestellt werden. Durch Ca- sowie Mg-Dotierungen von β -SiC wurde nach Sintern (1950°C; 2 h; Vakuum) die Bildung von α -SiC beobachtet.

Untersuchungen im System Co-Si-C (Temperaturbereich: 1200-1800°C) führen zu keiner ternären Verbindung. Hingegen konnte bei einer Reaktionstemperatur von 1400°C eine neue Modifikation von CoSi neben β -SiC und Kohlenstoff dargestellt werden. Die Strukturaufklärung durch Cu $K_{\alpha 1}$ - und Synchrotronröntgenstrahlung ergab eine kubische Modifikation im CsCl-Typ mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und dem Gitterparameter $a = 281,62(2)$ pm. Eine Härteprüfung nach Vickers zeigt, dass die CoSi(CsCl-Typ)-Modifikation im Vergleich zur umgehenden SiC/C-Matrix eine deutlich geringere Härte aufweist, die der Härte von intermetallischen Verbindungen vergleichbar ist. Bandstrukturrechnungen liefern einen Wert von 0,8 eV für die Bandlücke, der typisch für einen Halbleiter ist und zwischen Silicium (1,1 eV) und Germanium (0,72 eV) liegt.

Untersuchungen im System Cr-Si-C (Temperaturen: 1000-1800°C) zeigen, dass vielphasige Reaktionsprodukte entstehen, die eine ternäre Verbindung $Cr_xSi_yC_z$ neben Cr_3C_2 , Cr_3Si , und SiC erhalten. Bei einer Umsetzung der Edukte im Verhältnis Cr:Si: β -SiC = 5:2:1 (1200°C, 40 h; Vakuum) entsteht ein zweiphasiges Sinterprodukt mit ~92 Masse-% der ternären Verbindung $Cr_5Si_{2,3}C_{0,3}$ und ~8 Masse-% β -SiC. Die ternäre Verbindung kristallisiert hexagonal (Raumgruppe: $P6_3/mcm$ (Nr. 193); Gitterparameter $a = 698,45(2)$ pm, $c = 474,07(1)$ pm und ist isostrukturell zu der Verbindung $Mo_{4,8}Si_3C_{0,6}$.

Keramisches Komposit-Material auf Basis von Al-Si-C ist aufgrund einer Vielzahl von ausgezeichneten Materialeigenschaften heute bereits von großem technischem Interesse. Bislang verhindert allerdings die häufig auftretende Bildung von hydrolyseempfindlichem Aluminiumcarbid Al_4C_3 eine breitere technische Anwendung. Aus diesem Grund lag es nahe die Darstellung der Al_4SiC_4 /SiC-Matrix zu optimieren. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von elementarem Aluminium, Siliciumcarbid und Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1450°C über acht Stunden im Vakuum die Bildung von Al_4C_3 unterdrückt wird und einzig die gewünschte Al_4SiC_4 /SiC-Matrix entsteht.

Abstract

I Wayan Karyasa

Synthesis and Characterization of Binary and Ternary Compounds in Metal-Silicon-Carbon System

Main focusses of the present work are the preparation and characterization of some new ceramic compounds in the metal-silicon-carbon system (metals: Co, Cr, Al, Ca, Mg and Ba). The preparation was conducted using metals, silicon and carbon (as well as silicon carbide) at high temperatures under reducing conditions (high temperature synthesis). The reaction products were characterized by X-ray diffraction and electron microscopy. The characterization was emphasized by powder diffraction followed by a Rietveld refinement. The diffraction data were received from commercial laboratory instruments (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation) and synchrotron measurements at the Hasylab (DESY, Hamburg).

Outgoing from the silicon carbide a new procedure for directly synthesizing of β -SiC powder from high silicon content of regenerating raw materials (e.g. rice husks and bamboo trunk) was investigated. β -SiC powders from carbonized rice husks and bamboo trunk could be synthesized by a four hour reaction at 1500°C under vacuum. Through doping β -SiC with magnesium as well as calcium the formation of α -SiC was observed after sintering (1950°C; 2 h; vacuum).

Investigations in the system Co-Si-C (temperature range: 1200-1800°C) lead to no ternary compound. However a new modification of CoSi could be produced beside β -SiC and carbon at the reaction temperature of 1400°C. The structure clarification by using X-ray diffraction with Cu $K_{\alpha 1}$ as well as synchrotron beam resulted that the compound crystallizes in a cubic system (CsCl type) with the space group $Pm\bar{3}m$ and the lattice parameter $a = 281.62(2)$ pm. A hardness test by the Vickers method showed that the CoSi(CsCl type) modification in the comparison to the SiC/C matrix exhibits a clearly less hardness, which is comparable to the hardness of intermetallic compounds. Band structure calculations supplied a value of band gap ~ 0.8 eV, which is typical for a semiconductor and it lies between the band gap of silicon (1.1 eV) and germanium (0.72 eV).

Investigations in the system Cr-Si-C (temperature range: 1000-1800°C) showed that multiphase reaction products which consist of a ternary compound $Cr_xSi_yC_z$ beside Cr_3C_2 , Cr_3Si , and SiC were developed. By reacting the starting materials with a molar ratio Cr:Si: β SiC = 5:2:1 (1200°C, 40 h; vacuum), a two phase sinter product consisting of the ternary compound $Cr_5Si_{2.3}C_{0.3}$ (~92 mass-%) and β -SiC (~8 mass-%) was obtained. The ternary compound crystallizes hexagonally (space group: $P6_3/mcm$ (no. 193); lattice parameter $a = 698.45(2)$ pm, $c = 474.07(1)$ pm and it is isostructural to the compound $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$.

Currently, Al-Si-C based ceramic composite materials are technically of big interests due to their multiple excellent material properties. So far, however, a broader technical use was limited by the frequently presence of the hydrolysis sensitive aluminum carbide Al_4C_3 . For that reason it needs to optimize the preparation method in order to produced an Al_4SiC_4 /SiC matrix without Al_4C_3 . It could be shown that the formation of Al_4C_3 was suppressed through the eight hour reaction of elementary aluminum, silicon carbide and carbon at a temperature of 1450°C under vacuum and only the desired Al_4SiC_4 /SiC matrix was developed.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Martin Lerch und Herrn Dr. Dirk Walter danke ich recht herzlich für interessante Aufgabenstellung sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft verbunden mit zahlreichen Ratschlägen.

Herrn Prof. Dr. Joachim Pickardt spreche ich meinen herzlichen Dank für die zahlreiche Anregungen zur Röntgenstrukturanalyse aus.

Frau Dr. Elisabeth Irran und Herrn Dr. Marco M. Günter gilt mein Dank für die Hilfe bei der Strukturlösung durch Röntgenpulverbeugung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung. Herrn Dr. Marco M. Günter danke ich darüber hinaus für die Durchführung von Synchrotron-Messungen

Besonders zu danken habe ich Herrn Jörg Nissen von ZELMI der Technischen Universität Berlin für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen, Herrn Marc Willinger vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Berlin) für die Durchführung der Bandstrukturechnungen und Frau Dr. Brigitte Rehmer sowie Frau Brigitte Köppe von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Berlin) für die Durchführung der Vickershärte-Messungen.

Für das angenehme Arbeitsklima und freundliche Zusammenarbeit danke ich ferner meinen Arbeitskreis-Kollegen/innen Herrn Dipl.-Chem. Christoph Rödel, Herrn Dipl.-Chem. Heiko Schilling, Frau Dipl.-Chem. Anja Neumann, Herrn Dipl.-Chem. Suliman Nakhal, Frau Brigitte Hahn, Frau Marina Borowski, Frau Andrea Rahmel und Herrn Günter Hallensleben.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD).

Meiner Frau, meinen beiden Kindern und meinen Eltern danke ich ganz herzlich für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre „treue“ Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	3
2.1	Siliciumcarbid	3
2.1.1	Struktur von Siliciumcarbid	3
2.1.2	Dotierung von Siliciumcarbid	7
2.1.3	Darstellung von Siliciumcarbid	8
	2.1.3.1 Darstellung von Siliciumcarbid-Pulver	9
	2.1.3.2 Darstellung von Siliciumcarbid-Plättchen	9
	2.1.3.3 Darstellung von Siliciumcarbid-Fasern	10
	2.1.3.4 Darstellung von Siliciumcarbid-Whisker	10
	2.1.3.5 Darstellung von Siliciumcarbid aus „nachwachsenden Rohstoffen	10
2.1.4	Eigenschaften und Anwendungen von Siliciumcarbid	12
2.2	Die Systeme Metall-Kohlenstoff (M-C), Metall-Silicium (M-Si) und Metall-Silicium-Kohlenstoff (M-Si-C)	14
2.2.1	Metallcarbide	14
2.2.2	Metallsilicide	17
2.2.3	Das ternäre System Metall-Silicium-Kohlenstoff (M-Si-C)	18
2.3	Analytische Untersuchungsmethoden	23
2.3.1	Röntgenbeugung an Pulvern	23
2.3.2	Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur aus Röntgen- pulverbeugung-Daten	25
2.3.3	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG und DTA)	27
2.3.4	Raster-Elektronen Mikroskopie (REM) und Energy Dispersive X-Ray (EDX)	29
2.3.5	Bestimmung der Härte nach Vickers (VH)	30
3	Apparativer Teil	33
3.1	Hochtemperaturofen	33
3.1.1	Der waagerechte Ofen	33
3.1.2	Die Hochtemperatur-Sinteranlage	34

3.1.3	Der Lichtbogenofen	35
3.2	Die Röntgendiffraktometer	36
3.2.1	Das Pulverdiffraktometer D5000	36
3.2.2	Das Pulverdiffraktometer Stadi P	37
3.2.3	Pulverbeugung mit Synchrotronstrahlung	37
3.2.4	Verwendete Software	37
3.3	Das Rasterelektronenmikroskop S-2700	38
3.4	Die Thermowaage	38
3.5	Das Universalprüfgerät zur Bestimmung der Härte nach Vickers	39
4	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse	40
4.1	Darstellung von SiC und Phasenumwandlungen	40
4.1.1	Darstellung von SiC aus nachwachsenden Rohstoffen	40
4.1.1.1	Experimentelle Arbeiten	40
4.1.1.2	Charakterisierung	41
4.1.2	Einfluss einer Ca- bzw. Mg-Dotierung auf die Umwandlung von α -SiC/ β -SiC	46
4.1.2.1	Experimentelle Arbeiten	46
4.1.2.2	Calcium- und Magnesium-Dotierungen von α -SiC	48
4.1.2.3	Calcium- und Magnesium-Dotierungen von β -SiC	54
4.2	Untersuchungen im System M-Si-C (M = Übergangsmetalle)	65
4.2.1	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse im System Co-Si-C	65
4.2.1.1	Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethoden	65
4.2.1.2	Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen	66
4.2.1.3	Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung	72
4.2.1.4	Elektronenmikroskopie (REM und EDX)	73
4.2.1.5	Thermogravimetrische Untersuchungen	75
4.2.1.6	Bestimmung der Härte nach Vickers	76
4.2.1.7	Zustandsdichte- und Bandstruktur-Rechnungen	77
4.2.1.8	Einfluss der SiC-Matrix auf die Verbindungsbildung im System Co-Si-C	87
4.2.1.9	Ergebnisse der Lichtbogenofen-Experimente	93
4.2.2	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse im System Cr-Si-C	95

4.2.2.1	Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethode	95
4.2.2.2	Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen	96
4.2.2.3	Synchrotronbeugungsuntersuchungen	105
4.2.2.4	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	108
4.2.2.5	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Verbindungsbildung im System Cr-Si-C.....	109
4.3	Untersuchungen im System Aluminium-Silicium-Kohlenstoff	112
4.3.1	Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethode	112
4.3.2	Charakterisierung	113
4.4	Untersuchungen im System Ba-Si-C	119
4.4.1	Ausgangssubstanzen und Darstellungsmethode	119
4.4.2	Charakterisierung	120
5	Zusammenfassung	126
6	Literaturverzeichnis	130
7	Anhang	137
7.1	Abbildungsverzeichnis	137
7.2	Tabellenverzeichnis	148

1 Einleitung

Siliciumcarbid (SiC) ist ein kovalentes Carbid, das nicht nur thermisch und chemisch hoch beständig, sondern auch sehr hart ist. Zudem ist SiC ein guter Wärmeleiter und von seinen elektronischen Eigenschaften her ein Halbleiter. Aufgrund dieser vielseitigen Eigenschaften findet SiC einerseits als Schleifmittel und Konstruktionskeramik (z. B. für Brennerdüsen oder Heizelemente) und andererseits als elektronisches und optoelektronisches Material Verwendung. So steigt der industrielle Bedarf an SiC weltweit. Bislang wird Siliciumcarbid technisch durch das sogenannte Acheson-Verfahren bei einer Temperatur von 2200°C aus Quarzsand und Koks dargestellt. Für Spezialanwendungen kann eine thermische Zersetzung bei Temperaturen zwischen 1000-1500°C aus Silicium-haltigen organischen Verbindungen (z. B. Methylchlorsilanen) zu SiC erfolgen. Neuerdings besteht zunehmend Forschungsbedarf zur SiC-Darstellung aus Silicium-reichen pflanzlichen Rohstoffen („nachwachsende Rohstoffe“). Der Einsatz von „nachwachsenden Rohstoffen“ ist sowohl von ökonomischem als auch ökologischem Interesse.

Die technische Anwendung des Siliciumcarbids wird oftmals durch die geringe Bruchzähigkeit limitiert. Daher ist die Darstellung und Charakterisierung neuartiger keramischer Festkörper auf Basis von Siliciumcarbid von materialwissenschaftlichem Interesse. Eine Optimierung der Materialeigenschaften kann möglicherweise durch den Einbau von Metallen in die SiC-Struktur erfolgen, d. h. es erfolgt eine Erweiterung des binären Systems Silicium-Kohlenstoff hin zum ternären System Metall-Silicium-Kohlenstoff. Ternäre Carbide im System M-Si-C (M = Übergangsmetalle) könnten möglicherweise zu einem Nichtoxid-Supraleiter führen [1]. Allerdings ist über ternäre Verbindungen im System M-Si-C (M = Übergangsmetalle) noch wenig bekannt. Von *Jeitschko et al.* [2] liegen einige Untersuchungen zu Verbindungen des Typs $R_3Si_2C_2$ der Seltenerdmetalle (R = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm) vor. Weiterhin wird über den Einfluss von Kohlenstoff auf Verbindungen des Typs M_5Si_3 mit M = Y, Nd, Sm, Gd-Lu berichtet [3]. Über ternäre Carbide M-Si-C der Übergangsmetalle Sc-Zn wird mit Ausnahme von Titan [2, 4-7] in der Literatur wenig berichtet.

Ziel dieser Arbeit ist es, bislang unbekannte Verbindungen im System M-Si-C (M = Ca, Mg, Ba, Al, Co, und Cr) darzustellen, diese chemisch und strukturell zu charakterisieren und, soweit möglich, einige physikalische Eigenschaften zu bestimmen.

Die Darstellung der Verbindungen soll durch klassische Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen erfolgen. Die Reaktionen werden zum einen unter reduzierenden Bedingungen in einer Vakuum-Sinteranlage bis zu einer Temperatur von 2000°C durchgeführt; zum anderen werden in einem eigens angefertigten Hochtemperaturlichtbogenofen unter Helium-Atmosphäre Umsetzungen bei Temperaturen >2500°C versucht.

Nach erfolgreicher Probendarstellung soll der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Identifizierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte liegen. Diese erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit anschließender Rietveld-Verfeinerung sowie durch teilweise ergänzende Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung. Ferner dienen Elektronenmikroskopie, Thermische Analyse und „in situ“-Hochtemperaturbeugungsmethoden der weiteren Charakterisierung, wie z. B. der Untersuchung von Phasenumwandlungen. In Kooperation mit Arbeitsgruppen anderer Institute sollen Bandstrukturrechnungen durchgeführt und Härten nach *Vickers* bestimmt werden.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Siliciumcarbid

2.1.1 Struktur von Siliciumcarbid

Siliciumcarbid (SiC) ist eine Verbindung aus den Elementen Silicium (Si) und Kohlenstoff (C) im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Die einzelnen Atome sind durch kovalente Bindungen (sp^3 -Hybridisierung) tetraedrisch angeordnet. Daraus folgt jedes Atom ist von vier Atomen des jeweils anderen Elements umgeben, woraus sich eine Struktur aus Si_4C - bzw. C_4Si -Tetraeder ableitet (Abb.2.1.1(a)).

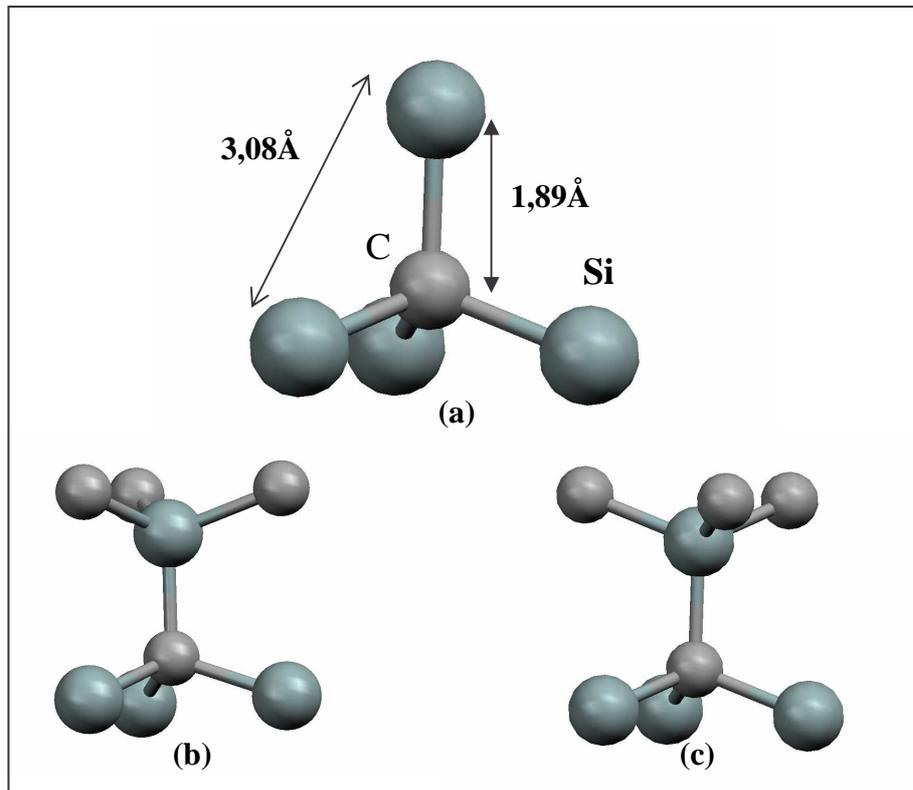
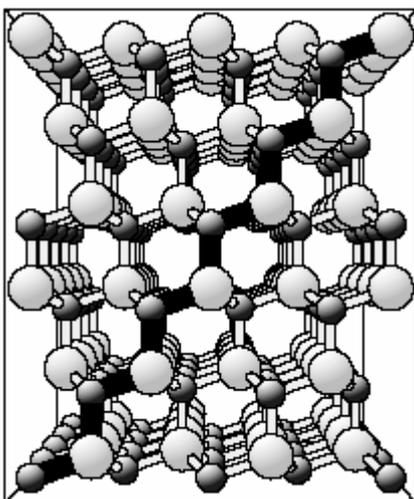
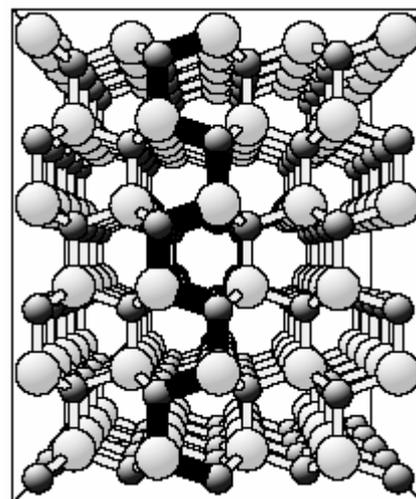
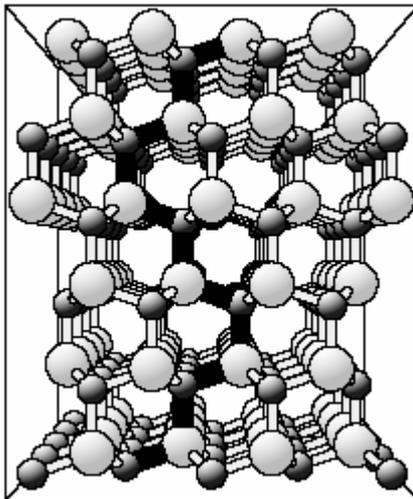


Abbildung 2.1.1: (a) Tetraedrische Struktur der Bindungen im SiC-Kristall. Die Bindungen zweier Si-C-Doppelschichten können entweder parallel (b) oder um 60° gedreht (c) angeordnet sein. Daraus ergibt sich eine kubische bzw. hexagonale Kristallstruktur.

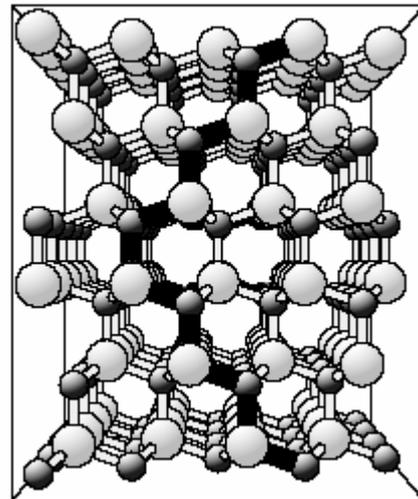
Die tetraedrische Si-C-Einheit bildet hexagonale Doppelschichten, in denen alternierend Si und C-Atome jeweils mit einer Bindung senkrecht zur einen bzw. anderen Seite der Ebenen angeordnet sind. An diesen Bindungen lagern sich die weiteren Doppelschichten an. Es existieren zwei verschiedene Möglichkeiten der Stapelung zweier Doppelschichten. Die Bindungen in der jeweils folgenden Schicht sind entweder parallel (Abb. 2.1.1(b)) oder um 60° gedreht (Abb. 2.1.1(c)) angeordnet.

Aufgrund der daraus resultierenden Kristallstruktur spricht man von einer kubischen oder einer hexagonalen Stapelfolge. Durch die Kombination der beiden Möglichkeiten in einem sich periodisch fortsetzenden Stapel entsteht eine Vielzahl von verschiedenen Kristallstrukturen. Dieses Phänomen wird als Polytypie bezeichnet. Theoretisch sind über 250 verschiedene polytype SiC-Modifikationen möglich [8, 9]. Die beiden Grenzfälle beschreiben die kubische Kristallstruktur (Zinkblende), in der die Doppelschichten entlang der $[111]$ -Richtung mit kubischer Stapelfolge geschichtet sind, und die hexagonale Kristallstruktur (Wurtzit), mit einer rein hexagonalen Stapelfolge entlang der $[001]$ -Richtung (c-Achse). Diese werden nach der Ramsdell-Bezeichnung [10] mit 3C-SiC bzw. 2H-SiC bezeichnet. Die Bezeichnung zur Klassifizierung der polytypen Modifikationen beruht auf der Stapelfolge der hexagonalen Si-C Doppelschichten.

(a) 3C-SiC entlang der $[110]$ -Richtung(b) 2H-SiC entlang der $[110]$ -Richtung



(c) 4H-SiC entlang der [110]-Richtung



(d) 6H-SiC entlang der [110]-Richtung

Abbildung 2.1.2: Stapelfolgen der am häufigsten vorkommenden polytypen SiC-Modifikationen [11]. Dunkle Kugeln: Kohlenstoff-Atome; helle Kugeln: Silicium-Atome.

Die kubische SiC-Modifikation (3C-SiC) wird durch eine Abfolge dichtestgepackten Schichten beschrieben, die sich entlang der Stapelrichtung über drei Doppelschichten erstreckt und die Stapelfolge ABC... aufweist. Zu 3C-SiC gibt die Zahl drei die Anzahl der Doppelschichten wieder und „C“ symbolisiert die kubische Kristallstruktur. Für die rein hexagonale Stapelfolge ergibt sich entlang der Stapelrichtung (c-Achse) eine Periodizität über zwei Doppelschichten mit der Stapelfolge AB..... Daraus resultiert die Bezeichnung 2H-SiC, in der „H“ für die hexagonale Kristallstruktur steht. Weitere häufig auftretende SiC-Modifikationen sind 4H-SiC, 6H-SiC und 15R-SiC. „R“ steht hierbei für eine rhomboedrische Kristallstruktur. Die Stapelfolgen einiger wichtiger polytyper SiC-Modifikationen sind in Abb. 2.1.2 dargestellt.

Zur Charakterisierung der verschiedenen polytypen SiC-Modifikationen werden diese nach ihrer Hexagonalität (H) geordnet:

$$H = \frac{h}{(h+k)} \quad (2.1.1)$$

Darin sind h und k jeweils die Anzahl der hexagonal bzw. kubisch gestapelten SiC Doppelschichten. Die Hexagonalität ($\%H$) und die Bandlücke der polytypen SiC-Modifikationen sind in Tabelle 2.1.1 zusammengefasst [12].

Tabelle 2.1.1: Die Hexagonalität und die Bandlücke der polytypen SiC-Modifikationen.

Bezeichnung nach:		Stapelfolge	$\% H$	Bandlücke (eV)	Gitterparameter	
Ramsdell	Jagodzincki				a (pm)	c (pm)
3C	(k)	ABC	0	2,390	435,96	435,96
6H	(hkk) ₂	ABCACB	33	3,023	308,06	1511,73
15R	($hkhkk$) ₃	ABCACBCABACBCB	40	2,990	298,6	1269,1
4H	(hk) ₂	ABCB	50	3,263	307,3	1005,3
2H	(h) ₂	AB	100	3,300	307,63	504,80

In den komplexeren polytypen SiC-Modifikationen gibt es mehrere nicht-äquivalente Kohlenstoff- und Siliciumplätze, die sich in der Umgebung der übernächsten Nachbarschicht unterscheiden. Das Auftreten unterschiedlicher Lagen macht SiC für die Untersuchung von Fehlordnungsphänomenen besonders interessant.

Obwohl zahlreiche Publikationen über Phasenumwandlungen der polytypen SiC-Modifikationen erschienen sind, ist die Abhängigkeit von der Temperatur noch nicht exakt geklärt. Welche Modifikation sich beim Kristallwachstum ausbildet, hängt von den jeweiligen Wachstumsbedingungen ab [9, 13]. Zusätzlich sind aber auch Umwandlungen zwischen den verschiedenen polytypen Modifikationen möglich. Bei tiefen Temperaturen ist das kubische SiC (β -SiC oder 3C-SiC) im Gegensatz zu α -SiC (2H-SiC) metastabil [14]. α -SiC (2H-SiC) wird aber auch umgekehrt bei tiefen Temperaturen als metastabil und β -SiC (3C-SiC) als stabil beschrieben [15]. Das 2H-SiC wandelt sich im Temperaturbereich von 1400-1600°C zu 3C-SiC sowie 6H-SiC um. Zahlreiche experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität sowohl von reinem als auch von dotiertem 3C-SiC im Temperaturbereich 1500-1600°C hoch ist. Oberhalb von 1800°C wandelt sich β -SiC (3C-SiC) in die α -SiC-Modifikation um. Über 2200°C ist die Modifikation 6H-SiC stabil [16-24]. Die Rückumwandlung von 6H-SiC zu 3C-SiC erfolgt mit einem Hysterese-Effekt bei tieferen Temperaturen ($T = 1400-1800^\circ\text{C}$) und hängt von den Reaktionsbedingungen ab [25-35]. Der Einfluss von Dotierung, Gas-

Atmosphäre und Sinter-Temperatur auf die Phasenumwandlungen der SiC-Modifikationen sind noch nicht ausreichend erforscht.

2.1.2 Dotierung von Siliciumcarbid

Undotierte und dotierte polymorphe SiC-Modifikationen sind überwiegend farblos. Eine Ausnahme bildet die Modifikation 3C-SiC (gelb). Die optischen Eigenschaften von polymorphen SiC-Modifikationen werden durch ihre große Bandlücke bestimmt. Diese beträgt über 3 eV (2,39 eV bei der gelben 3C-SiC-Modifikation). Undotierte SiC-Modifikationen absorbieren aufgrund ihrer großen Bandlücke das sichtbare Licht nicht und zeigen deshalb keine Farbe. Lediglich die polymorphe Modifikation 3C-SiC absorbiert verstärkt blaues Licht und erscheint dadurch gelb. Nach Dotierung von SiC können Ladungsträger aus den Donatorniveaus unter Absorption von Licht in höhere Leitungsbänder übergehen. Dies führt zur Ausbildung einer Farberscheinung. Unterschiedliche Farben lassen sich durch unterschiedliche Dotierungen von SiC erzeugen. Dotierungen mit Aluminium führen bei der 6H-SiC-Modifikation zu einer blauen Farbe. Eine Stickstoff-Dotierung hingegen färbt das SiC (6H-SiC) grün [36].

Auch die elektrischen Eigenschaften des Siliciumcarbids werden durch eine Dotierung beeinflusst. Einige bekannte Dotierstoffe für SiC sind Stickstoff und Phosphor zur Darstellung von n-leitendem SiC. Aluminium wird für p-leitendes SiC eingesetzt. Vanadium dient als amphoterer Dotierstoff [37]. Stickstoff oder Phosphor (Donatoren) besetzen Kohlenstoffplätze im Kristallgitter. Aluminium (Akzeptor) wird auf Siliciumplätze eingebaut. Vanadium kann sowohl Kohlenstoffgitterplätze als auch Siliciumplätze besetzen.

2.1.3 Darstellung von Siliciumcarbid

Siliciumcarbid (SiC) wurde synthetisch erstmals 1890 von Edward G. Acheson dargestellt, als er versuchte, Diamanten aus einer Schmelze von Kohlenstoff und Aluminosilicaten herzustellen. Er nannte die entstandene Verbindung Carborundum [38, 39]. Drei Jahre später entdeckte Henry Moissan Siliciumcarbid in den Fragmenten eines Meteorits in der Wüste von Arizona. Dieses glänzende Mineral wurde Moissanit genannt. Um 1955 entwickelte J. A. Lely eine Herstellungsmethode für Siliciumcarbidplättchen durch einen Sublimationprozess mit spontaner Keimbildung an der Reaktorwand [40].

Siliciumcarbid (SiC) wird aus den Elementen bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von elementarem Silicium gebildet (vergleiche Phasendiagramm in Abb. 2.1.3).

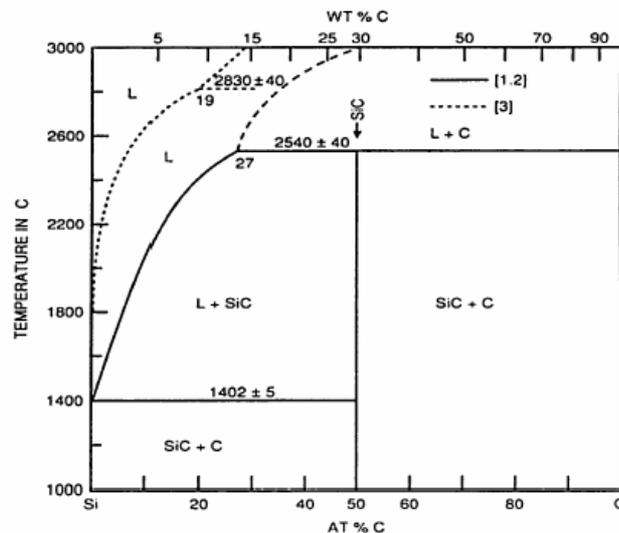


Abbildung 2.1.3: Das Si-C Phasendiagramm [41].

Neben elementarem Silicium und Kohlenstoff existiert lediglich SiC als feste Phase. Bei einer Temperatur von ~1400°C sowie bei einem Kohlenstoff-Anteil von 0,75 Atom-% bildet sich ein Eutektikum aus elementarem Silicium und Siliciumcarbid. Ein Peritektikum liegt bei 2540°C (Kohlenstoff-Anteil: 27 Atom-%). Bis zu einer Temperatur von 2600°C und einem Kohlenstoff-Anteil von 27 Atom-% liegt die Fest/Flüssig-Phasengrenze zwischen Silicium und SiC.

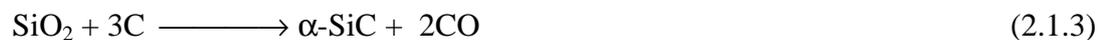
Die Darstellung von Siliciumcarbid richtet sich nach den gewünschten Partikelformen des Produktes.

2.1.3.1 Darstellung von Siliciumcarbid-Pulver

- 1) Reaktion zwischen elementarem Silicium und Kohlenstoff bei einer Temperatur von $\sim 1400^\circ\text{C}$.



- 2) Acheson-Verfahren (Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff)



Die Reaktion läuft in einem Temperaturbereich zwischen $2000\text{-}2300^\circ\text{C}$ ab, um $\alpha\text{-SiC}$ herzustellen. Das nach dem Acheson-Verfahren hergestellte Siliciumcarbid ist verunreinigt und häufig grün bis schwarz gefärbt.

- 3) Reaktion von Siliciumchlorid mit Methan.



Bei dieser Gasphasenreaktion wird $\beta\text{-SiC}$ -Pulver von hoher Reinheit und geringer Teilchengrößen-Verteilung erhalten [42-45].

2.1.3.2 Darstellung von Siliciumcarbid-Plättchen

Die Darstellung vom Siliciumcarbid-Plättchen gelingt ebenfalls mit Hilfe der Gasphasen-Abscheidung (CVD-Methode). Dabei erweisen sich metallorganische Ausgangsverbindungen als hilfreich (Tab. 2.1.2).

Tabelle 2.1.2: Bedingungen zur Darstellung von SiC-Plättchen in der Gasphase [46, 47].

SiC-Vorstufen	Temperatur (K)	Druck (kPa)
CH ₃ SiCl ₃ (MTS)	1523 - 1873	
	1400	1,7
	1173 - 1273	10 - 35
CH ₃ SiCl ₃ /CH ₄	1173 - 1373	10 - 100
	1252 - 1270	1 - 13,3
SiCl ₃ /CH ₄	1473 - 1725	4,6
	1400 - 1600	100
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1473 - 1600	
SiCl ₄ /Kohlenstoff	1500 - 1700	100
SiH ₄ /C _x H _y	1773 - 1923	100

2.1.3.3 Darstellung von Siliciumcarbid-Fasern

Siliciumcarbid-Fasern können durch die Zersetzung von Organochlorosilanen dargestellt werden. Ferner führt die Pyrolyse von polymeren Fasern zu faserförmigem SiC [48-50]. Als Ausgangsstoffe für die polymeren Siliciumverbindungen dienen Organohalosilane, insbesondere Organochlorosilane. Der Temperaturbereich für die SiC-Bildung liegt zwischen 1000-1450°C. Kommerziell genutzte Siliciumcarbid-Fasern (Nicolon) werden aus organometallischen Polycarbosilanen hergestellt.

2.1.3.4 Darstellung von Siliciumcarbid-Whiskern

Whisker sind Drähte oder Fasern, entweder polykristallin oder amorph. Sie sind thermisch und chemisch sehr widerstandsfähig. Je nach Ausgangsstoffen können α -SiC-Whisker [51-53] oder β -SiC-Whisker [54-57] dargestellt werden. Die Darstellung erfolgt unter leicht reduzierenden Bedingungen (H₂) bei Temperaturen zwischen 1000-1420°C.

2.1.3.5 Darstellung von Siliciumcarbid aus „nachwachsenden Rohstoffen“

Aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften sowie seiner chemischen Beständigkeit steigt der industrielle Bedarf an Siliciumcarbid (SiC) weiter an [58]. Damit gewinnt die SiC-Produktion auch an ökonomischer Bedeutung. Ausgangsstoffe zur technischen SiC-Darstellung sind anorganische Verbindungen wie Sand (SiO₂) und

Kohle (C). Von zunehmendem Interesse sind auch sogenannte „nachwachsende Rohstoffe“. So können neben gezielt angepflanzten „Biomaterialien“ wie z. B. Gräsern auch landwirtschaftliche Abfälle (niedrige Kosten) als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Im asiatischen Raum ist hierfür die Reishülsen und der Bambus besonders geeignet.

Wegen des ungewöhnlich hohen Silicium-Gehaltes (21,5 Masse-%) [59] ist die Reishülse ein gut geeigneter Anwarter als kostengünstiger Silicium-Rohstoff. Jährlich fallen ~80 Millionen Tonnen Reishülsen weltweit an. Dies entspricht 3,2 Millionen Tonnen Silicium [60]. Allein in Indonesien bleiben bei der Reisernte jährlich mehr als 13 Millionen Tonnen Reishülsen zurück [61]. Neben Silicium enthält die Reishülse reichlich Kohlenstoff, so dass die Reishülse ein nahezu ideales Ausgangsprodukt für die Siliciumcarbid-Darstellung ist. Die SiC-Darstellung läuft in zwei Prozessschritten [52, 62-69] ab:

- (i) thermische Behandlung bei Temperaturen ($\leq 800^\circ\text{C}$) um kontrolliert organische Bestandteile zu entfernen,
- (ii) Erhitzen auf Temperaturen $> 1300^\circ\text{C}$ in Argon-Atmosphäre um SiC zu bilden

Der Silicium-Gehalt in der Asche des Bambusses liegt bei 38 - 72 Masse-%. Bedeutende Unterschiede werden zwischen den verschiedenen Bambusteilen beobachtet (Stamm 35 - 50 Masse-%; Stange 58 - 66 Masse-%; Blätter 67 - 72 Masse-%). Unterschiede in den Silicium-Gehalten werden auch zwischen den einzelnen Bambuss-Pflanzen beobachtet und hängen von der lokalen Bodenbeschaffenheit ab [70].

2.1.4 Eigenschaften und Anwendungen von Siliciumcarbid

Die Härte von Siliciumcarbid beträgt ~9,5 (Skala nach Mohs) und wird von Diamant mit einer Härte von 10 (Skala nach Mohs) übertroffen. Aus diesem Grund wird SiC industriell als Schleifmittel eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften ausgewählter kommerzieller SiC-Produkte sind in Tabelle 2.1.3 zusammengefasst [71, 72].

Tabelle 2.1.3: Materialeigenschaften von kommerziellen SiC-Produkte [71, 72].

Markenname	SSIC	SIC-CP	Nicolon
Materialbeschreibung	Reines α -SiC	α -SiC mit geschlossener Porosität	β -SiC-Fasern
Dichte (g/cm^3)	3,10 ³	2,76 - 2,89	2,55
Offene Porosität (Volumen-%)	0	0	-
Geschlossene Porosität (Volumen-%)	< 2,5	10 – 14	-
Porengröße (μm)	-	40 – 120	10-15
Vickers-Härte (HV, 500g) (GPa)	26	22	-
Druckfestigkeit (MPa)	2200	> 1500	-
Biegefestigkeit (MPa)	450	220	-
Young-Modul (E) (GPa)	420	350	180-200
Bruchzähigkeit ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4,1	3,5	-
Max. Einsatztemperatur an Luft ($^{\circ}\text{C}$)	1450	1450	1250
Temperaturschock-Beständigkeit (D·T in $^{\circ}\text{C}$)	320	320	-
Wärmeleitfähigkeit bei 100 $^{\circ}\text{C}$ (W/mK)	110	100	-
Ausdehnungskoeffizient 25 $^{\circ}$ - 400 $^{\circ}\text{C}$ ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4,0	4,0	-

Die Verwendung von SiC als Halbleiter (Tab. 2.1.4) ist aufgrund der größeren Bandlücke als beispielsweise bei klassischen Halbleitern wie Si oder GaAs möglich [73]. 1997 wurden halbleitertechnisch verwendbare SiC-Einkristalle erstmalig durch ein modifiziertes Lelys-Verfahren dargestellt. Seit dem werden SiC-Kristalle kommerziell als blaue Leuchtdioden produziert. Die große Bandlücke ermöglicht in Bauelementen aus SiC eine bessere thermische Leitfähigkeit, eine bessere Sättigungselektronendriftgeschwindigkeit und eine höhere Durchbruchfeldstärke als bei Bauelementen aus Si, Ge oder GaAs (Tab. 2.1.4).

Tabelle 2.1.4: Thermische und elektronische Eigenschaften von α - und β -SiC im Vergleich mit anderen Halbleitern [73].

	Si	GaAs	β -SiC	α -SiC	Diamant
Bandlücke bei 300 K (eV)	1,12	1,43	2,3	3,03	5,5
Thermische Leitfähigkeit (W/cmK)	1,5	0,5	4,9	4,9	20
Maximale Betriebstemperatur ($^{\circ}$ C)	150	460	600	1000	1100
Sättigungselektronendriftgeschwindigkeit (km/s)	100	100	250	200	-
Durchbruchfeldstärke (kV/cm)	250	300	2000	2500	10000

2.2 Die Systeme Metall-Kohlenstoff (M-C), Metall-Silicium (M-Si) und Metall-Silicium-Kohlenstoff (M-Si-C)

2.2.1 Metallcarbide

Metallcarbide sind Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff. Binäre Metallcarbide (M_xC_y) kann man wie folgt unterteilen [74]:

- 1) Salzartige Carbide (ionische Carbide):

Salzartige Carbide werden mit den elektropositiven Metallen wie Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Aluminium (z. B. CaC_2 und Al_4C_3) gebildet.

- 2) Kovalente Carbide:

Kovalente Carbide werden mit den Elementen ähnlicher Elektronegativität wie B und Si (z. B. $B_{13}C_2$ und SiC) gebildet.

- 3) Metallische Carbide:

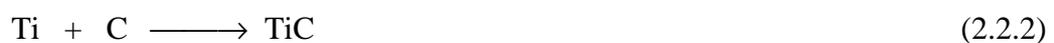
Metallische Carbide (Einlagerungcarbide oder Intercalationscarbide) werden mit Übergangsmetallen gebildet, in denen die kleinen Kohlenstoffatome die Lücken von Metallgittern besetzen.

Carbide der Seltenerdmetalle und der Actinoide mit C_y -Einheiten ($y = 1$ bis 3) zeigen sowohl Ähnlichkeiten zu ionischen Carbiden als auch zu den kovalenten Carbiden oder Einlagerungcarbiden der Übergangsmetalle.

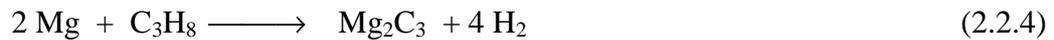
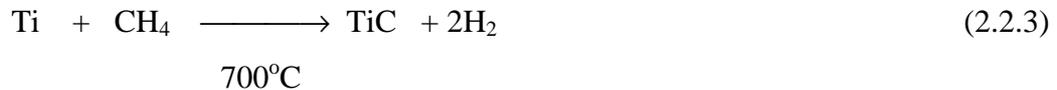
Metallcarbide werden durch die direkte Reaktion von Metallpulver und Kohlenstoff bei hohen Temperaturen dargestellt.



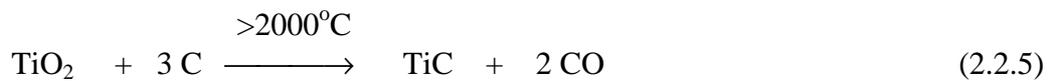
In zahlreichen Fällen, wie z. B. bei der exothermen Reaktion von Ti mit C, reicht die freiwerdende Wärmemenge aus, die Reaktion ohne weitere Energiezufuhr fortzuführen. Ein solcher Prozess wird als selbstunterhaltende Hoch-Temperatur-Darstellung (SHS) bezeichnet:



Kohlenwasserstoffe (Methan, Propan, Benzol, n-Pentan) können mit elektropositiven Metallen in einer Feststoff-Gas-Reaktion reagieren:



Übergangsmetalloxide können durch Kohlenstoff bei hohen Temperaturen reduziert werden:



Die Chloride der Übergangsmetalle können hingegen mit Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen oberhalb von 600°C reagieren:

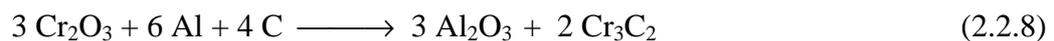


Weil die Halogenide der Übergangsmetalle leicht flüchtig sind, wird diese Reaktion üblicherweise zum Aufbringen von Carbid-Schichten auf feste Substrate mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) benutzt.

Ein anderer Prozess, um grobkörnige Carbid-Pulver (Schleifmittel) zu erzeugen, ist der Einsatz von Calciumcarbid oder Aluminium als Reduktionsmittel:

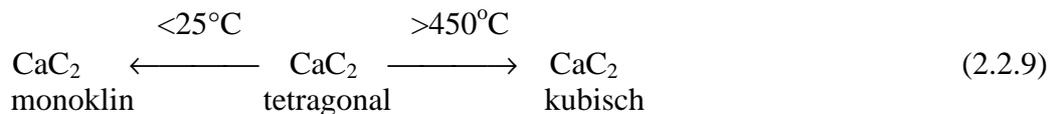


Grobkörnige Chromcarbid-Pulver werden durch die Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminiumpulvern in Anwesenheit von Kohlenstoff dargestellt:



Bei den exothermen Reaktionen (2.2.7) und (2.2.8) muss die Temperatur hoch genug sein, um eine vollständige Trennung von der schmelzflüssigen Schlacke und dem Reaktionsprodukt zu erreichen.

Die Alkalimetalle sowie die Erdalkalimetallcarbide bilden Metallcarbide der Zusammensetzung M_2C_2 bzw. MC_2 mit C_2^{2-} -Ionen. Beryllium und Aluminium bilden Be_2C und Al_4C_3 mit isolierten C^{4-} -Ionen. Magnesium hingegen kann auch eine Verbindung vom Typ Mg_2C_3 mit einem linearen C_3^{4-} -Ion bilden. Die Strukturen der Alkali- oder Erdalkalimetallcarbide sind aus Metallionen und C_2^{4-} -Ionen aufgebaut. Darüberhinaus können wie beim Calciumcarbid in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Modifikationen ausgebildet werden:



Übergangsmetallcarbide bilden eine metallartige Struktur oder es entstehen Einlagerungs-Verbindungen. Die Metallatome bilden eine dichteste oder eine dichte Packung, in der die Kohlenstoffatome oktaedrische oder trigonal prismatische Lücken besetzen. Die Verbindungen TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, ScC sowie Ti_2C , Zr_2C , V_6C_5 , Nb_6C_5 , V_8C_7 , Sc_2C sind Beispiele für die Besetzung oktaedrischer Lücken mit Strukturen im NaCl-Typ. Beispiele für die Besetzung der trigonal prismatischen Lücken durch Kohlenstoff sind WC, MoC, RuC und OsC (WC-Typ).

Einige Metallcarbide der Seltenerdmetalle kristallisieren mit der Stöchiometrie MC (M = Sc, Th, U, Pu), M_3C (M = Y, Gd – Lu), MC_2 (alle Lanthanoidmetalle sowie Y, Th, U, und Pu), M_2C_3 (M = Y, La – Ho (außer Eu, Pm), U) und M_4C_5 (M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho) aus. Es existiert auch die Zusammensetzung M_2C (M = Y, Tb, Ho).

Bei der Hydrolyse der salzartigen Metallcarbide (C^{4-} -, C_2^{2-} - und C_3^{4-} -Ionen) entstehen die Kohlenwasserstoffe Methan (CH_4), Ethin (C_2H_2) oder Propin (C_3H_4). Die meisten Metallcarbide sind jedoch chemisch inert. Sie zeigen metallische Eigenschaften, haben eine außergewöhnliche Härte und hohe Schmelztemperaturen.

Übergangsmetallcarbide besitzen sehr hohe Schmelztemperaturen. So schmilzt z. B. δ -TaC_{0,89} kongruent bei $\sim 3985^\circ\text{C}$ oder δ -HfC_{0,94} kongruent bei $\sim 3950^\circ\text{C}$. Hingegen ist die Wärmeleitfähigkeit der Übergangsmetallcarbide bedeutend geringer als bei den

isotypen Übergangsmetallnitriden. Einige Übergangsmetallcarbide zeigen jedoch auch eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit. Die höchsten Tc-Werte wurden für δ -NbC (11,1 K), α -TaC (10,3 K) und hexagonales WC (10,0 K) bestimmt.

2.2.2 Metallsilicide

Stöchiometrische binäre Verbindungen der Metalle mit Silicium werden Silicide genannt. Bei den Siliciden, die aus stark elektropositiven Metallen (z.B. Alkali- und Erdalkalimetallen) gebildet werden, ist das Metall überwiegend ionisch an das mehr oder weniger große Anion gebunden. Wenn das elektropositive Metallatom formale Elektronen auf den elektronegativen Partner übertragen kann, bezeichnet man solche Verbindungen zwischen Metall und Halbmetall auch als Zintl-Phase.

Die direkte Reaktion der Elemente miteinander ist die wichtigste Präparationsroute zur Darstellung von Metallsiliciden. Die unterschiedlichen Darstellungswege sind im folgenden kurz erläutert:

- 1) Konventionelle metallurgische Darstellungsprozesse wie Heißpressen:
Bei dieser Methode wird die Probe in einer Tantalampule unter Argon-Atmosphäre auf 1500-1600°C erhitzt [3]. Die Darstellung von Molybdänsiliciden (MoSi_2 , Mo_5Si_3 und Mo_3Si) ist aufgrund der hohen Schmelzpunkte dieser Verbindungen komplizierter. Bislang konnte nur MoSi_2 mit Erfolg dargestellt werden [75]. Vanadiumsilicide können aus Vanadium und Silicium in einem Kupferschmelztiegel unter Argonatmosphäre synthetisiert werden. Zwischen 1173°C und 1573°C wird VSi_2 gebildet. V_3Si und V_3Si_3 entstehen bei Temperaturen über 1373°C [76].
- 2) „Selbsterhaltende Hoch-Temperatur-Synthese“ (SHS):
Die große negative Bildung-Enthalpie von Metallsiliciden wie Mo_2Si und Zirconiumsilicide ermöglicht die Hochtemperatur-Darstellung von Metall-Silicium-Verbindungen. Die experimentell ermittelte Schwellentemperatur für die SHS-Reaktion vom Zirconiumcarbid und Zirconiumsilicid liegt bei ~2073°C [77].
- 3) Mechanochemische Darstellung:

Als mechanochemische Darstellung wird ein Pulver-Bearbeitungs-Verfahren, das sogenannte Ballfräsen, bezeichnet. Während des Fräsprozesses werden Pulverteilchen immer wieder zerkleinert. Dabei kommt es zu einer guten Durchmischung der Ausgangsstoffe. Die entstehende Teilchengröße liegt im Nanometer-Bereich. Die bei diesem Prozess entstehenden Defekte der Pulverteilchen setzen die Aktivierungsbarriere für die anschließende Reaktion herab. Stark exotherme Reaktionsgemenge führen mechanisch induziert spontan zu den Reaktionsprodukten. Dieser Reaktionstyp ist mit der oben beschriebenen SHS-Darstellungsmethode vergleichbar. Mehrere Metallsilicide wie NbSi_2 [78], MoSi_2 [42] sowie Zirconiumsilicide [43] wie ZrSi_2 , ZrSi , Zr_5Si_3 und Zr_2Si werden überwiegend auf dem Wege der mechanochemischen Darstellung gebildet. Die Bildung von metastabilem MoSi_2 und TiSi_2 durch mechanochemische Darstellung wurde ebenfalls untersucht [44]. Die mechanochemische Darstellung spielt für die technische Produktion eine große Rolle, da die Darstellung der Produkte bei Raumtemperatur erfolgen kann.

Kristallstrukturen und Eigenschaften von Siliciden der elektropositiven Metalle werden wie folgt beschrieben [79]: Die Metallsilicide sind ionisch aufgebaut. Am bekanntesten sind Mg_2Si und Ca_2Si , die beide Si^{4-} -Ionen enthalten. NaSi ist ein Salz mit tetraedrischen Si_4^{4-} -Ionen, das mit dem P_4 -Molekül isoelektronisch und strukturell verwandt ist.

Der M_5Si_3 -Typ der Seltenerdmetallsilicide kristallisiert tetragonal im Cr_5B_3 -Typ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$) oder hexagonal mit der Struktur des Mn_5Si_3 -Typs ($\text{M} = \text{Hf} - \text{Lu}$ außer Eu) [3].

2.2.3 Das ternäre System Metall-Silicium-Kohlenstoff (M-Si-C)

Das ternäre System Metall-Silicium-Kohlenstoff ist Gegenstand aktueller Forschungen. Untersuchungen des Einflusses von Kohlenstoff auf die Seltenerdmetallsilicide des M_5Si_3 -Typs ($M = Y, Nd, Sm, Gd - Lu$) [3] zeigten das Auftreten von ternären Phasen der Zusammensetzung M_5Si_3C . Dabei handelt es sich um die hexagonale Struktur des Mn_5Si_3 -Typs, der sich jedoch in der Gittergröße vom Mn_5Si_3 unterscheidet. Kohlenstoff-Atome besetzen die oktaedrischen Lücken des hexagonalen Gitters. Auch Verbindungen der Zusammensetzung $M_3Si_2C_2$ ($M = Y, La - Nd, Sm, Gd - Tm$) wurden erhalten. Ihre Darstellung gelang im Lichtbogen aus den Ausgangsprodukten [2]. Die ternären Carbide sind temporär an Luft stabil. Alle Verbindungen kristallisieren orthorhombisch mit der Raumgruppe $Cmmm$ (International Tables: Nr. 65). Die magnetischen Eigenschaften der ternären Carbide zeigen Paramagnetismus (z. B. $Y_3Si_2C_2$), Ferromagnetismus ($Pr_3Si_2C_2$ und $Nd_3Si_2C_2$), Ferrimagnetismus ($Ce_3Si_2C_2$), Antiferromagnetismus ($Sm_3Si_2C_2$) und Metamagnetismus ($Ho_3Si_2C_2$, $Er_3Si_2C_2$ und $Tm_3Si_2C_2$). Die elektrischen Leitfähigkeiten im Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K zeigen metallisches Verhalten.

Über ternäre Verbindungen der vierten Periode der Übergangsmetalle (Sc - Zn) im M-Si-C-System gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. Eine Ausnahme bildet das Ti-Si-C-System [4-6]. Das Titansiliciumcarbid (Ti_3SiC_2) [4] wurde durch Sintern von elementarem Titan mit Silicium und Kohlenstoff bei Temperaturen von 1600-1800°C über 10 h mit einer Reinheit von mehr als 98% erhalten. Die ternäre Verbindung bleibt unter Argon-Atmosphäre bis 1800°C stabil. Ti_3SiC_2 entsteht aus kaltgepressten Proben (180 MPa), die im Anschluss in einer Heißpresse (40 MPa; 1600°C; 4 h) umgesetzt wurden [5]. Ti_3SiC_2 ist eine dichte polykristalline monolithische Keramik. Ti_3SiC_2 kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (International Tables: Nr. 194). Die Struktur besteht aus Ti-C-Doppelschichten. Jede Ti-C-Schicht besteht aus verzerrten CTi_6 -Oktaedern. Eine quadratische planare Si-Schicht trennt die Ti-C-Doppelschichten voneinander ab. Die Kristallstruktur lässt ein anisotropes Verhalten z. B. in der elektrischen Leitfähigkeit erwarten. So sollte die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Schichten hoch und außerhalb der Schichten niedrig sein. Leitfähigkeitsmessungen dieser Art stehen jedoch bislang noch aus.

Ein anderer Weg zur Darstellung einer ternären Ti-Si-C-Verbindung wurde durch die Reaktion eines Gemenges aus 10 Masse-% SiC-Pulver mit Titanpulver bei einer Temperatur von 900°C (80 MPa; 15 min) unter Argon-Atmosphäre erreicht [6]. Auger-Spektroskopie und Mikro-Sonden-Analytik ergaben ein inhomogenes Reaktionsprodukt, das im wesentlichen aus Ti_5Si_3C und TiC bestand.

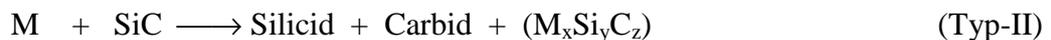
Sowohl experimentelle Untersuchungen als auch thermodynamische Kalkulationsmodelle zum Phasendiagramm Ti-Si-C liegen vor [7]. Neben der flüssigen Phase existiert bei 2200°C eine ternäre Verbindung mit der Zusammensetzung Ti_3SiC_2 . Erste Untersuchungen liegen auch zu den ternären Systemen Cr-Si-C [80] und Co-Si-C [81] vor.

Um Kenntnisse über die Reaktionsmechanismen zu erhalten, wurden theoretische Berechnungen zur Kinetik von SiC-Metall-Reaktionen durchgeführt [82]. Es können zwei unterschiedliche Reaktionstypen beschrieben werden:

(1) Bildung von Silicid und freiem Kohlenstoff (Typ-I):



(2) Bildung von Carbid und Silicid (Typ-II):



Reaktionen vom Typ-I: Es gibt dort keine Verbindung im binären M-C-System. Ferner existiert eine drei-Phasen-Region (SiC-C-Silicide) im ternären isothermen Phasendiagramm. Ein Beispiel für die Typ-I-Reaktion ist die Reaktion zwischen SiC und Ni.

Reaktionen vom Typ II: Es existiert mindestens eine Verbindung im binären M-C-System. Wenn eine ternäre Phase existiert, steht das Silicid mit dem Carbid im Gleichgewicht. Ein Beispiel für die Typ II-Reaktion ist die Reaktion zwischen SiC und Ti.

Eine Darstellung möglicher Reaktionswege im System M-Si-C ist in Abbildung 2.2.1 wiedergegeben.

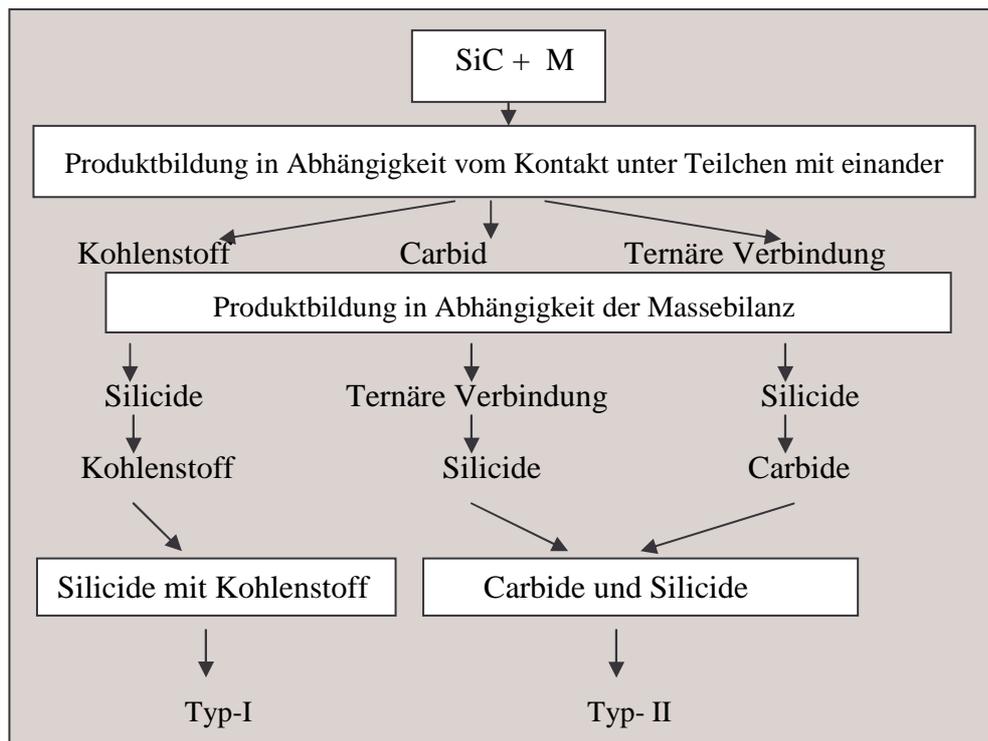


Abbildung 2.2.1: Mögliche Reaktionswege im System M-Si-C [82].

Über Verbindungen im ternären System M-Si-C (M = Hauptgruppenelemente) ist nur wenig bekannt. In der Literatur findet man ternäre Al-Si-C-Verbindungen als Bestandteil sogenannter Legierungskomposite aus Aluminium und SiC [83].

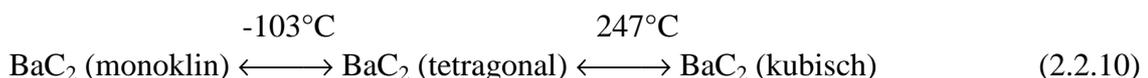
Keramisches Komposit-Material auf Basis von Al-Si-C ist aufgrund seiner Materialeigenschaften wie gute Verschleißfestigkeit, hohe Härte, niedrige Dichte, geringes Gewicht, hohe Festigkeit sowie hohe Wärmeleitfähigkeit von großem materialwissenschaftlichen Interesse. Dies gilt insbesondere für gewichtssensitive Anwendungen z. B. in der Luft- und Raumfahrt [84]. Weiterhin spielen Al-Si-C-Keramiken als Wärmeaustauschermaterialien in der modernen Energiewirtschaft sowie in der Elektronik (hohe Wärmeleitfähigkeit) eine zunehmend wichtige Rolle [85].

Ogleich zu den Eigenschaften solcher Al-Si-C-Komposite zahlreiche Forschungsergebnisse vorliegen [86-91], ist wenig zur gezielten Darstellung von ternären Al-Si-C-Verbindungen bekannt. Dies gilt insbesondere für die Festkörperreaktionen von elementarem Aluminium mit Siliciumcarbid bzw. mit

elementarem Silicium und Kohlenstoff bei hohen Temperaturen. Einer breiteren technischen Anwendung von Al-Si-C-Keramiken stehen Probleme bei der Darstellung entgegen. Es gelingt meist nicht, die Bildung von Al_4C_3 bei der Darstellung zu verhindern. Aluminiumcarbid Al_4C_3 ist eine extrem spröde und zudem hydrolyseempfindliche Verbindung, die den technischen Einsatz von Al-Si-C-Keramiken nahezu vollständig einschränkt [84].

Weiterhin wird von ternären Carbiden der Gruppe IIIA-Elemente insbesondere von verunreinigtem Siliciumcarbid mit Bor berichtet [92]. Über die Stöchiometrie von B-Si-C-Verbindungen ist jedoch nichts bekannt.

Bariumdicarbid (BaC_2) wird auch Bariumacetylid genannt, weil es bei der Hydrolyse Ethin (früher: Acetylen) entwickelt. Seine Struktur besteht aus Ba^{2+} -Ionen und C_2^{2-} -Ionen. Für die Erdalkalimetallacetylde, neben BaC_2 existieren auch CaC_2 und SrC_2 , werden drei Modifikationen beschrieben [93]. BaC_2 wandelt sich mit steigender Temperatur von einer monoklinen Tieftemperaturmodifikation in die unter Normalbedingungen stabile tetragonale Modifikation um. Ab 247°C geht die tetragonale Modifikation in die kubische Hochtemperaturmodifikation über [93]:



Eine Umsetzung von BaC_2 mit elementarem Silicium bzw. mit Siliciumcarbid wurde bislang noch nicht beobachtet. Ob sich durch Reaktion von BaC_2 mit Si und C bzw. mit SiC (unter reduzierenden Bedingungen (Vermeidung der SiO_2 - bzw. Ba_2SiO_4 -Bildung) neuartige Keramiken darstellen lassen, die möglicherweise auf Basis einer bislang unbekanntes ternären Verbindung im System Ba-Si-C beruht, waren Ziele der Untersuchungen.

2.3 Analytische Untersuchungsmethoden

2.3.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Röntgenstrahlen entstehen als Folge der Wechselwirkung schneller Elektronen mit der Materie. Wenn ein Röntgenstrahl auf einen Kristall trifft, wird die Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Gitterteilchen gebeugt. Die Beugung erfolgt ähnlich wie bei der Beugung von Licht an einem Schichtgitter [94]. Interferenz entsteht dadurch, dass sich Wellen von z. B. Elementarteilchen in bestimmten Richtungen durch Addition verstärken, in einer anderen Richtung schwächen oder durch Subtraktion völlig auslöschen können [95]. Eine Verstärkung der so entstandenen Wellen erfolgt nur dann, wenn sie in Phase schwingen.

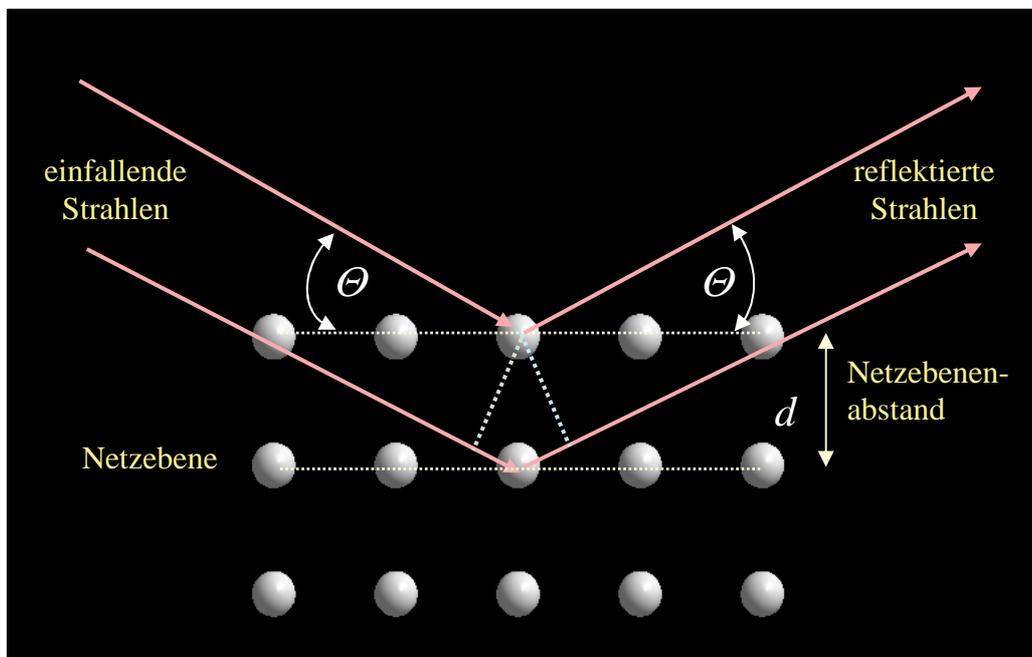


Abbildung 2.3.1: Reflexion der einfallenden Strahlen an den Netzebenen des Kristallgitters.

Die reflektierten Teilwellen ergeben dabei eine Interferenz, wenn der Gangunterschied Δ zwischen ihnen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Der Gangunterschied Δ lässt sich geometrisch zu $2 d \sin \theta$ bestimmen (Abb. 2.3.1). Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so wird er reflektiert. Nach dem Reflexionsgesetz sind dann Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Eine Reflexion findet jedoch nur statt, wenn der Winkel θ zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene d , dem

sogenannten Glanzwinkel, ganz bestimmte Werte annimmt, die vom Abstand d der Kristallnetzebenen und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlen abhängen; d.h. die Bragg'sche Gleichung 2.3.1 muss erfüllt sein,

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.3.1)$$

n : Ordnung der Beugung

λ : Wellenlänge

d : Netzebenenabstand;

θ : Glanzwinkel.

Die Gitterteilchen eines Kristalls sind im gleichen Muster mit festen Abständen zueinander angeordnet. Dadurch können so genannte Netzebenen beschrieben werden, die untereinander den Netzebenenabstand d haben. Ein solcher Satz paralleler Netzebenen wird Netzebenenschar genannt. Für kubische Gittertypen ist der Netzebenenabstand d mit der Gitterkonstanten a des Kristalls folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3.2)$$

h , k , und l : *Millersche* Indizes.

Wird Gleichung 2.3.1 in Gleichung 2.3.2 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 2.3.3:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.3.3)$$

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie lassen sich Aussagen zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Pulverproben treffen. Auch die Bestimmung der Kristallgröße sowie der Reaktionsverlauf durch „in situ“-Messungen können erfolgen. Durch Anwendung der sogenannten Rietveld Methode [96, 97], eine Methode zur

Strukturverfeinerung, können Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten bestimmt werden [98].

2.3.2 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur aus Röntgenpulverbeugungs-Daten

Für die Kristallstrukturbestimmungen aus Röntgenpulverdaten [98] gelten folgende Voraussetzungen: Zuerst muss die Messmethode optimiert werden, um die Auflösung eines Pulverdiagramms deutlich zu erhöhen. Dazu werden fokussierende Primärmonochromatoren eingesetzt. Ferner ist bei der Beschreibung der Intensitäten der Pulverbeugungsreflexe zu beachten, dass die Profilform sauber bestimmt werden (Voigt-, Gauß- oder Lorentz-Funktion). Schließlich sind die verwendeten Strukturlösungsalgorithmen, z. B. Monte-Carlo-Algorithmen nach Tremayne, Kariuki und Harris [99, 100] oder genetischen Algorithmen [101] entscheidend für die Bestimmung der Strukturparameter. Moderne Computer ermöglichen es, komplexe Algorithmen für die Berechnung einzusetzen.

Häufig werden zur Lösung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse verwendet, um die Strukturverfeinerung zu optimieren. Die Lösung von Kristallstrukturen aus Einkristalldaten erfolgt nach den folgenden Methoden: direkte Methoden, Patterson-Methode, durch Intuition, Schweratom-Methode, Differenz-Fourier Analyse oder einer Kombination aus diesen Methoden. Bei der direkten Methode wird die Phaseninformation direkt aus den gemessenen Intensitäten der Beugungsreflexe rekonstruiert. Mit den Quadraten der Beträge der Strukturformfaktoren wird bei der Patterson-Methode eine Fourier-Transformation durchgeführt. Bei der Methode durch Intuition benutzt man die Ähnlichkeit der vorhandenen Strukturen sowie chemische Kenntnisse zur Erstellung eines Strukturmodells. Dieses Strukturmodell wird dann durch die Pulverbeugungsdaten simuliert und überprüft. Die Tatsache, dass schwere Atome die eingestrahlte Röntgenstrahlung stärker streuen, wird bei der Strukturlösung nach der sogenannten Schweratom-Methode ausgenutzt. Die Schweratom-Methode wird häufig mit der Differenz-Fourier Analyse kombiniert, die eine Zuordnung der Atome aus den Ergebnissen der Differenzelektronen-Dichtekarte ausnutzt. Neuartige Methoden zur

Kristallstrukturlösung aus Röntgenpulverbeugungsdaten wie Patterson-Such, Grid-Such, Distance Least Square und Monte-Carlo- sowie genetische-Algorithmen wurden in den letzten Jahren entwickelt und verbessert [98, 102, 103].

Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendung der Rietveld-Methode ist ein gutes Strukturmodell sowie die Auswahl einer geeigneten Profilfunktion. Die Güte der Strukturverfeinerung ergibt sich aus den Residualwerten (R-Werte). Es wird unterschieden zwischen:

(1) Dem Profil R-Wert:

$$R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}} \quad (2.3.4)$$

(2) Dem gewichteten Profil R-Wert:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2}} \quad (2.3.5)$$

(3) Dem Bragg'schen R-Wert:

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (2.3.6)$$

I_{ko} : beobachtete integrierte Intensität des k-ten Reflexes

I_{kc} : berechnete integrierte Intensität des k-ten Reflexes

(4) Dem erwarteten R-Wert:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i Y_{io}^2}} \quad (2.3.7)$$

N : Anzahl der Messpunkte

P : Anzahl der freien Parameter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Programme FULLPROF [104] und GSAS [105] zur Rietveldverfeinerung eingesetzt.

2.3.3 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG und DTA)

Die Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse beschreiben das physikalisch/chemische Verhalten einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Die thermische Reaktion der Probe ergibt sich aus der Masseänderung (TG) oder aus der Enthalpieänderung (DTA). TG und DTA können simultan gemessen werden.

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen bestimmt man mit Hilfe einer Waage die Masseänderung einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit [106]. Dabei gilt für eine absolute Masseänderung

$$m = m(T) \quad (2.3.8)$$

bzw. für eine relative Masseänderung

$$\Delta m = m(T) - m_0 \quad (2.3.9)$$

m : Masse der Probe bei einer Temperatur T

m_0 : Masse der Probe bei der Anfangstemperatur T_0

Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen einer Probe T_p und einer inerten Referenzprobe T_I bestimmt.

$$T_p - T_I = \Delta T = f(t) \quad (2.3.10)$$

Keine Temperaturdifferenz ($\Delta T = 0$) bedeutet, dass keine Umwandlungen in der Probe stattgefunden haben.

Als Referenz verwendet man Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [107]. Korund durchläuft von der Raumtemperatur bis zu seinem Schmelzpunkt bei $\sim 2045^\circ\text{C}$ keine Umwandlungen und ist chemisch inert.

Beide Proben befinden sich symmetrisch in einem Ofen. Im thermischen Gleichgewicht ist die Temperatur von Ofen, Probe und Referenz gleich. Wird der Ofen mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt, so stellt sich nach einem durch die thermische Trägheit des Systems bedingten Einschwingvorgang eine konstante Temperaturdifferenz ein. Eine ideale thermische Symmetrie ist aber im allgemeinen durch die unterschiedliche Wärmekapazität von Probe und Referenz sowie durch bauartbedingte Unsymmetrien nicht gegeben. Dies führt dazu, dass die Temperaturdifferenz nicht gleich Null wird, wohl aber wird sie konstant und es wird der stationäre Zustand erreicht. Dieses Phänomen läßt sich leicht an dem mehr oder weniger geschwungenen Verlauf der Nullkurve (Basislinie) erkennen.

Das System benötigt zum Erreichen des stationären Zustandes eine gewisse Zeit, während der sich das Messsignal asymptotisch der Nullkurve annähert. Diese Einschwingvorgänge treten stets auch beim Wechsel der Aufheizgeschwindigkeit im Verlauf des Messprogrammes auf.

Findet in der Probe eine Umwandlung statt, führt dies zu einer Störung des stationären Zustandes. Dabei erhöht sich die Proben temperatur gegenüber der Referenztemperatur im Falle einer exothermen Umwandlung oder die Proben temperatur bleibt bei einer endothermen Umwandlung hinter der Referenztemperatur zurück. Beide Vorgänge erkennt man durch ein Abweichen des Messsignales von der Nullkurve. Die Temperaturdifferenz wird in Form einer Thermospannung im μV -Bereich gegen die Messtemperatur oder die Messzeit aufgetragen. Beide sind über die Aufheizrate

$$\beta = dT/dt \quad (2.3.11)$$

miteinander verknüpft.

2.3.4 Raster-Elektronen Mikroskopie (REM) und Energy Dispersive X-Ray (EDX)

Je nach Geräteaufbau und Art des Detektors liefern Elektronenmikroskope unterschiedliche Informationen. Die Ursachen hierfür sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen, denen der Elektronenstrahl beim Auftreffen auf die Probe unterworfen ist. Abbildung 2.3.2 zeigt systematisch die Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl (Primärelektronen) und der Probe in einem Raster-Elektronenmikroskop.

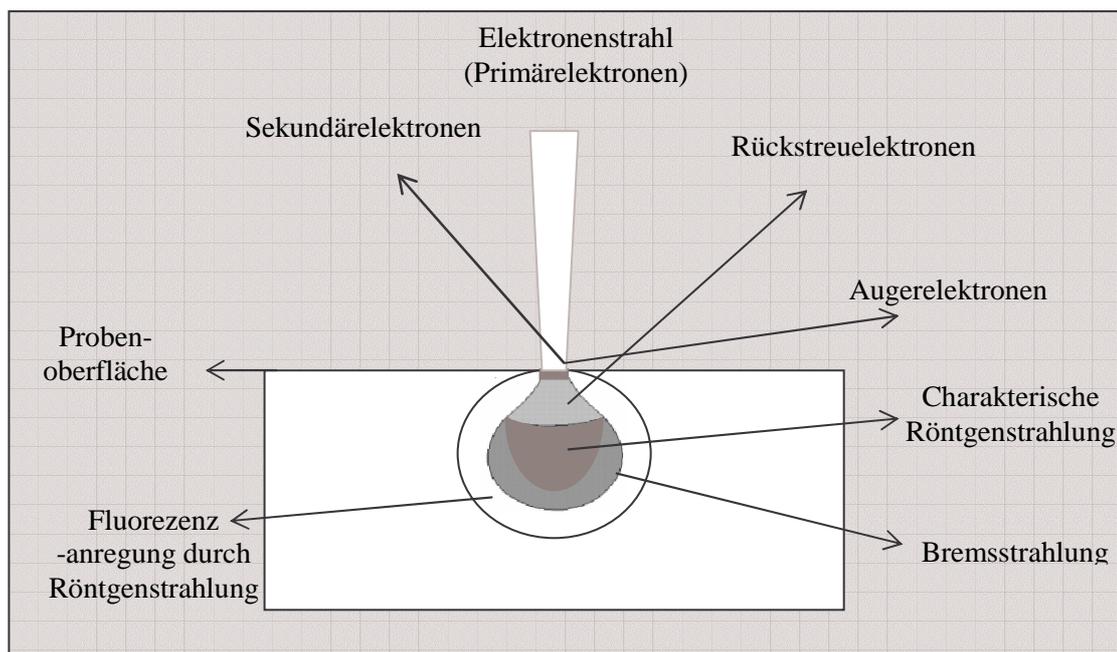


Abbildung 2.3.2: Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe in einem Elektronenmikroskop.

In einem Raster-Elektronenmikroskop (REM) werden die Sekundärelektronen (SE) ($E < 50$ eV) oder die rückgestreuten Elektronen (RE) detektiert, um ein Bild von der Probenoberfläche zu erhalten. Auf diese Weise gelingt es, die Mikrostruktur oder Topographie der Probe zu untersuchen. Mit Hilfe der auftretenden Röntgenstrahlung ist eine qualitative und quantitative Verteilung der chemischen Elemente messbar (EDX: *Energy Dispersive X-Ray*). Ein durch Sekundärelektronen erzeugtes REM-Bild (SE-REM) liefert neben der Information über die Topographie der Probe auch Informationen über elektrische und magnetische Potentialfeldverteilungen, Kristallorientierungen, Aufladungen sowie Oberflächen-Kontaminationen. Der Kontrast

im SE-REM-Bild entsteht durch die Neigung der abgebildeten Fläche relativ zum einfallenden Primärelektronenstrahl. Bei zunehmender Flächenneigung werden mehr Sekundärelektronen detektiert, was zu einem helleren SE-REM-Bild führt.

Im Gegensatz zu den Sekundärelektronen, entstehen die Rückstreuelektronen im inneren der Probe nach elastischer oder unelastischer Streuung. Die Rückstreuelektronen ($50 \text{ eV} \leq E \leq E_0$; mit E_0 : Energie der Primärelektronen) werden für RE-REM-Abbildungen genutzt, um Informationen über Materialunterschiede (Kontrast ist abhängig von den Ordnungszahlunterschieden), Kristallorientierungen und magnetische Feldverteilung (bedingt den Domänenkontrast) zu erhalten. Die Informationstiefe der Probe kann einige 100 nm erreichen.

Auger-Elektronen treten durch von der Primärelektron-Strahlung verursachte Ionisation der inneren Elektronenschalen auf. Die Energie dieser Elektronen ist elementspezifisch und charakterisiert die chemische Zusammensetzung der ersten Atomlagen unter der Probenoberfläche.

2.3.5 Bestimmung der Härte nach Vickers (VH)

Unter dem Begriff Härte z. B. eines Festkörpers versteht man den Widerstand, den der Festkörper dem Eindringen oder der mechanischen Verformung durch einen anderen härteren Festkörper entgegensetzt. In der Praxis werden verschiedene Härteprüfverfahren unterschieden:

- 1) Ritzverfahren (Mohs, Martens);
- 2) Schleifverfahren (Rosiwal);
- 3) Eindringverfahren (Vickers, Knoop, Brinell, Rockwell);
- 4) Prüfung durch dynamische Verfahren (Schlaghärteprüfung, Rückprallhärteprüfung).

Im Vergleich mit anderen Härteprüfverfahren besitzt das Eindringverfahren nach Vickers den Vorteil, große Härten auch an Gefügephasen, dünnen Schichten, spröden Materialien und an Mineralien prüfen zu können.

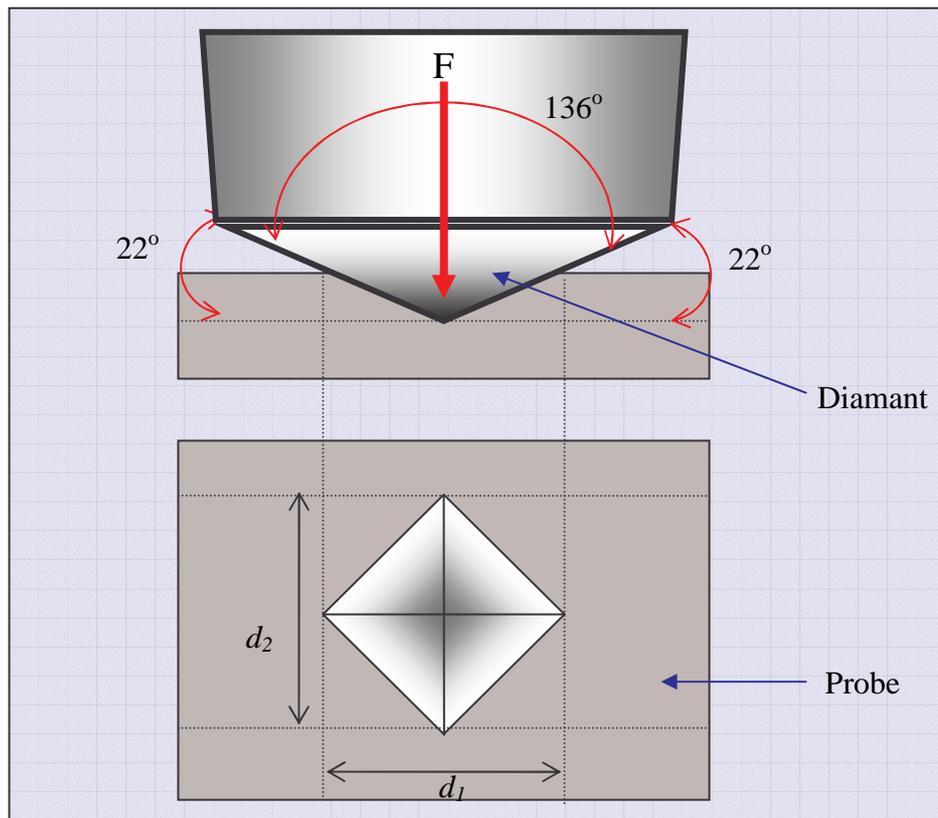


Abbildung 2.3.3: Prinzip der Härteprüfung nach Vickers (Oben: Seitenansicht, unten: Draufsicht).

Das Prinzip des Vickershärteprüfverfahrens nach ISO 14705 [108] beruht auf der Bestimmung der Eindringtiefe, die eine Diamantspitze nach Druckanwendung mit einer vorgegebenen Kraft auf der Probenoberfläche hinterlässt. Dabei wird ein Diamant in Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Winkel von 136° zwischen den gegenüberliegenden Flächen als Press-Stempel verwendet. Der Abstand zwischen der Mitte eines Eindrucks und dem Rand der Probe beträgt bei der untersuchten Probe mindestens das 2,5-fache des mittleren Eindrucksdurchmessers. Außerdem beträgt auch der Abstand der Mitten zweier benachbarter Eindrücke mindestens das 3-fache des mittleren Eindrucksdurchmessers. Die Länge der Diagonalen des Eindruckes, der in der Oberfläche nach Wegnahme der Prüfkraft zurückbleibt, ist ein Maß für die Härte der Probe (Abb. 2.3.3). Die maximale Einwirkdauer der Prüfkraft beträgt 10-15 s.

Die Vickershärte wird nach Gleichung 2.3.12 bestimmt.

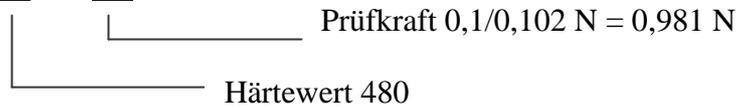
$$\text{HV} = \text{Konstante} \frac{\text{Prüfkraft}}{\text{Eindruckoberfläche}} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (2.3.12)$$

$$d = (d_1 + d_2)/2;$$

HV: Vickershärte;

F: Prüfkraft (N).

Beispiel: 480 HV 0,1



Falls die Einwirkzeit der Diamantspitze von der Norm abweicht, wird diese durch einen Schrägstrich getrennt angegeben.

Beispiel: 230 HV 10/20



3 Apparativer Teil

3.1 Hochtemperaturofen

3.1.1 Der waagerechte Ofen

Für die Darstellung der Proben stand ein horizontaler Rohrofen der Firma GERO, Typ Standard SR zur Verfügung. Die Maximaltemperatur für den Ofen dieses Typs beträgt 1200°C. Die Heizelemente dieses Rohrofens bestehen aus einem wendelförmigen FeCrAl-Material. Als Isoliermaterial dient eine Keramikwolle. Zur Regelung des Rohrofens wird ein Regler der Firma Eurotherm verwendet. Der Eurotherm-Regler ermöglicht die Programmierung von mehreren Temperaturrampen. Das verwendete Thermoelement besteht aus Pt/PtRh10. Durch Öffnungen an beiden Rohrenden kann ein Gasstrom (z. B. Argon) geleitet werden.

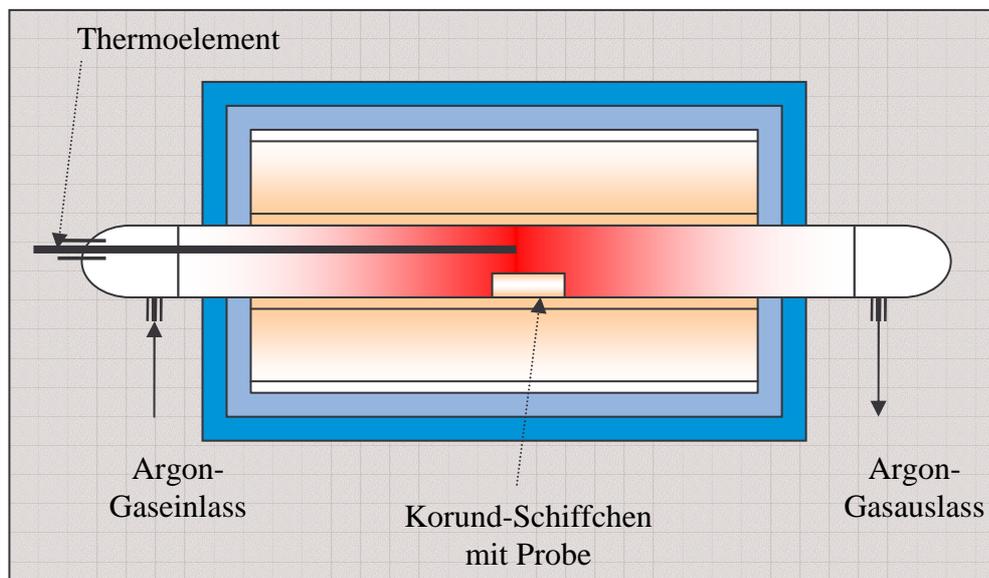


Abbildung 3.1: Skizze eines Hochtemperatur-Rohrofens mit Korund-Rohr, Thermoelement und Gasdurchführung.

3.1.2 Die Hochtemperatur-Vakuum-Sinteranlage

Die Hochtemperatur-Vakuum-Sinteranlage FSW 100/150-2200-LA/PS, Firma FCT Anlagebau GmbH, Sonneberg diente zum Sintern der Proben unter reduzierenden Bedingungen im Vakuum. Mit der Hochtemperatur-Sinteranlage können Temperaturen bis 2200°C erreicht werden. Die Anlage erreicht ein Vakuum von 0,1 mbar absolut. Sie kann jedoch auch mit inerten Gasen wie z. B. Argon oder Stickstoff bis zu einem maximalen Druck von 1,1 bar betrieben werden. Die Leistung der Anlage beträgt 15 kW.

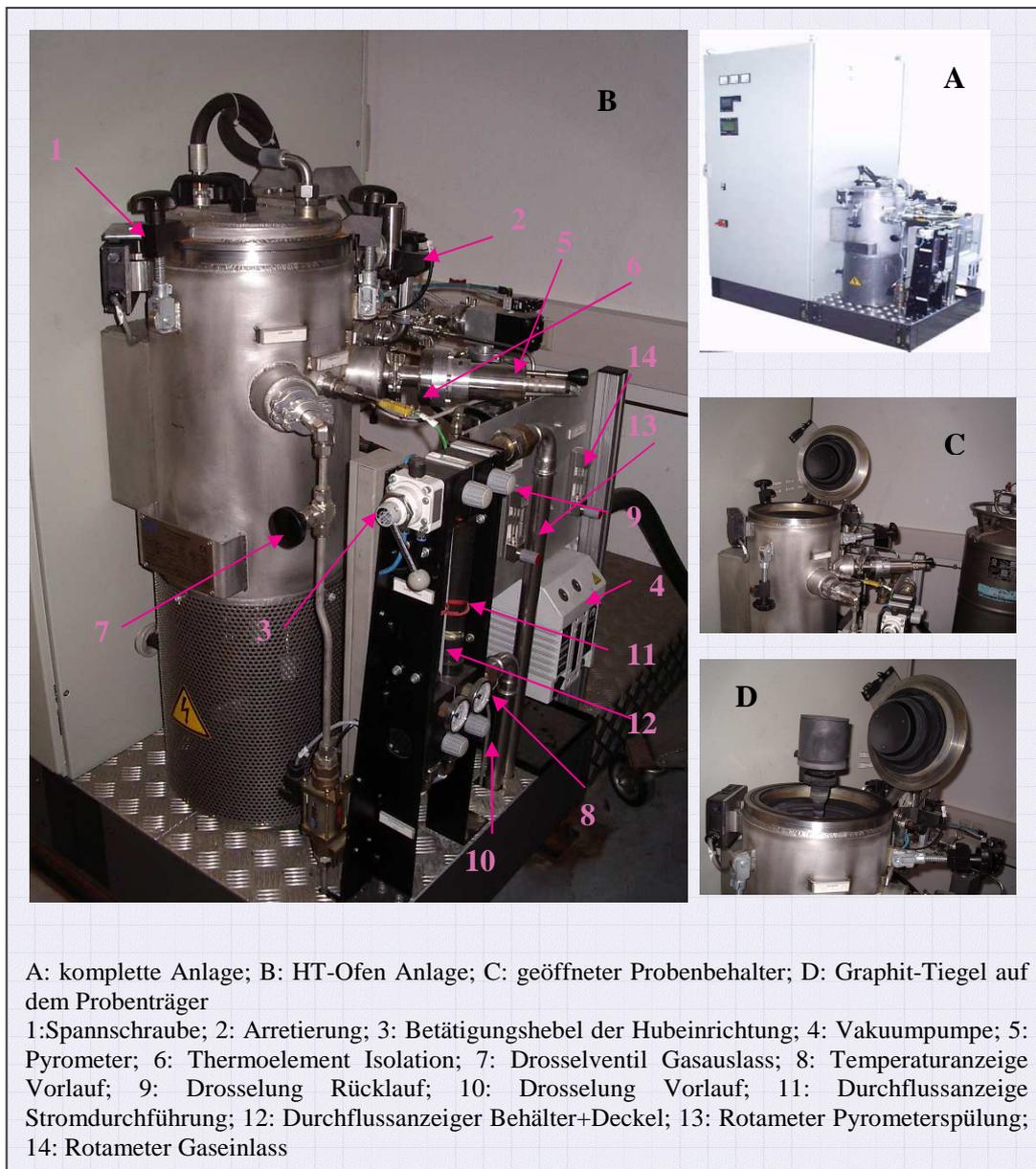


Abbildung 3.2: FCT Hochtemperatur-Vakuumsinteranlage.

Die komplette Hochtemperatur-Sinteranlage setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

- Der eigentlichen Ofeneinheit (graphit-ausgekleidet) mit Graphit-Heizelementen und Pyrometer zur Temperaturkontrolle.
- Der elektronischen Schalteinheit zur Ofensteuerung (vom Typ Stange SE-502, Firma FCT-Anlage) mit frei programmierbarem Temperaturprogramm.
- Einem Kühlwassersystem, das an ein Kühlmobil vom Typ 512 der Firma Van Der Heijden, Dörentrup sowie an das Stadtwasser angeschlossen ist. Bei Störung des Kühlmobils schaltet das System automatisch auf Stadtwasserbetrieb um.

3.1.3 Der Lichtbogenofen

Zur Erzeugung von Festkörperschmelzen wurde ein Lichtbogenofen nach Literaturvorlage [109] in Eigenregie aufgebaut.

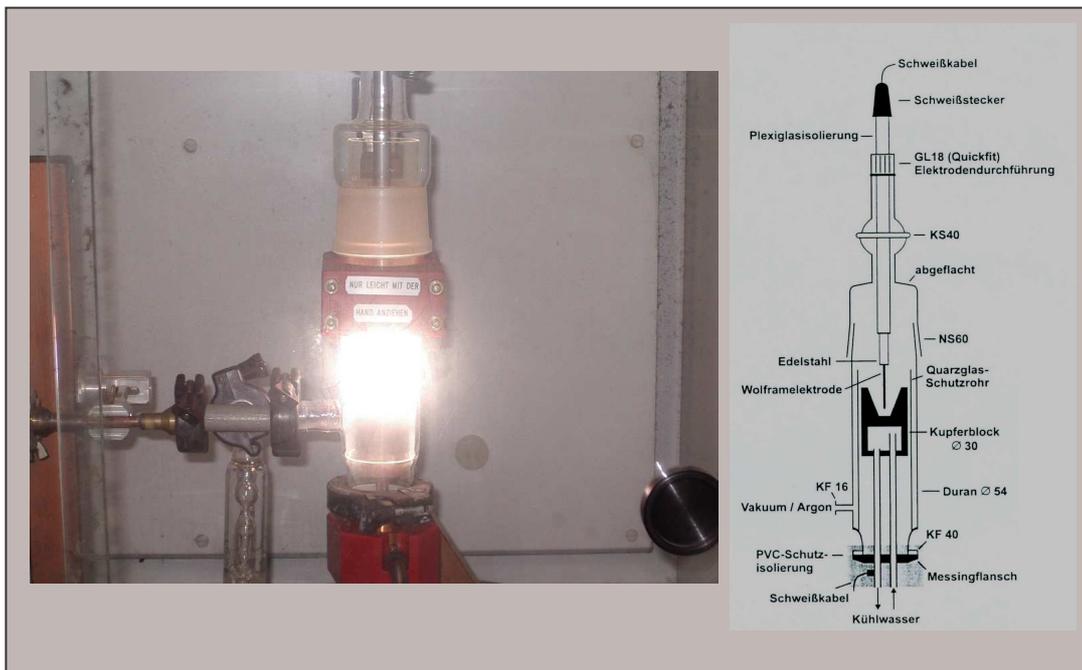


Abbildung 3.3: Lichtbogenofen in Funktion (links); schematischer Aufbau (rechts) [109].

Der Lichtbogenofen besteht aus:

- Einem Kupferblock mit konischer Vertiefung und mit Zu- und Abführung des Kühlwassers.
- Einer Duranglasapparatur mit Vakuumschluss und Rückschlagventil, die durch Normschliffe mit einander verbunden sind.
- Der Elektrode aus Wolfram.
- Einem Schweißgleichrichter als Stromquelle mit regelbarem Fußpedal und Hochfrequenzzündung.

3.2 Die Röntgendiffraktometer

3.2.1 Das Pulverdiffraktometer D5000

Zur Untersuchung von Pulvern in Form von Flächenpräparaten wurde das Pulverdiffraktometer D5000, Firma Siemens mit Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$) in Bragg-Brentano-Geometrie und $\theta/2\theta$ -Winkelmodus verwendet. Das Gerät erlaubt nur Messungen bei Raumtemperatur.

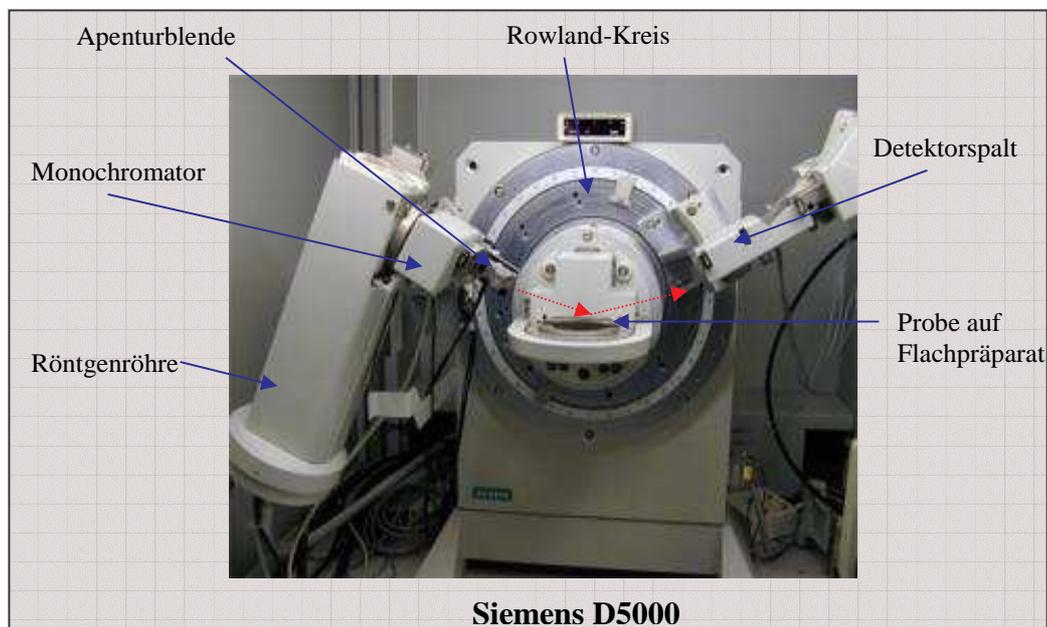


Abbildung 3.4: Röntgendiffraktometer D5000 Firma Siemens.

3.2.2 Das Hochtemperatur-Pulverdiffraktometer Stadi P

Das Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe, Darmstadt mit Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 70,9$ pm) geeignet Transmissionsgeometrie für einen Kapillarpräparat. Dieses Diffraktometer arbeitet in Debye-Scherrer-Geometrie. Ein installierter Graphit-Ofen ermöglicht „in situ“ Messungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $\sim 1000^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Pulverbeugung mit Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronexperimente wurden im Debye-Scherrer Modus am hochauflösenden Pulverdiffraktometer an der Lichtstrahllinie B2 des HASYLAB am DESY (Hamburg) mit einer Wellenlänge von 70,9942 pm durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einem Kapillarofen der Firma STOE, Darmstadt ausgerüstet.

3.2.4 Verwendete Software

Zum Betrieb des Siemens D5000 Röntgendiffraktometers sowie zur Auswertung der damit gewonnenen Diffraktogramme wurde das Programm Diffract AT der Firma Siemens verwendet. Eine Identifizierung bekannter Verbindungen anhand ihrer Beugungsreflexmuster erfolgte mit Hilfe der PDF-Datenbank (PDF: *Powder Diffraction File*). Die Indizierung der Röntgenreflexe sowie die Berechnung der Gitterkonstanten wurden mit dem Programm Win-metric (Version 2.1) der Firma Siemens Analytical X-Ray Systems vorgenommen. Für die Steuerung des Hochtemperatur-Pulverdiffraktometers Stadi P der Firma STOE sowie für die Auswertung der gewonnenen Röntgendiagramme wurde das Program WinXPOW, Firma STOE eingesetzt. Eine Profilanpassung der Reflexe mit anschließender Rietveld-Verfeinerung wurde mit den Programmen Powder Cell, Fullprof und GSAS vorgenommen.

3.3 Das Rasterelektronenmikroskop S-2700

REM-Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronmikroskop vom Typ S-2700 der Firma Hitachi mit einer Wolfram-Glühkathode durchgeführt. Im günstigsten Fall kann mit diesem Gerät eine Auflösung von 4 nm erreicht werden. Abbildung 3.6 zeigt das eingesetzte Rasterelektronenmikroskop und seinen schematischen Aufbau.

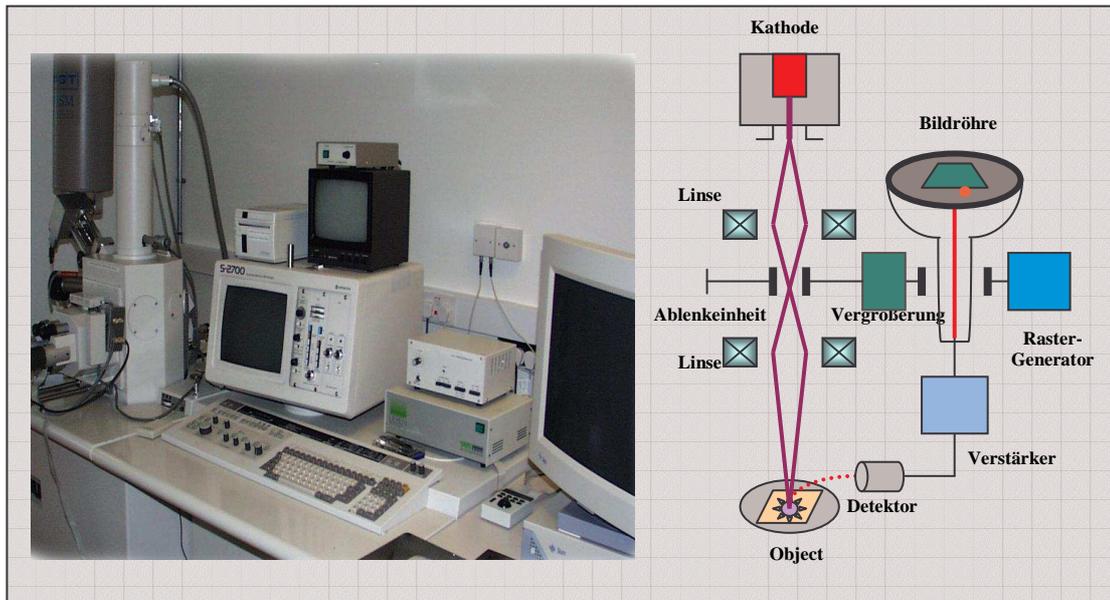


Abbildung 3.6: Das Rasterelektronenmikroskop S-2700 der Firma Hitachi (links) und sein schematischer Aufbau (rechts).

3.4 Die Thermowaage

Für die durchgeführten TG/DTA-Untersuchungen wurden Thermowaagen vom Typ L 81 der Firma Linseis, Selb und STA 405 der Firma Netzsch-Gerätebau, Selb verwendet. Neben thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen erlauben diese Geräte die Aufnahme simultaner TG/DTA-Kurven bis zu einer Temperatur von 1200°C (L 81) bzw. 1500°C (STA 405). Beide Thermowaagen arbeiten nach dem Kompensationsprinzip: Durch die Masseänderung der Probe wird eine Auslenkung des Waagebalkens bewirkt, die induktiv ermittelt wird. Das Signal gelangt in einen Verstärker und erzeugt einen Strom, der die Waage elektromagnetisch in die Nulllage zurückstellt. Dieser Rückstellstrom wird über Eichwiderstände geleitet, so

dass am Ausgang des Thermowaagenverstärkers ein Signal erscheint, das der Masseänderung proportional ist.

3.5 Das Universalprüfgerät zur Bestimmung der Härte nach Vickers

Ein Universalprüfgerät zur Bestimmung der Härte nach Vickers entspricht prinzipiell einer Presse. Als Pressstempel dient eine Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche. Die Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau eines Universal-Härteprüfgerätes.

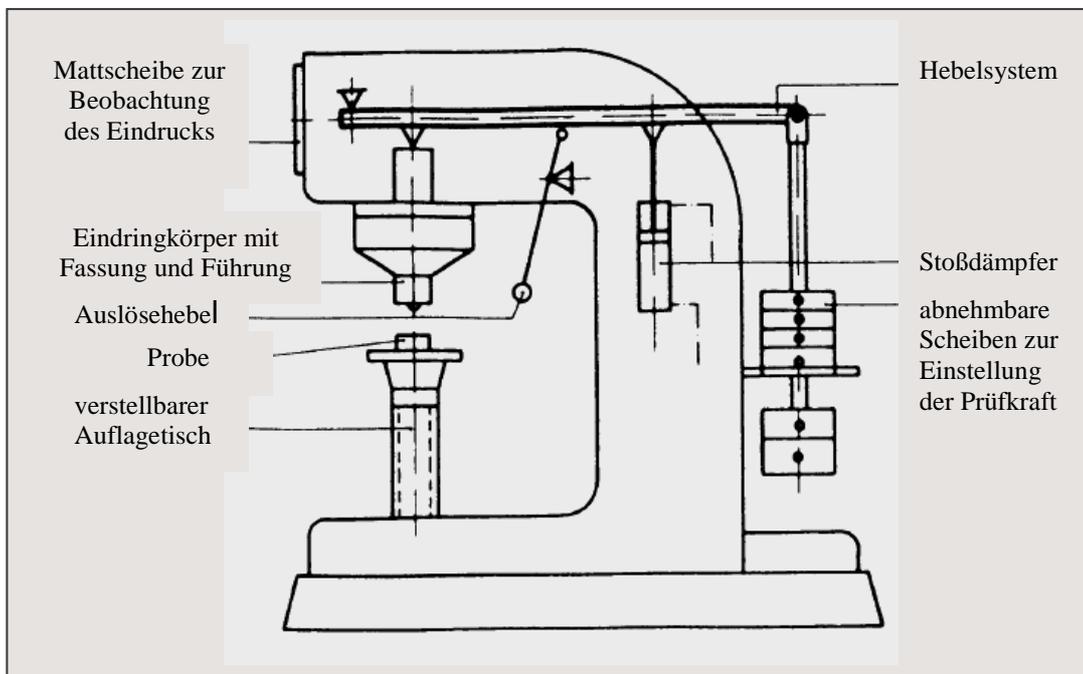


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Universal-Härteprüfgerätes [110].

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1 Darstellung von SiC und Phasenumwandlungen

4.1.2 Darstellung von SiC aus nachwachsenden Rohstoffen

4.1.2.1 Experimentelle Arbeiten

Ausgehend von getrockneten Reishülsen- sowie Bambusstamm-Proben des Fachbereiches Chemie von *State Institute of Teacher Training and Education Singaraja* (Bali-Indonesien), wurden die Proben bei einer Temperatur von 400°C drei Stunden an der Luft behandelt, um Feuchtigkeit und flüchtige organische Bestandteile zu entfernen (Carbonisierung). Die schwarzen sogenannten carbonisierten Proben wurden aufgemahlen und zu Tabletten gepresst. In einem Graphit-Tiegel wurden die Tabletten bei einer Temperatur von 1500°C (4 h; Vakuum) in einer FCT-Vakuumsinteranlage (siehe Kapitel 3.1.2) gesintert. Diese Sinterbedingungen [111] entsprechen denjenigen zur Darstellung von β -SiC mit hohem Reinheitsgrad aus kommerziellem Silicium (Riedel de Haën) und Graphit-Pulver (Fluka AG). Um mögliche Zwischenprodukte zu charakterisieren, wurde ein Teil der schwarzen Reishülsen-Asche auch bei 1000°C (3 h; Argon-Atmosphäre) gesintert.

Tabelle 4.1.1.1: Sinterexperimente an getrockneten Reishülsen- und Bambusstamm-Proben.

Proben	Bedingungen	Produkte
getrocknete Reishülsen (11,00 g)	Rohröfen (400°C; 3 h; Luft)	schwarze carbonisierte Reishülsen-Asche (4,14 g)
schwarze carbonisierte Asche (1,04 g)	Graphitvakuumsinteranlage (1500°C; 4 h; Vakuum)	grünes Pulver (0,38 g)
getrockneter Bambusstamm (9,60 g)	Rohröfen (400°C; 3 h; Luft)	schwarze carbonisierte Bambus-Asche (1,09 g)
schwarze carbonisierte Bambus-Asche (1,09 g)	Graphitvakuumsinteranlage (1500°C; 4 h; Vakuum)	schwarzes Pulver (0,40 g)



Abbildung 4.1.1.1: (a) getrocknete Reishülsen; (b) Reishülsen-Asche (400°C; 3 h; Luft); (c) Reishülsen-Asche (1000°C; 3 h; Argon-Atmosphäre); (d) β -SiC aus Reishülsen-Asche (1500°C; 4 h; Vakuum).

4.1.1.2 Charakterisierung

Untersuchungen mittels Pulver-Röntgenbeugung zeigen, dass die schwarze carbonisierte Reishülsen-Asche (400°C; 3 h; Luft) aus amorphem Siliciumdioxid (SiO_2) und Kohlenstoff zusammengesetzt ist. Die graue Reishülsen-Asche (1000°C; 3 h; Argon-Atmosphäre) besteht aus polykristallinem SiO_2 und Kohlenstoff. Das grüne Pulver der Sinterprodukte (1500°C; 4 h; Vakuum) enthält nur noch die kubische Modifikation des Siliciumcarbids (β -SiC) (Abb. 4.1.1.2; oben). Eine Rietveld-Verfeinerung ergibt, dass der Gitterparameter des dargestellten β -SiC-Produktes ($a = 436,23(5)$ pm) etwas größer ist als der Gitterparameter von β -SiC aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1129; $a = 435,89$ pm) (Abb. 4.1.1.2; unten).

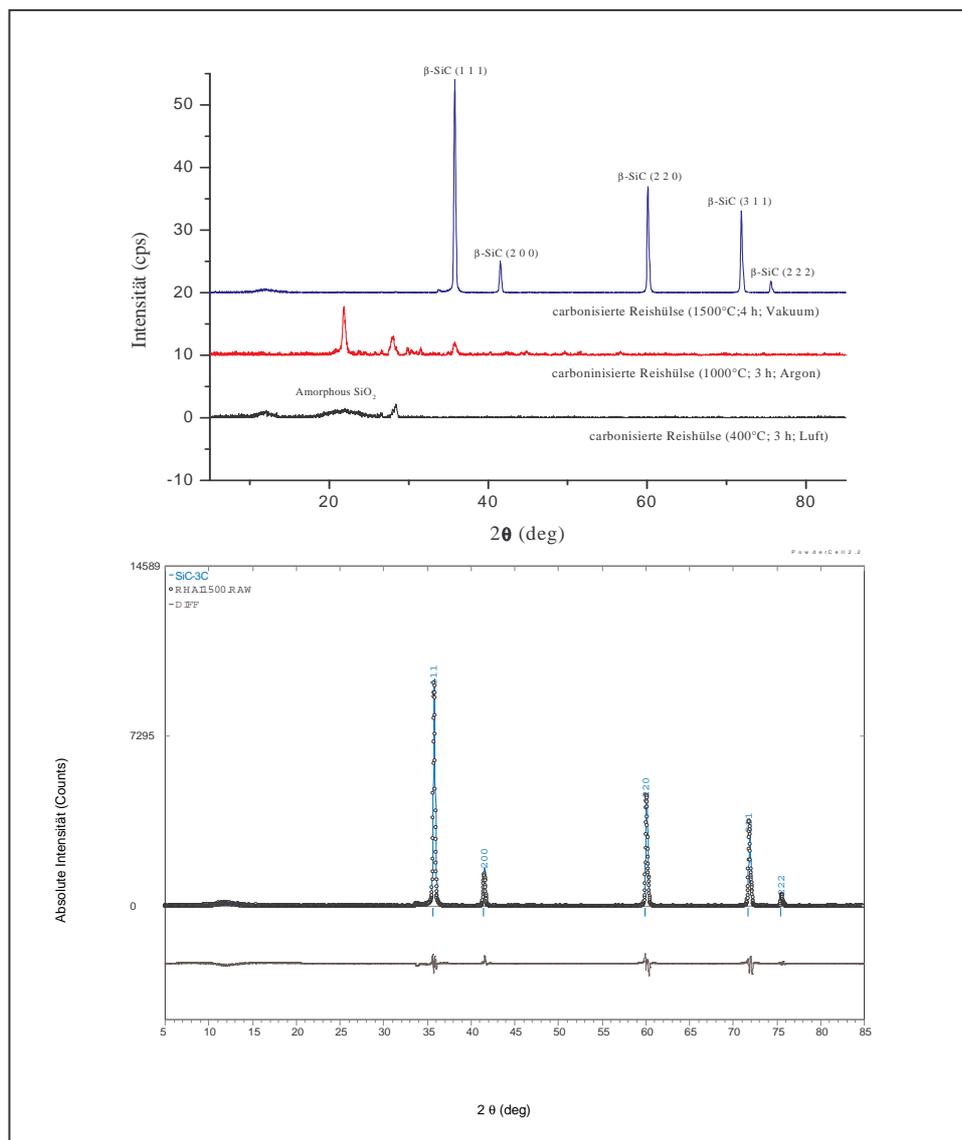


Abbildung 4.1.1.2: Röntgenbeugungsdiagramme der carbonisierten Reishülsen-Asche nach unterschiedlicher thermischer Belastung (oben); Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungs-Reflexe des Sinterproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) (unten).

Qualitative Mikro-RFA-Untersuchungen des grünen Pulverproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) machten Spuren von Eisen und Aluminium sichtbar. Möglicherweise beeinflussen die Metall-Spuren das Kristallwachstum von β -SiC [112].

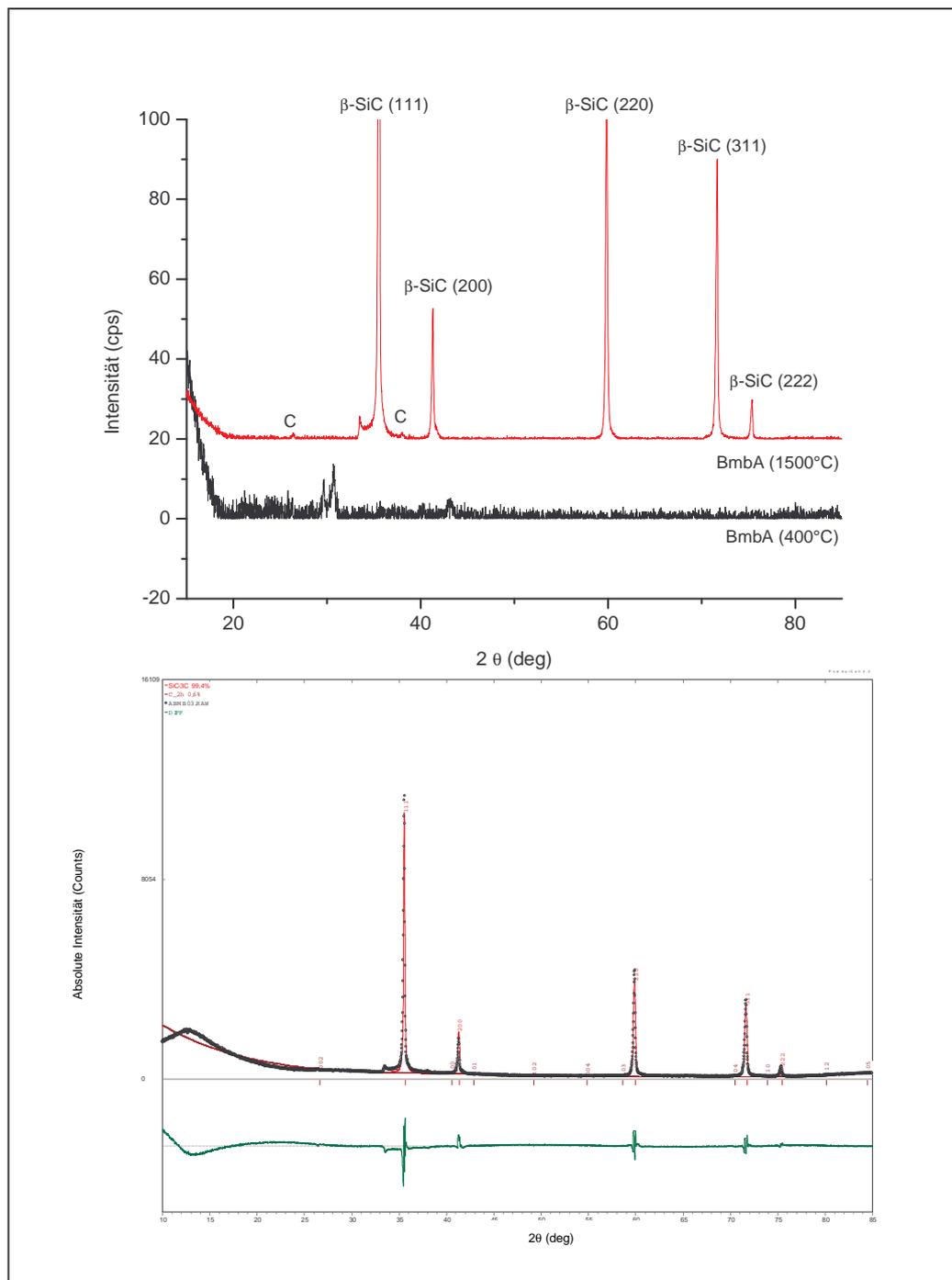


Abbildung 4.1.1.3: Röntgenbeugungsdiagramme der carbonisierten Bambus-Asche (BmbA) nach thermischer Belastung (oben); Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungs-Reflexe des Sinterproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) (unten).

Die Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen des schwarzen Sinterproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) und der schwarzen carbonisierten Bambus-Asche (400°C; 2 h; Luft)

zeigen, dass neben dem Hauptprodukt β -SiC Kohlenstoff als Nebenprodukt (Abb. 4.1.1.3; oberes Diagramm) in den Proben enthalten ist. Aus der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungs-Reflexe (Abb. 4.1.1.3; unteres Diagramm) ergibt sich die Verteilung der Sinterprodukte. Das kubische Siliciumcarbid β -SiC wird zu 99,41 Masse-% und der hexagonalen Kohlenstoff (C) zu 0,59 Masse-% enthalten. Der Gitterparameter des β -SiC-Produktes ($a = 436,08(1)$ pm) ist etwas größer als der Gitterparameter für β -SiC aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1129; $a = 435,89$ pm).

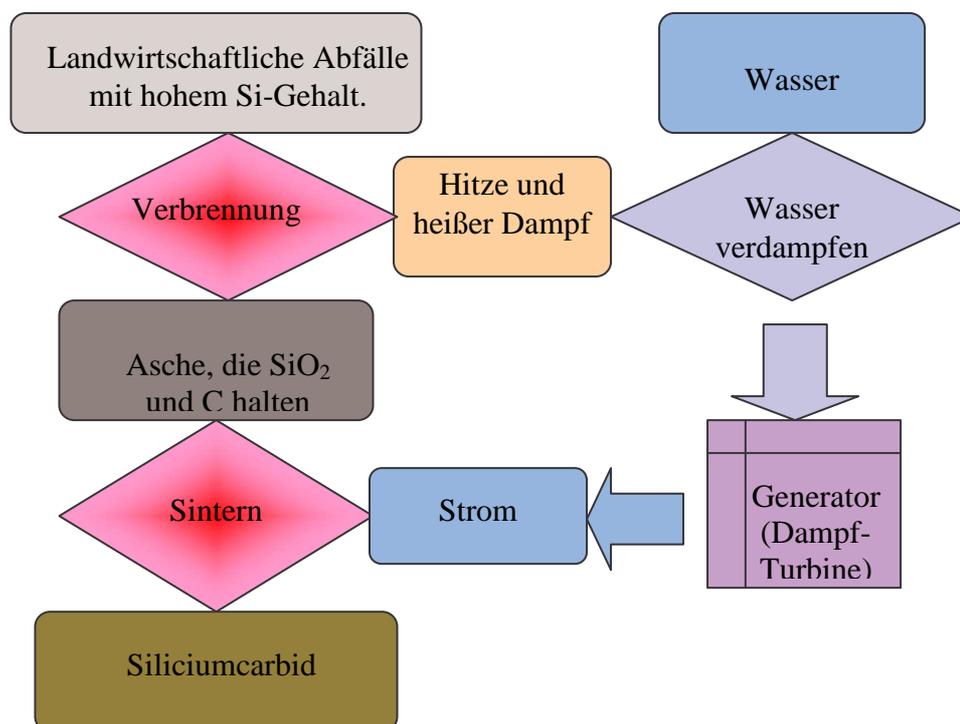
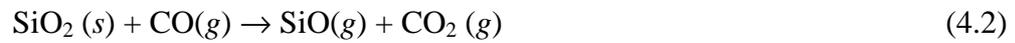


Abbildung 4.1.1.4: Schematische Darstellung einer kombinierten Bio-Energiegewinnung/SiC-Darstellung.

Durch Verbrennung von pflanzlichen Rohstoffen mit hohem Silicium-Gehalt wie der Reishülsen und des Bambusstammes werden Aschen mit amorphem Siliciumdioxid (SiO_2) und Kohlenstoff erhalten, die sich bei hohen Temperaturen im Vakuum zu SiC umsetzen lassen. Die Aschen sind zugleich kostengünstige Ausgangsmaterialien zur SiC-Darstellung. Die bei der SiC-Darstellung anfallende Energie, könnte zudem zur Stromerzeugung (Bio-Energie) (Turbine) genutzt werden (Abb. 4.1.1.4).

Durch Sintern unter reduzierenden Bedingungen wird das SiO_2 der Asche durch Kohlenstoff reduziert. Dabei entsteht Siliciumcarbid. Dieser sogenannte

Carboreduktions-Mechanismus lässt sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben [113]:



Gesamtreaktion:



4.1.2 Einfluss einer Ca- bzw. Mg-Dotierung auf die Umwandlung von α -SiC/ β -SiC

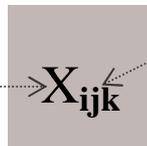
4.1.2.1 Experimentelle Arbeiten

Für die Untersuchungen zum Einfluss einer Ca- bzw. Mg-Dotierung auf die Phasen-Umwandlung α -SiC/ β -SiC wurden folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt: β -SiC-Pulver (Alfa Aesar; Reinheit: 99,98 Masse-%), α -SiC-Pulver (Alfa Aesar; Reinheit: 99,98 Masse-%), β -SiC aus Reishülsen und β -SiC aus Bambusstamm. Zum Dotieren wurde Calciumcarbid (CaC_2) eingesetzt. Das Calciumcarbid wiederum wurde durch eine Festkörperreaktion aus CaO (Merck; pro Analyse) und Graphit (Fluka; Reinheit: 99,9 Masse-%) bei einer Temperatur von 1200°C über acht Stunden unter Vakuum hergestellt. Im Falle des Magnesiums (Mg) wurde Metallpulver (Merck; Reinheit: 99,9 Masse-%) eingesetzt. Der jeweilige Dotierungsgrad und die Reaktionsbedingungen der experimentellen Versuchsreihen sind in Tabelle 4.1.2.1 wiedergegeben.

Tabelle 4.1.2.1: Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung der Ca- und Mg-Dotierungen von α -SiC bzw. β -SiC.

Dotierung / Sinterbedingung	0 Mol-%		10 Mol-%		20 Mol-%		30 Mol-%		40 Mol-%		50 Mol-%	
	Ca	Mg										
1250°C; 4 h; Vakuum	α_{1aa}	α_{1aa}	α_{1ba}	α_{1ab}	α_{1ca}	α_{1ac}	α_{1da}	α_{1ad}	α_{1ea}	α_{1ae}	α_{1fa}	α_{1af}
	β_{1aa}	β_{1aa}	β_{1ba}	β_{1ab}	β_{1ca}	β_{1ac}	β_{1da}	β_{1ad}	β_{1ea}	β_{1ae}	β_{1fa}	β_{1af}
1600°C; 4 h; Vakuum	α_{2aa}	α_{2aa}	α_{2ba}	α_{2ab}	α_{2ca}	α_{2ac}	α_{2da}	α_{2ad}	α_{2ea}	α_{2ae}	α_{2fa}	α_{2af}
	β_{2aa}	β_{2aa}	β_{2ba}	β_{2ab}	β_{2ca}	β_{2ac}	β_{2da}	β_{2ad}	β_{2ea}	β_{2ae}	β_{2fa}	β_{2af}
1950°C; 2 h; Vakuum	α_{3aa}	α_{3aa}	α_{3ba}	α_{3ab}	α_{3ca}	α_{3ac}	α_{3da}	α_{3ad}	α_{3ea}	α_{3ae}	α_{3fa}	α_{3af}
	β_{3aa}	β_{3aa}	β_{3ba}	β_{3ab}	β_{3ca}	β_{3ac}	β_{3da}	β_{3ad}	β_{3ea}	β_{3ae}	β_{3fa}	β_{3af}

X: Ausgangsstoffe
 $\alpha \equiv \alpha\text{-SiC}$
 $\beta \equiv \beta\text{-SiC}$



Dotierungs- und Sinterbedingungen:
i: Sinterbedingungen (**1:** 1250°C; 4 h; Vakuum, **2:** 1600°C; 4 h; Vakuum, **3:** 1950°C; 2 h; Vakuum)
j: Ca-Dotierungen (**a:** 0 Mol-%; **b:** 10 Mol-%; **c:** 20 Mol-%; **d:** 30 Mol-%; **e:** 40 Mol-%; **f:** 50 Mol-%)
k: Mg-Dotierungen (**a:** 0 Mol-%; **b:** 10 Mol-%; **c:** 20 Mol-%; **d:** 30 Mol-%; **e:** 40 Mol-%; **f:** 50 Mol-%)

Eine Homogenisierung der Ausgangsstoffe mit den Dotierungsstoffen erfolgte wie auch das anschließende Verpressen zu Tabletten in einer Glovebox unter Argon-

Atmosphäre. Die Tabletten wurden dann bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten (1250°C (4 h); 1600°C (4 h); 1950°C (2 h)) unter Vakuum (10^{-3} mbar) (Heizrate: 20°C/min) gesintert.

Röntgenographische Untersuchungen wurden mit einem Pulver-Diffraktometer (Firma Siemens; Typ: D5000; Cu-K α_1) durchgeführt. Bei der Auswertung der Röntgenbeugungsreflexe fällt auf, dass sich die Reflexe von β -SiC und α -SiC überlappen (aber nicht *vice versa*). Eine quantitative Phasenanalyse von β -SiC und α -SiC erfolgte daher unter Zuhilfenahme einer Kalibrierung [114]. Die Kalibrierung erfolgte durch die Auswertung der Röntgenbeugungsreflexe einer Mischungsreihe von β -SiC (3C-SiC-Modifikation) mit α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in den Molverhältnissen β -SiC: α -SiC = 0:100; 2:98; 5:95; 10:90; 20:80; 30:70; 40:60; 50:50; 60:40; 70:30; 80:20; 90:10; 95:5; und 98:2 Mol-%.

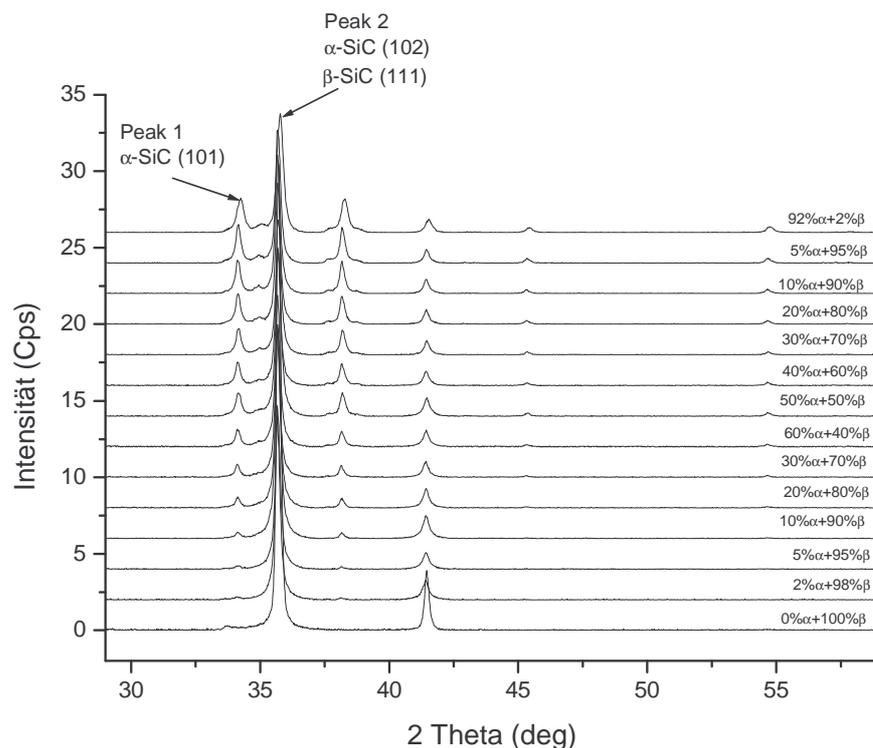


Abbildung 4.1.2.1: Röntgendiagramme von Gemengen aus α -SiC + β -SiC.

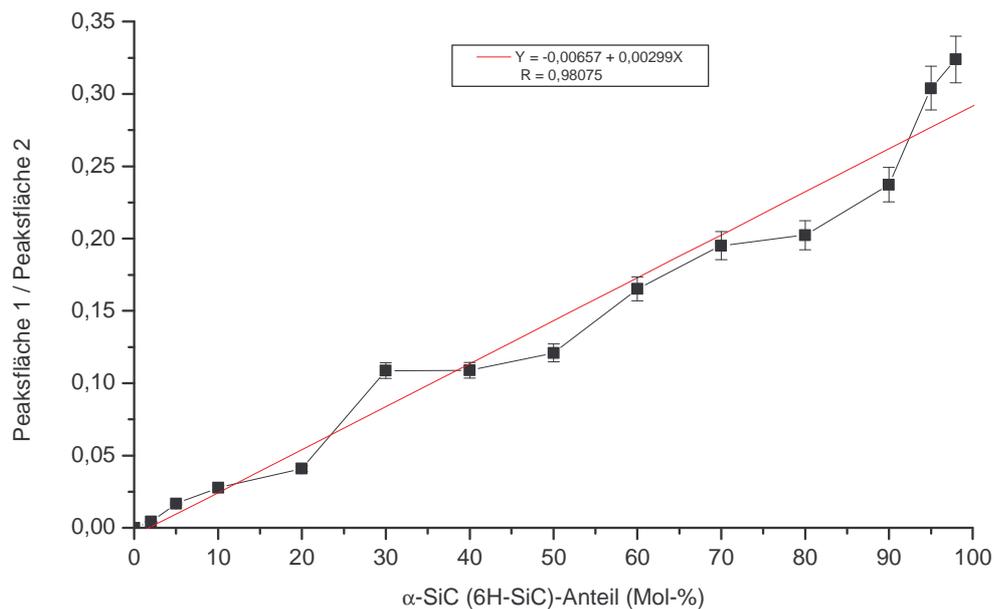


Abbildung 4.1.2.2: Der 6H-SiC-Anteil (Mol-%) versus Peakfläche 1/Peakfläche 2 (vergleiche Abbildung 4.1.2.1).

Um die Phasenstabilität von β -SiC aus den Reishülsen bzw. aus dem Bambusstamm zu untersuchen, wurden die Pulver-Proben zu Tabletten gepresst und anschließend gesintert (1950°C; 2 h; Vakuum).

4.1.2.2 Calcium- und Magnesium-Dotierungen von α -SiC

In Abhängigkeit von der Menge an dotiertem Calciumcarbid bzw. Magnesium lassen sich nach Reaktionen bei 1250°C (4 h) (Abb. 4.1.2.3), bei 1600°C (4 h) (Abb. 4.1.2.4) und bei 1950°C (2 h) (Abb. 4.1.2.5) Anteile von α -SiC (6H-SiC- und 15R-SiC-Modifikation) nachweisen. Die Phasenumwandlung α -SiC (hexagonal) \rightarrow β -SiC (kubisch) wird durch die Dotierung zum Teil unterdrückt.

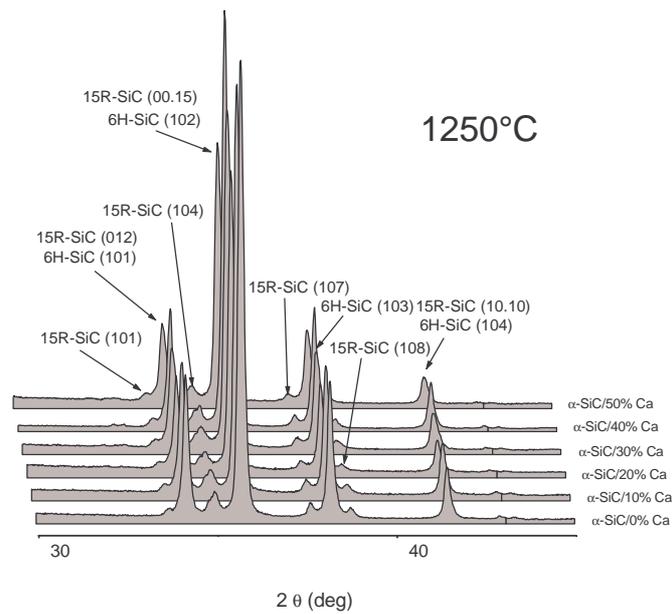


Abbildung 4.1.2.3: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC_2 bei 1250°C über 4 h.

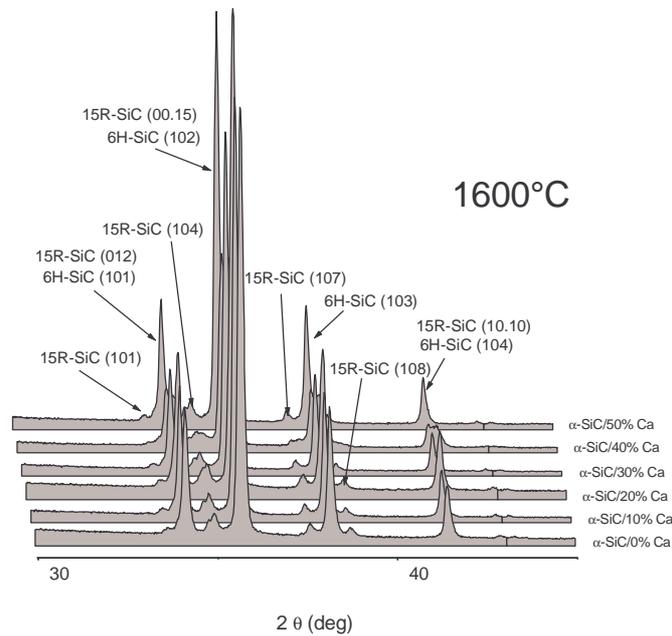


Abbildung 4.1.2.4: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC_2 bei 1600°C über 4 h.

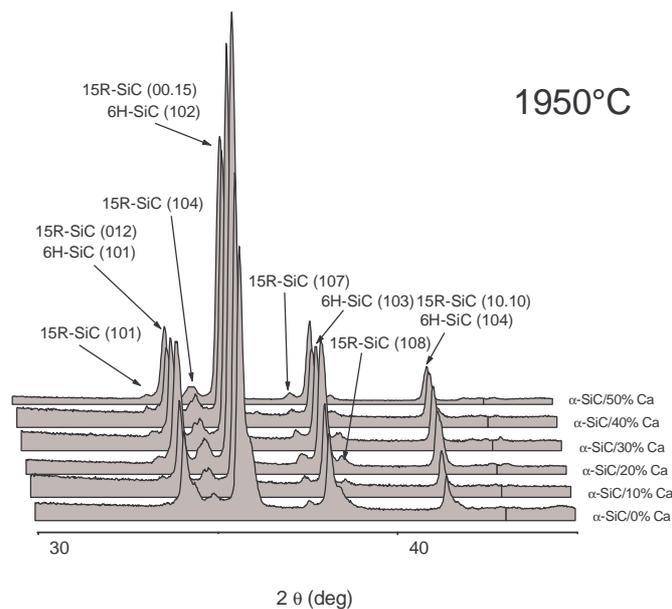


Abbildung 4.1.2.5: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC_2 bei 1950°C über 2 h.

Die quantitativen Auswertungen der Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme der unter Vakuum bei 1250°C , 1600°C und 1950°C gesinterten Proben aus Calciumcarbid und α -SiC sind in Abbildung 4.1.2.6 dargestellt. Bei niedrigeren Sintertemperaturen (1250°C und 1600°C) steigt die Stabilität des α -SiC (6H-SiC-Modifikation) mit steigendem Calcium-Dotierungsgrad bis zu einem Maximalwert an. Die 15R-SiC-Modifikation wandelt sich zur 6H-SiC-Modifikation um. Bei einer hohen Sintertemperatur von 1950°C ist die 6H-SiC-Modifikation stabil (92 Masse-%) mit den Gitterkonstanten $a = 307,36(6)$ pm und $c = 1509,27(5)$ pm. Die 6H-SiC-Modifikation hat größere Gitterkonstanten als 6H-SiC aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1131) ($a = 307,30$ pm und $c = 1508,0$ pm). Bei dieser hohen Sintertemperatur von 1950°C bewirkt eine Ca-Dotierung eine Umwandlung von 6H-SiC- (α -SiC) \rightarrow 15R-SiC-Modifikation (α -SiC). Eine Phasenumwandlung α -SiC (hexagonal) \rightarrow β -SiC (kubisch) wurde in diesem Fall nicht beobachtet.

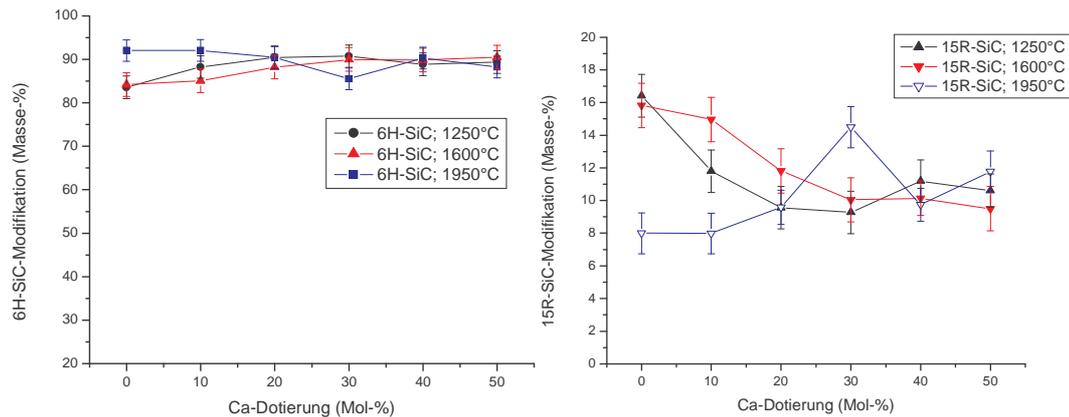


Abbildung 4.1.2.6: Der 6H-SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Ca-Dotierung und der Sintertemperatur (links); Der 15R-SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Ca-Dotierung und der Sintertemperatur (rechts).

Röntgenographische Untersuchungen einer Magnesium-Dotierung von α -SiC nach Reaktion im Vakuum bei 1250°C (4 h) (Abb. 4.1.2.7) sowie bei 1600°C (4 h) (Abb. 4.1.2.8) zeigen im Temperaturbereich von 1250-1600°C keine nennenswerten Veränderungen im Verhältnis der beiden α -SiC-Modifikationen 6H-SiC zu 15R-SiC. Hingegen stabilisiert eine Dotierung mit CaC_2 die Phase von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) durch eine Umwandlung von 15R-SiC \rightarrow 6H-SiC (Abb. 4.1.2.10). Ein Vergleich des c/a -Verhältnisses der 6H-SiC-Modifikation ($c/a = 4,907$) mit der PDF-Datenbank (Nr. 29-1131; $c/a = 4,909$) zeigt keine nennenswerte Veränderung. Eine Phasenumwandlung α -SiC (hexagonal) \rightarrow β -SiC (kubisch) wurde in diesem Fall nicht beobachtet.

Bei einer Temperatur von 1950°C wird α -SiC (6H-SiC-Modifikation) durch eine Mg-Dotierung in β -SiC (3C-SiC-Modifikation) umgewandelt (Abb. 4.1.2.9 bzw. Abb. 4.2.10 (links): blaue Farbe). Unter den angegebenen Bedingungen führt eine Mg-Dotierung zur Bildung bzw. zur Stabilisierung von β -SiC (3C-SiC-Modifikation).

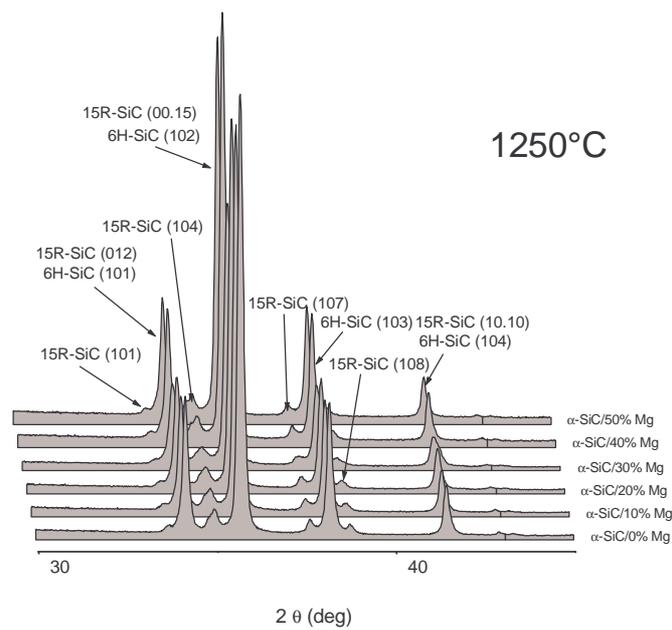


Abbildung 4.1.2.7: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1250°C über 4 h.

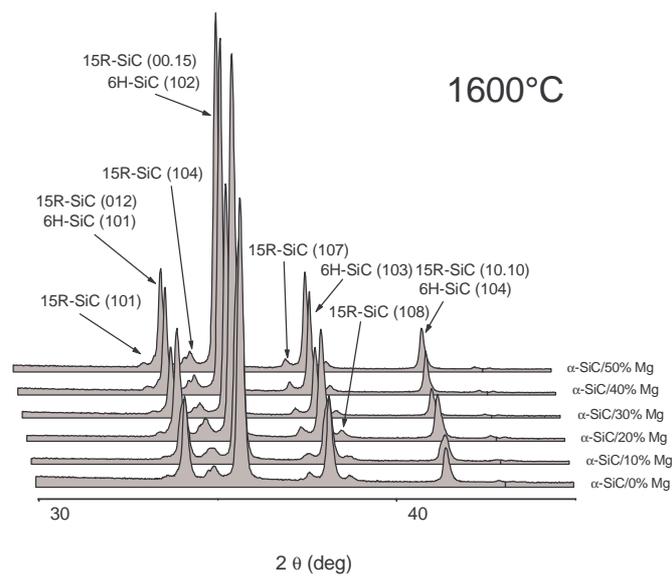


Abbildung 4.1.2.8: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1600°C über 4 h.

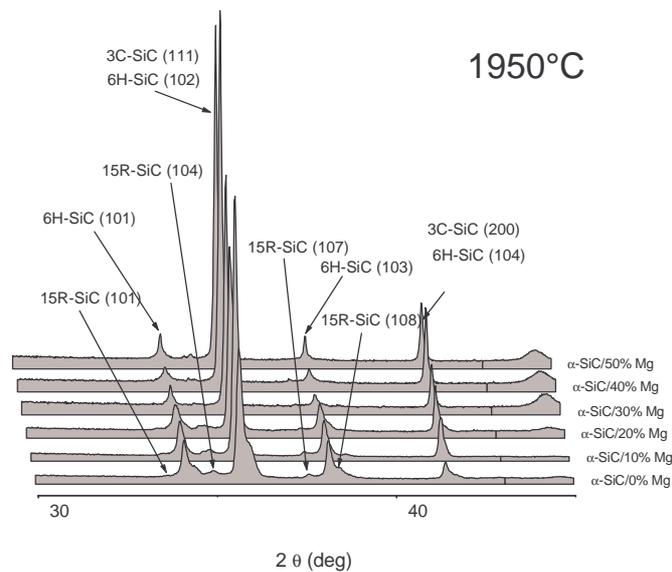


Abbildung 4.1.2.9: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1950°C über 2 h.

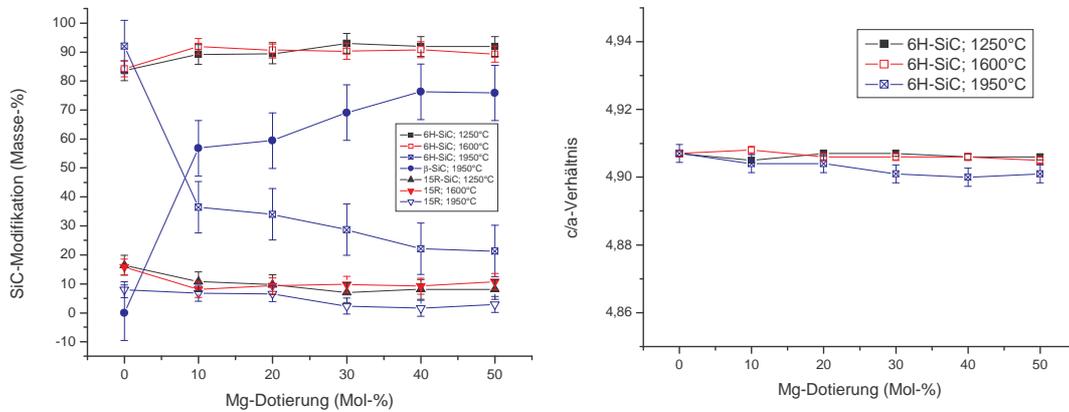


Abbildung 4.1.2.10: Der SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung und Sinter Temperatur (links); Das c/a -Verhältnis der 6H-SiC-Modifikation in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung und Sinter Temperatur (rechts).

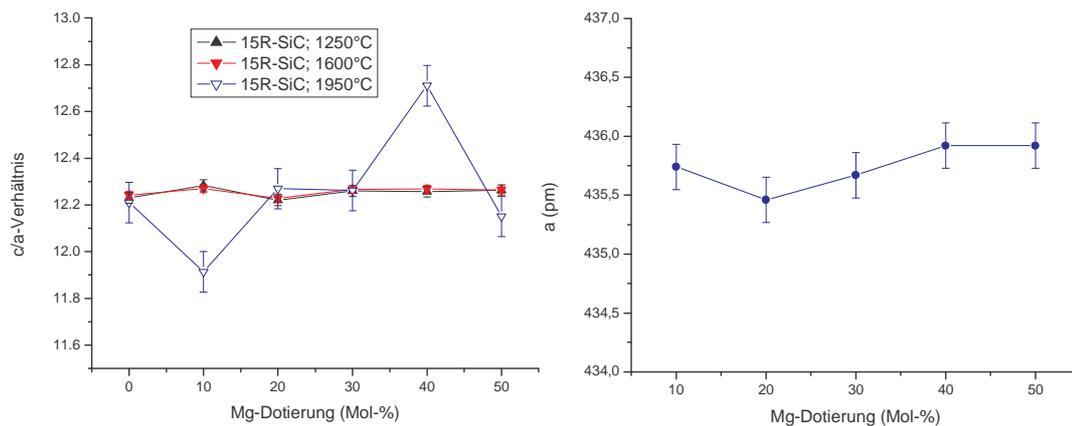


Abbildung 4.1.2.11: Die Gitterkonstante c/a der 15R-SiC-Modifikation in Abhängigkeit von Mg-Dotierungsgrad und Sintertemperaturen (links); Der Gitterparameter a der 3C-SiC-Modifikation (1950°C) in Abhängigkeit vom Mg-Dotierungsgrad (rechts).

Ungeklärt ist, ob die Umwandlung von 15R-SiC \rightarrow 3C-SiC direkt oder über die 6H-SiC-Modifikation gemäß 15R-SiC \rightarrow 6H-SiC \rightarrow 3C-SiC abläuft. Hingegen ist festzuhalten, dass die Mg-Dotierung einen Einfluss auf die Stabilität der 6H-SiC-Modifikation (Abb. 4.1.2.10; rechts), der 15R-SiC-Modifikation (Abb. 4.1.2.11; links) und der 3C-SiC-Modifikation (Abb. 4.1.2.11; rechts) hat.

4.1.2.3 Calcium- und Magnesium-Dotierungen von β -SiC

Untersuchungen zur Dotierungen von β -SiC mit CaC_2 zeigen, dass das kubische Siliciumcarbid (β -SiC oder 3C-SiC) beim Sintern (1250°C; 4 h; Vakuum) (Abb. 4.1.2.12) und (1600°C; 4 h; Vakuum) (Abb. 4.1.2.13) sehr stabil ist, obwohl die Gitterparameter a der beiden gesinterten β -SiC-Proben (a (1250°C) = 436,07(7) pm; a (1600°C) = 435,99(9) pm) etwas größer als der Vergleichswert aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1129; a = 435,89 pm) sind. Durch eine Ca-Dotierung bei 1250°C und 1600°C (Abb. 4.1.2.19; links) stabilisiert sich β -SiC mit nahezu identischem Gitterparameter a = 435,91 pm (Mittelwert aller Versuchsreihen).

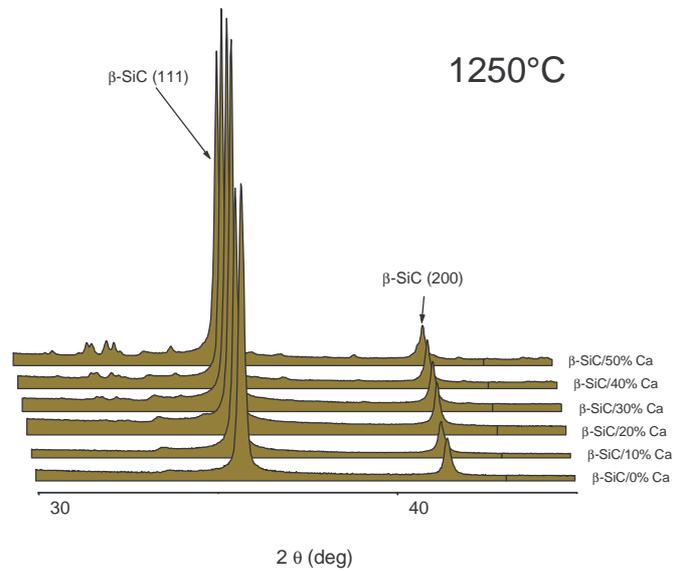


Abbildung 4.1.2.12: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1250°C; 4 h; Vakuum).

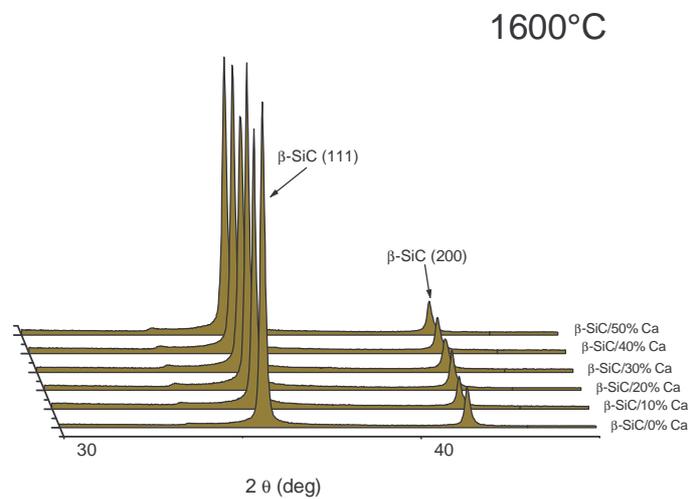


Abbildung 4.1.2.13: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1600°C; 4 h; Vakuum).

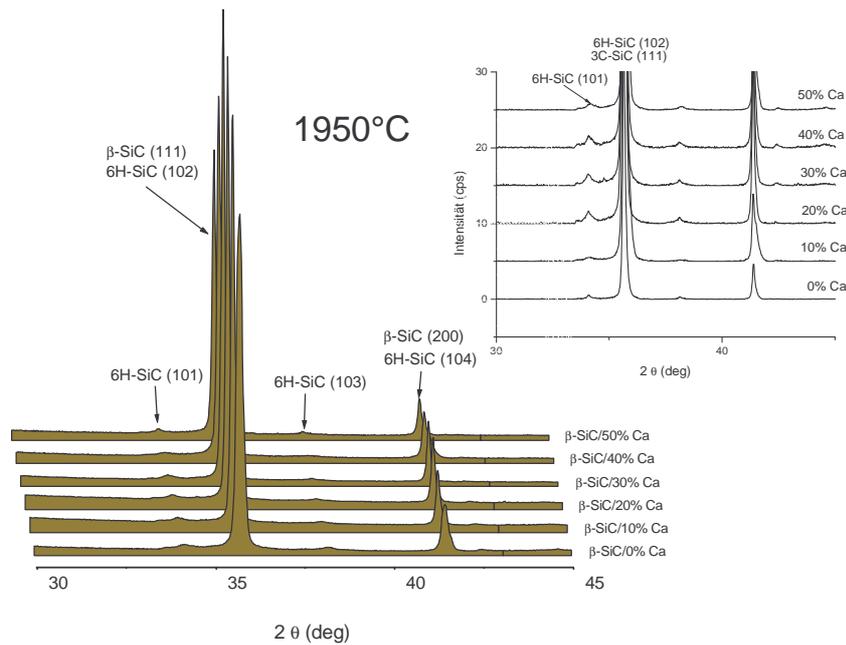


Abbildung 4.1.2.14: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1950°C; 2 h; Vakuum) (Oben rechts: Ausschnitt aus dem 2θ -Winkelbereich).

Bei einer hohen Sintertemperatur (1950°C) wandelt sich ein kleiner Teil von β -SiC zu α -SiC (insbesondere zur 6H-SiC-Modifikation) um (Abb. 4.1.2.14) [114]. Die Bildung von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) steigt mit zunehmender Ca-Dotierung an. Bei einem Dotierungsgrad von 30 Mol-% Calcium wird ein Maximum von ~12 Masse-% α -SiC (6H-SiC-Modifikation) erreicht (Abb. 4.1.2.18; links). Durch die Ca-Dotierung wird auch der Gitterparameter a der 3C-SiC-Modifikation (Abb. 4.1.2.19; links) sowie das c/a -Verhältnis der 6H-SiC-Modifikation (Abb. 4.1.2.19; rechts) beeinflusst.

Analog zu den Untersuchungen zur Calcium-Dotierung von β -SiC bei 1950°C wurden Untersuchungen bei 1250°C und 1600°C durchgeführt. β -SiC wird hier mit fast dem gleichen Gitterparameter $a = 435,95$ pm (Mittelwert) stabilisiert (Abb. 4.1.2.20; links). Der Gitterparameter a ist etwas kleiner als im Reaktionsprodukt der bei 1950°C gesinterten undotierten β -SiC-Probe ($a = 435,99(9)$ pm). Hingegen ist er etwas größer als in der PDF-Datenbank (Nr. 29-1129) angegeben ($a = 435,89$ pm).

Die β -SiC \rightarrow α -SiC (6H-SiC-Modifikation)-Umwandlung erfolgt unter den Reaktionsbedingungen (1950°C; 2 h; Vakuum) der β -SiC-Probe ebenso wie bei den mit Magnesium in Mol-% von 10, 20, 30, 40 und 50 dotierten β -SiC-Proben (Abb. 4.1.2.17). Die Bildung von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) nimmt mit zunehmendem Mg-Dotierungsgrad bis zu einem Maximum von ~ 9 Masse-% (Abb. 4.1.2.18; rechts) zu. Der Mg-Dotierungsgrad wirkt sich unter den genannten Reaktionsbedingungen auch auf den Gitterparameter a von β -SiC (3C-SiC-Modifikation) (Abb. 4.1.2.20; links) sowie auf das c/a -Verhältnis von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) aus (Abb. 4.1.2.20; rechts).

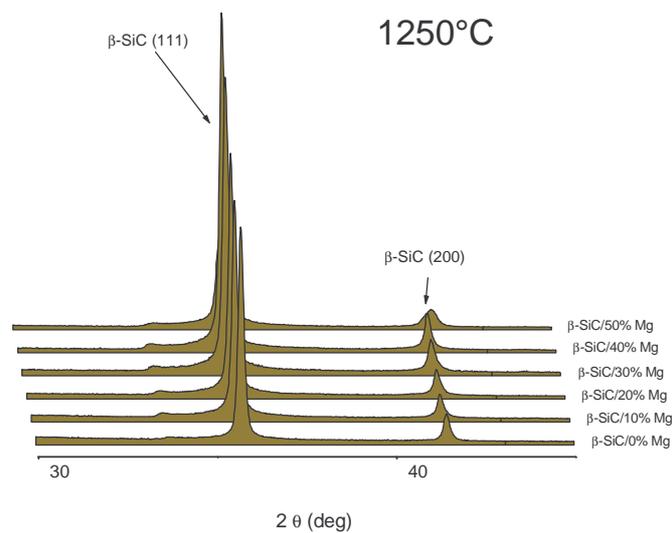


Abbildung 4.1.2.15: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1250°C; 4 h; Vakuum).

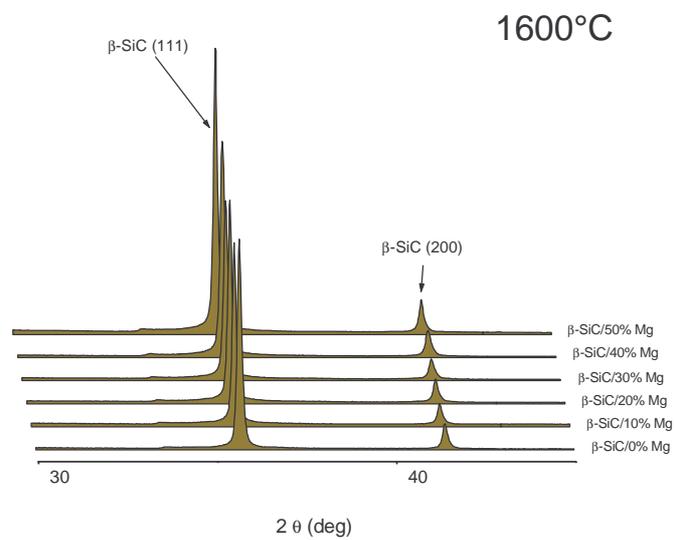


Abbildung 4.1.2.16: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1600°C; 4 h; Vakuum).

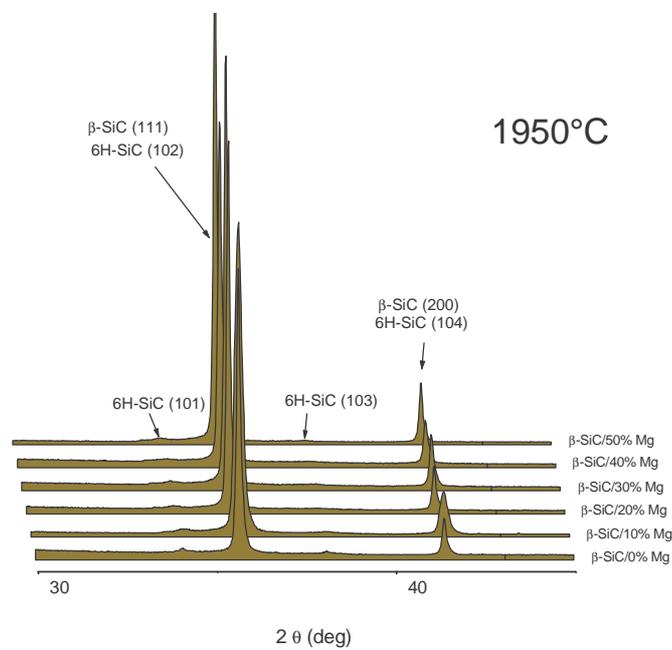


Abbildung 4.1.2.17: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1950°C; 2 h; Vakuum).

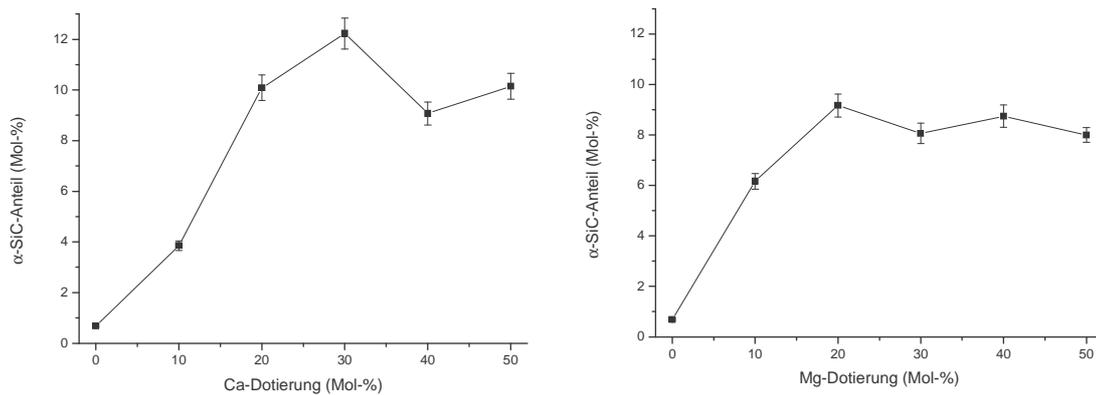


Abbildung 4.1.2.18: α -SiC-Anteil der mit CaC_2 (links) und Mg (rechts) dotierten Reaktionprodukte aus β -SiC (1950°C; 2 h; Vakuum) gegen den Dotierungsgrad (jeweils in Mol-%).

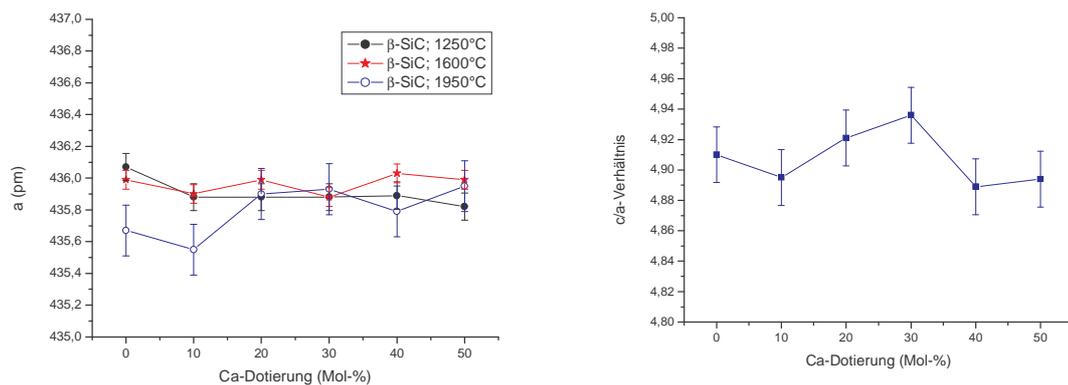


Abbildung 4.1.2.19: Gitterparameter a von β -SiC bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (1250°C, 1600°C und 1950°C) in Abhängigkeit vom Ca-Dotierungsgrad in Mol-% (links); Das c/a -Verhältnis von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in Abhängigkeit von der Ca-Dotierung (1950°C; 2 h; Vakuum) (rechts).

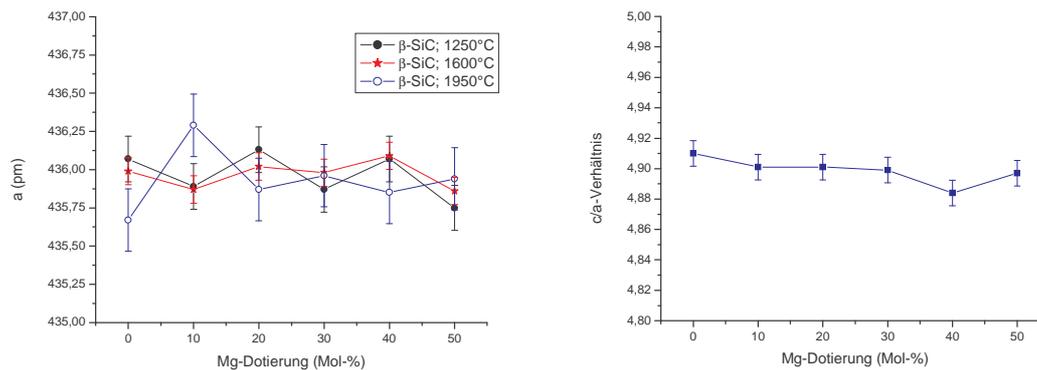


Abbildung 4.1.2.20: Gitterparameter a von β -SiC bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (1250°C, 1600°C und 1950°C) in Abhängigkeit vom Mg-Dotierungsgrad in Mol-% (links); Das c/a -Verhältnis von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung (1950°C; 2 h; Vakuum) (rechts).

Ein Vergleich des c/a -Verhältnisses der Gitterkonstanten vom gebildeten α -SiC (6H-SiC-Modifikation) ($c/a = 4,910$) der Reaktionsprodukte (1950°C, 2 h; Vakuum) aus dem undotierten β -SiC zeigt, dass dieses etwas größer ist als das durch Magnesium-Dotierung (1950°C, 2 h; Vakuum) entstandene c/a -Verhältnis der gebildeten 6H-SiC-Modifikation vom mit Magnesium dotierten β -SiC (Abb. 4.1.2.20; rechts). Im Vergleich mit dem c/a -Verhältnis der 6H-SiC-Modifikation aus der Calcium-Dotierung (1950°C, 2 h; Vakuum) ist es jedoch kleiner (Vergleiche Abbildung 4.1.2.19 (rechts) mit Abbildung 4.1.2.20 (rechts)).

Die Anwesenheit von Calcium in den Calcium dotierten β -SiC-Proben wurde unter dem Elektronenmikroskop durch EDX-Analysen qualitativ bestätigt. Ein Vergleich der Mikrostrukturen bzw. der Teilchenmorphologien des undotierten β -SiC (Abb. 4.1.2.21, a) nach dem Sintern bei 1950°C (2 h; Vakuum) mit einer 30 Mol-% Ca-dotierten β -SiC-Probe (Abb. 4.1.2.21, b) (gleicher Sinterprozess) ermöglichen die REM-Aufnahmen. Rückstreu-Elektronen-Aufnahmen erzeugen einen besseren Kontrast (Abb. 4.1.2.21, c). Je heller die Aufnahmen (Rückstreu-Elektronen) sind desto höher der Ca-Anteil.

Durch die Analyse der energiedispersiven Röntgenstrahlung (Abb. 4.1.2.21, d) sind drei unterschiedliche Bereiche mit unterschiedlicher Verteilung der Elemente Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff zu erkennen. Kohlenstoff sowie Sauerstoff kommen aus Verunreinigungen sowohl der Ausgangsstoffe als auch aus den Dotierungsverbindungen ($\text{CaC}_2\text{-CaO-C}$ -System).

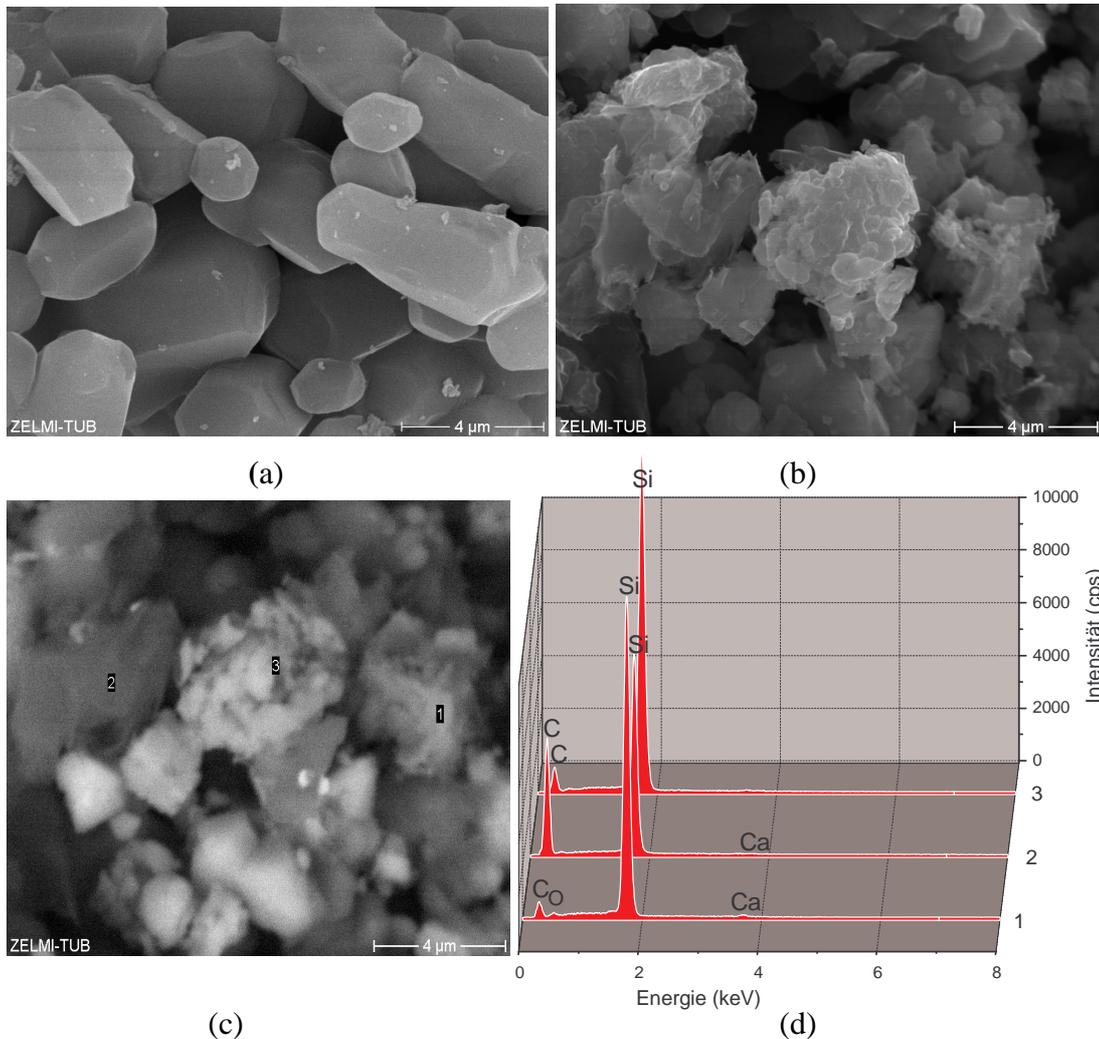


Abbildung 4.1.2.21: (a) REM-Aufnahme der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten undotierten β -SiC-Probe; (b) REM-Aufnahme der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe; (c) RE-REM-Bild der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe (Vergrößerung: 7500-fach); (d) EDX-Analyse der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe.

Um die Hochtemperatur-Stabilität von β -SiC aus einer bei 1500°C (4 h; Vakuum) gesinterten Reishülse-Asche sowie aus einer Bambus-Asche zu untersuchen, wurden diese bei 1950°C (2 h; Vakuum) gesintert und anschließend durch Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Die Abbildungen 4.1.2.22 und 4.1.2.23 zeigen die entsprechenden Pulver-Röntgendiffraktogramme.

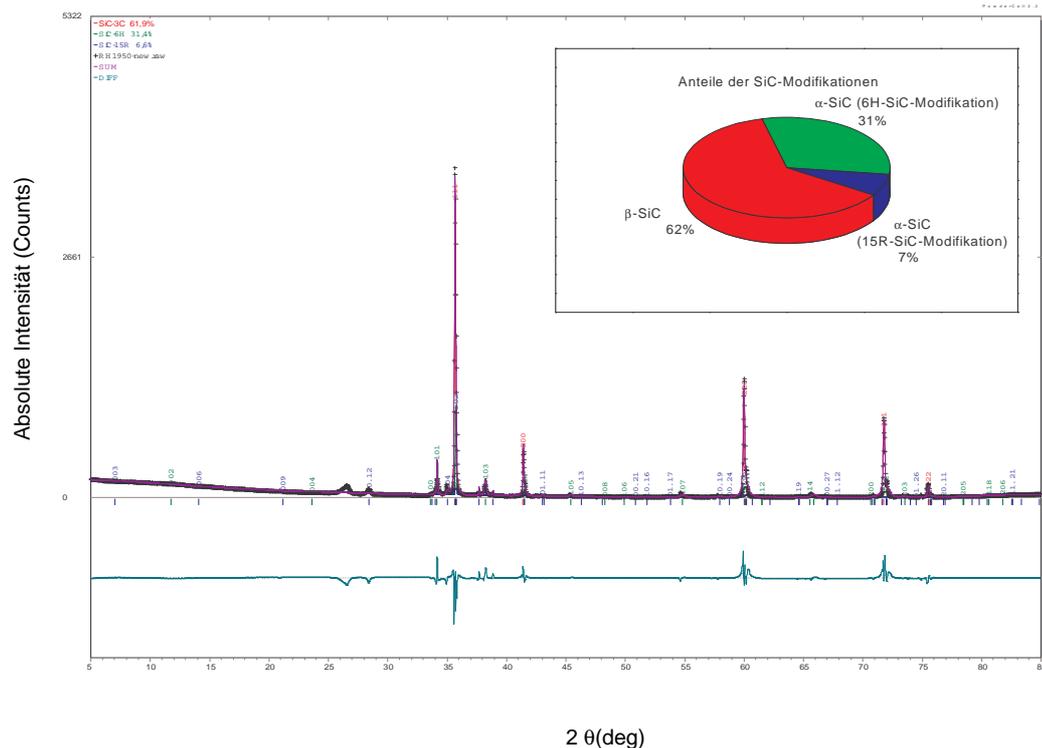


Abbildung 4.1.2.22: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm der in Vakuum gesinterten β -SiC-Probe aus Reishülse-Asche (1950°C, 2 h). Im kleinen Fenster sind die Anteile der einzelnen SiC-Modifikationen wiedergegeben.

Das Sinterprodukt (1950°C, 2 h) aus Reishülse-Asche besteht aus β -SiC (3C-SiC-Modifikation) (62 Masse-%), α -SiC (6H-SiC-Modifikation) (31 Masse-%) und α -SiC (15R-SiC-Modifikation) (7 Masse-%) [115]. Der Gitterparameter des β -SiC in der bei 1950°C gesinterten Probe ($a = 435,86(6)$ pm) ist etwas kleiner als der Gitterparameter des β -SiC in der bei 1500°C gesinterten Probe und entspricht mit einem Wert von $a = 436,23(8)$ pm nahe zu dem Wert aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1129; $a = 435,89$ pm) (Abb. 4.1.2.26). Im Vergleich mit den Gitterparametern von α -SiC (6H-SiC-

Modifikation) aus der PDF-Datenbank (Nr. 29-1131; $a = 307,3$ pm und $c = 1508$ pm) unterscheiden sich die Gitterparameter von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in dem bei 1950°C gesinterten Produkt ($a = 307,58(8)$ pm; $c = 1506,0(2)$ pm). Die Gitterparameter von α -SiC (15R-SiC-Modifikation) im bei 1950°C gesinterten Produkt unterscheiden sich mit $a = 307,17(2)$ pm und $c = 3768,0(1)$ pm im Vergleich mit denen aus der PDF-Datenbank (Nr. 39-1196) etwas kleiner als für die entsprechende 15R-SiC-Modifikation.

Unter den sogenannten Reaktionsbedingungen erfolgte eine Umwandlung von β -SiC (3C-SiC-Modifikation) \rightarrow α -SiC (6H-SiC-Modifikation) sowie β -SiC (3C-SiC-Modifikation) \rightarrow α -SiC (15R-SiC-Modifikation). Im Vergleich mit kommerziellem β -SiC, in dem nur 0,6 Masse-% zur 6H-SiC-Modifikation des α -SiC umgewandelt werden, entstehen unter den gleichen Reaktionsbedingungen (1950°C ; 2 h; Vakuum) aus dem β -SiC-Anteil der carbonisierten Reishülsen 31 Masse-% α -SiC (6H-SiC-Modifikation) (Vergleiche Abbildung 4.2.26 mit Abbildung 4.1.2.14 bzw. Abbildung 4.1.2.17). Möglicherweise sind hierfür natürliche Verunreinigungen z. B. Fe, Al, Co, Ca, Mg usw. verantwortlich. Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (RFA) deuten darauf hin.

Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen am β -SiC aus Bambus-Asche (1950°C ; 2 h; Vakuum) zeigen, dass die β -SiC (3C-SiC-Modifikation) stabil bleibt und keine Phasenumwandlung stattfindet. Detektiert wurde Kohlenstoff (hexagonal; 2H-C) als Verunreinigung (Abb. 4.1.2.23). Der Kohlenstoff stabilisiert das β -SiC, so dass kein Modifikationswechsel hin zum α -SiC (6H-SiC-Modifikation) stattfindet. Zukünftig sollte es möglich sein, das β -SiC-Reaktionsprodukt aus Bambus-Asche als ein SiC/C-Komposit weiterzuverarbeiten.

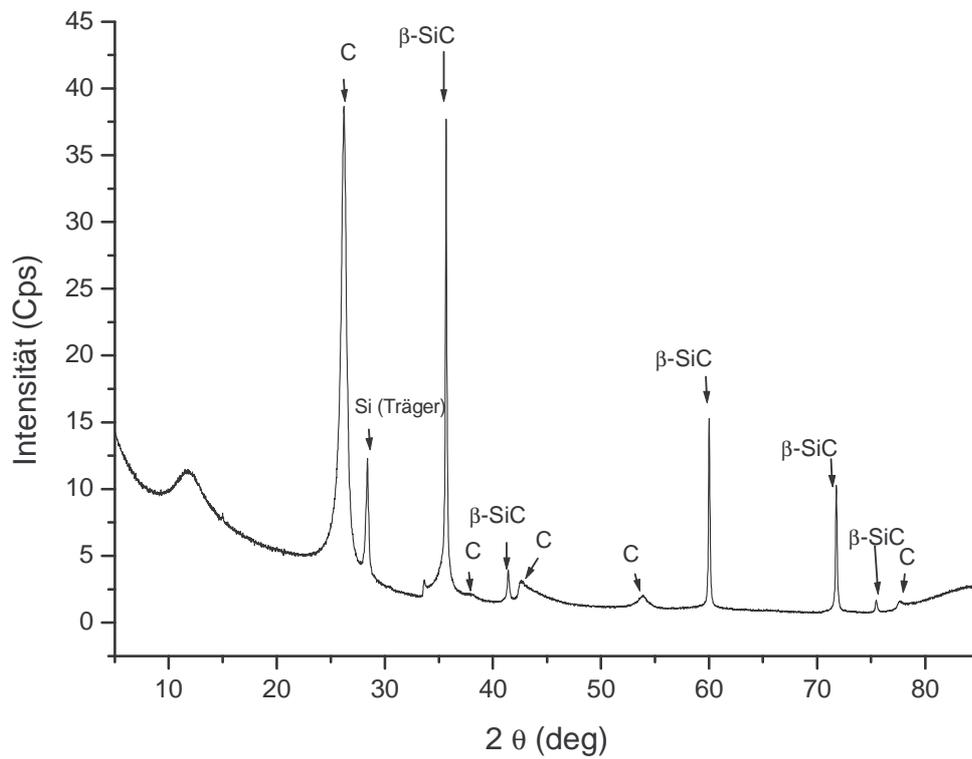


Abbildung 4.1.2.23: Beugungsdiagramm der im Vakuum unter Sinterbedingungen (1950°C ; 2 h) aus Bambus-Asche dargestellten β -SiC-Probe.

4.2 Untersuchungen im System M-Si-C (M = Übergangsmetalle)

4.2.1 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse im System Co-Si-C

4.2.1.1 Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethoden

Als Edukte für die Festkörperreaktion dienten feine Pulver von Cobalt (Merck), Silicium (Riedel de Haën) und Graphit (Fluka, 99,9 Masse-%) bzw. β -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%) und α -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%). Die entsprechenden Gemenge aus den Ausgangsstoffen wurden in einer Glovebox in reiner Argon-Atmosphäre homogenisiert und anschließend zu Tabletten verpresst. Die Tabletten wurden dann in einer Hochtemperatur-Vakuumsinteranlage FSW 100/150-2200 LA/PS (Firma FCT-Anlagebau, Sonneberg) bei verschiedenen Sintertemperaturen 1200-1800°C und einer Sinterzeit von 4 h jeweils mit einer Heizrate von 20°C/min unter Vakuum (10^{-3} mbar) gesintert.

Tabelle 4.2.1.1: Probenansätze und Reaktionsbedingungen im System Co-Si-C.

Probe	Probenansätze					Sinterbedingungen	
	Co	Si	C	α -SiC	β -SiC	T(°C); t (h); Atm.	Sonstige
Co-Si	1	1	-	-	-	1200-1600°C; 4 h; Vakuum	LBO
Co-Si-C	1	1	1	-	-	1200-1800°C; 4 h; Vakuum	LBO; „in situ“
Co-(α -SiC)	1	-	-	1	-	1200-1800°C; 4 h; Vakuum	„in situ“
Co-(β -SiC)	1	-	-	-	1	1200-1800°C; 4 h; Vakuum	„in situ“

T: Sintertemperatur (°C); t: Sinterzeit (h); Atm.: Sinteratmosphäre;
 LBO: Lichtbogen-Ofen; „in situ“: direkte und simultane Heizung (50-1000°C) und Röntgenbeugungsmessungen im Stadi P STOE Diffraktometer.

4.2.1.2 Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Ergebnisse der Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen der Reaktionsprodukte (1200-1600°C; 4 h; Vakuum) aus elementarem Cobalt und Silicium (Mol-Verhältnis 1:1) zeigen, dass durch diesen Darstellungsweg ein einphasiges Cobaltmonosilicid (ϵ -CoSi im FeSi-Typ) hergestellt wurde. Bei Temperaturen von 1400°C und 1600°C bleibt das ϵ -CoSi im FeSi-Typ stabil (Abb. 4.2.1.1).

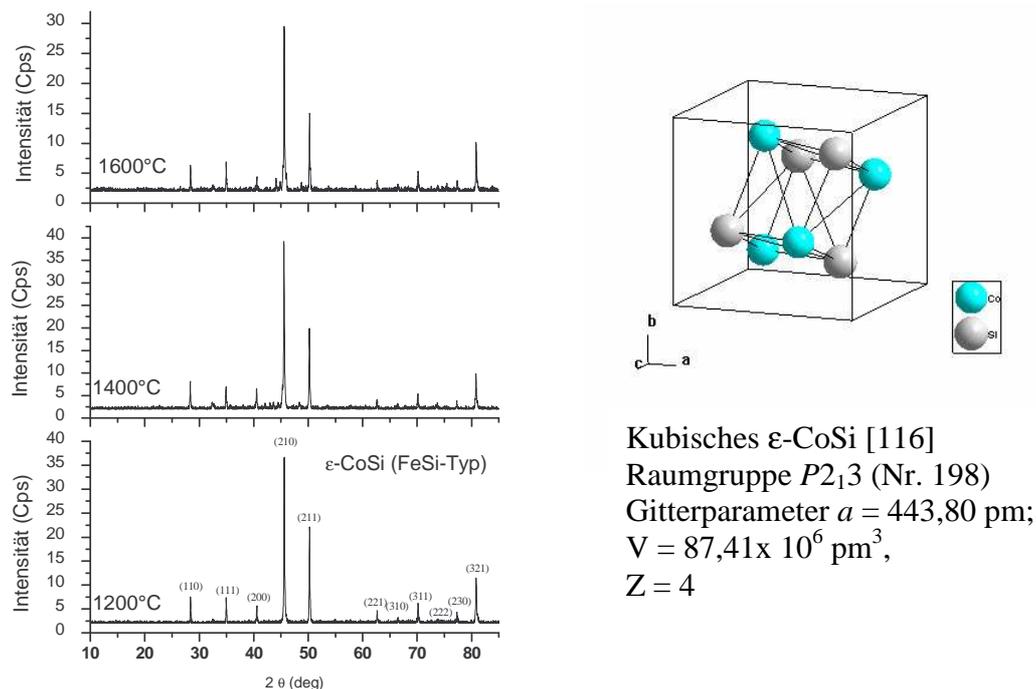


Abbildung 4.2.1.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte im System Co-Si bei Temperaturen von 1200°C, 1400°C und 1600°C (links); Die kubische Kristallstruktur des ϵ -CoSi [116] (rechts).

Die XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (1200°C; 4 h; Vakuum) aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff (Mol-Verhältnis 1:1:1) sowie aus Cobalt und α -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) und aus Cobalt und β -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) zeigen, dass Reflexe der Verbindungen ϵ -CoSi (PDF-Datenbank-Nr. 8-0362), Co_2Si (PDF-Datenbank-Nr. 4-0847) und Kohlenstoff auftreten (Abb.4.2.1.2).

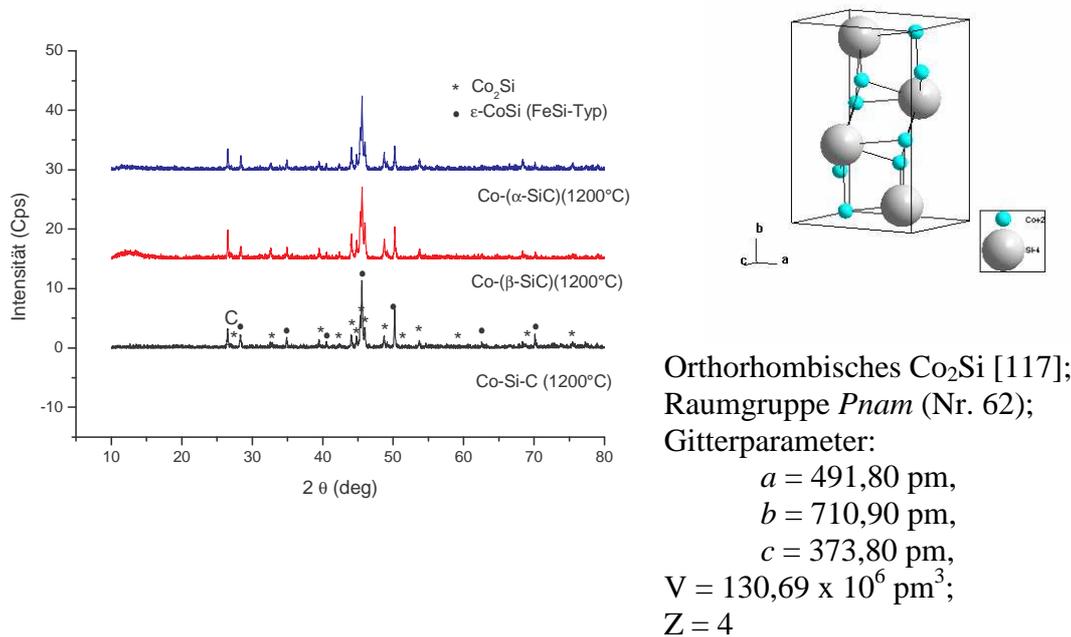


Abbildung 4.2.1.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (1200°C ; 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1) (unteres Diagramm) sowie aus Co und $\beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 1:1) (mittleres Diagramm) und aus Co und $\alpha\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 1:1) (oberes Diagramm)(links); Die orthorhombische Kristallstruktur des Co_2Si (PDF-Datenbank-Nr. 4-0847) (rechts) [117].

XRD-Untersuchungen nach vier Stunden erhaltenen Reaktionsprodukte (jeweils bei 1400°C , 1600°C und 1800°C im Vakuum) aus Cobalt mit Silicium und Kohlenstoff (Mol-Verhältnis 1:1:1) sowie mit $\beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 1:1) und mit $\alpha\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 1:1) führen in Abhängigkeit von der Temperatur zur Bildung von Cobaltsiliciden und $\beta\text{-SiC}$. Erfolgt die Umsetzung bei 1800°C bzw. 1600°C im Hochtemperaturofen (Reaktionszeit: 4 h; Vakuum) entsteht ein Produkt aus $\varepsilon\text{-CoSi}$, Co_2Si und $\beta\text{-SiC}$.

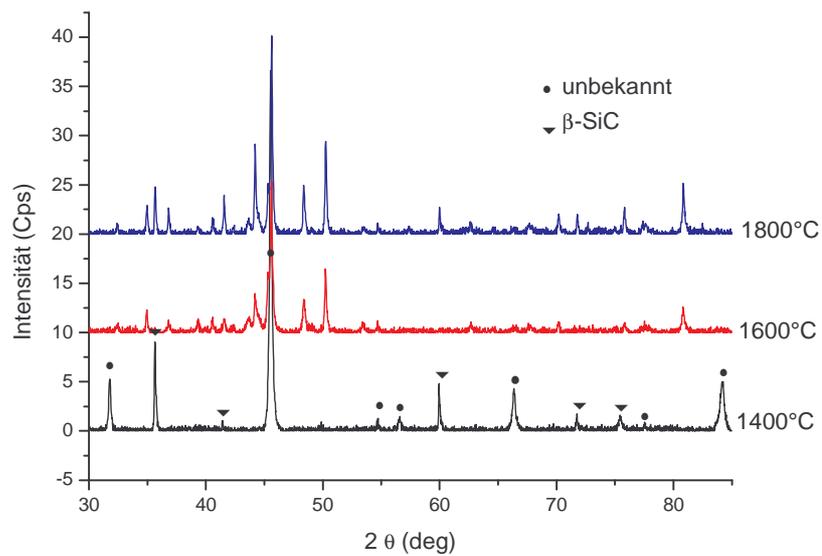


Abbildung 4.2.1.3: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C.

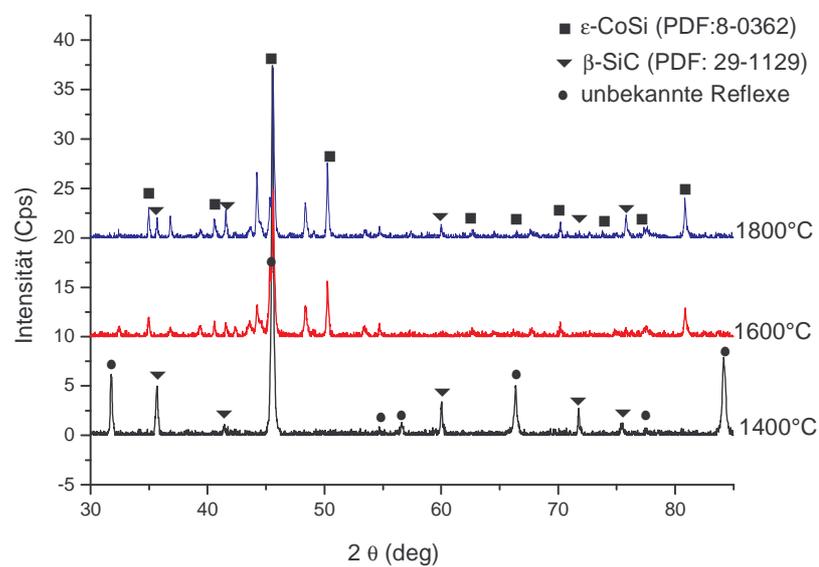


Abbildung 4.2.1.4: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt und α -SiC nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C im Vakuum.

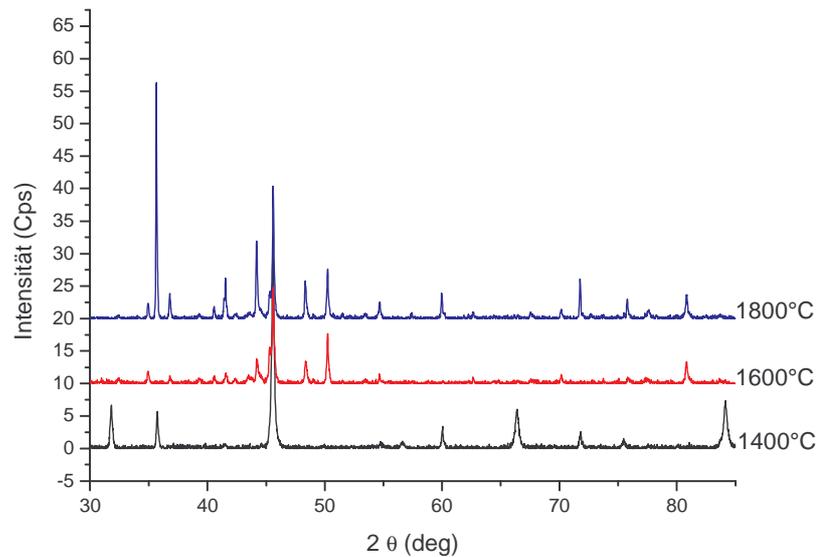


Abbildung 4.2.1.5: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt und β -SiC nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C.

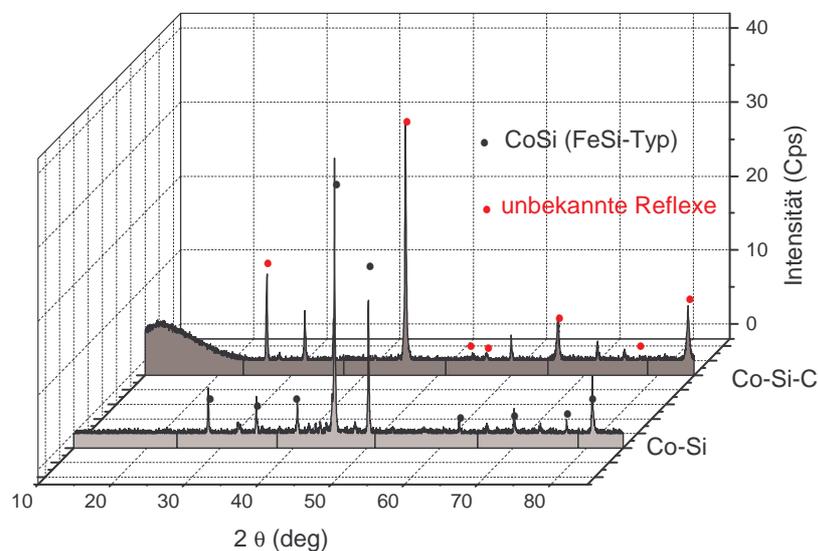


Abbildung 4.2.1.6: XRD-Diagramme des Co-Si-Reaktionsproduktes und des Co-Si-C-Reaktionsproduktes nach identischen Reaktionsbedingungen (1400°C; 4 h; Vakuum).

Interessant ist das Reaktionsprodukt nach Sintern bei 1400°C; neben den bekannten Reflexen von β -SiC und Kohlenstoff wurden unbekannte Beugungsreflexe im Reaktionsprodukt beobachtet. Im Vergleich mit dem Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm der Probe im binären System Co-Si unter gleichen Sinterbedingungen, wo als Produkt ϵ -CoSi (FeSi-Typ) auftritt, zeigt das Beugungsdiagramm im System Co-Si-C ein anderes Reflexmuster.

Wird die Reaktion (unter sonst gleichen Bedingungen) jedoch bei 1400°C geführt, treten im Röntgenpulverbeugungsdiagramm neben β -SiC-Reflexen zusätzliche unbekannte Reflexe auf (Abb. 4.2.1.6). Die unbekanntenen Reflexe der an Luft stabilen Probe lassen sich indizieren und als eine neue bislang nur von *von Känel et al.* [118] bei Sputterexperimenten als dünne Schicht beschriebene kubische Cobaltsilicid-Modifikation CoSi im CsCl-Typ mit einer Gitterkonstanten von $a = 281,62(2)$ pm beschreiben (Abb.4.2.1.8). Die Isotypie zum CsCl konnte mit einer Rietveld-Verfeinerung (Programm: GSAS) bestätigt werden. Als Verunreinigungen wurden β -SiC und Graphit mitverfeinert (Abb. 4.2.1.7).

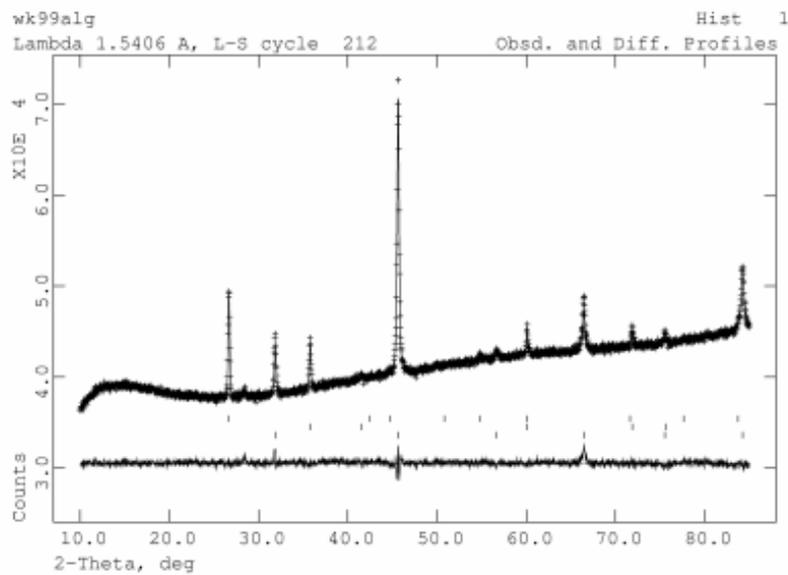
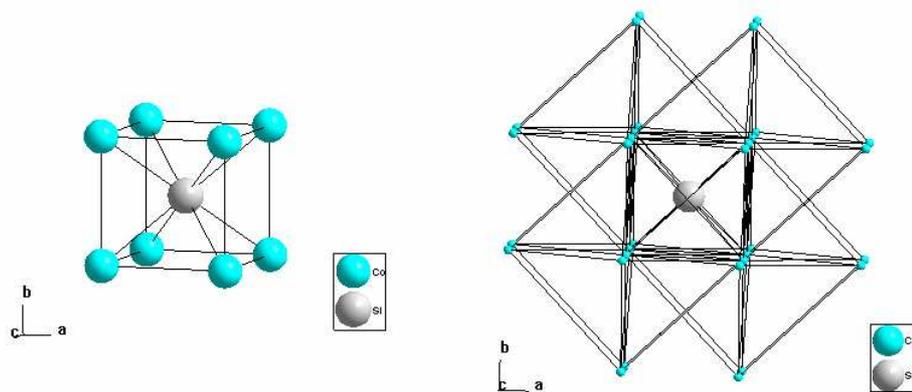


Abbildung 4.2.1.7: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von CoSi (CsCl-Typ). Das gemessene Diffraktogramm besteht aus Kreuzen; das berechnete Diffraktogramm sowie die Differenzkurve sind durch eine durchgehende Linie dargestellt. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an (untere Zeile: CoSi (CsCl-Typ), mittlere Zeile: 3C-SiC, obere Zeile: Graphit).

Ein Vergleich des XRD-Diagrammes des Co-Si-Reaktionsproduktes mit demjenigen des Co-Si-C-Reaktionsproduktes (gleiche Sinterbedingungen: 1400°C; 4 h; Vakuum) (Abb.4.2.1.6) zeigt, dass nur bei der Anwesenheit von Kohlenstoff und der damit verbundenen Bildung von β -SiC das Cobaltmonosilicid (CoSi) im CsCl-Typ gebildet wird [119, 120].



CoSi im CsCl-Typ;
 Raum-Gruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221);
 Gitterparameter $a = 281,62(2)$ pm;
 $V = 22,337(7) \times 10^6$ pm³

Abbildung 4.2.1.8: Kristallstruktur vom CoSi(CsCl-Typ) (links); Polyeder-Darstellung (rechts).

4.2.1.3 Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung

XRD-Untersuchungen (Flächenpräparat, Siemens D5000, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) lieferten zur Kristallstruktur-Bestimmung der bis dahin unbekanntes CoSi-Modifikation nur Reflexe mit mittelmäßiger Intensität. Um die Ergebnisse der Strukturbestimmung zu überprüfen, wurde die Probe aus Co-Si-C (1400°C; 4 h; Vakuum) im Hasylab am DESY-Hamburg zusätzlich mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 70,9942$ pm) untersucht. Die Proben wurden in 0,3 Millimeter Quarzkapillaren ohne Verdünnung vermessen. Monochromatische Photonen wurden vom weißen Lichtstrahl mit Hilfe eines gebogenen Magneten durch einen Ge(111) Doppelkristallmonochromator ausgewählt. Volle Muster wurden im 2θ -Bereich $10^\circ - 90^\circ$ mit einer Schrittbreite von $0,004^\circ$ auf einem Bildplatten-Detektor registriert. Die Datenanalyse erfolgte mit dem Rietveld-Programm „Fullprof“. Das Ergebnis der Röntgenbeugung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung (Programm: Fullprof) ist in Abbildung 5.2.9 wiedergegeben. Die Kristallstruktur für das Cobaltmonosilicid im CsCl-Typ mit dem Gitterparameter $a = 281,334(2)$ pm konnte bestätigt werden und stimmt mit den Ergebnissen aus den

Flächenpräparatmessungen (Siemens D5000, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) und der anschließenden Rietveld-Verfeinerung mit Programm GSAS gut überein.

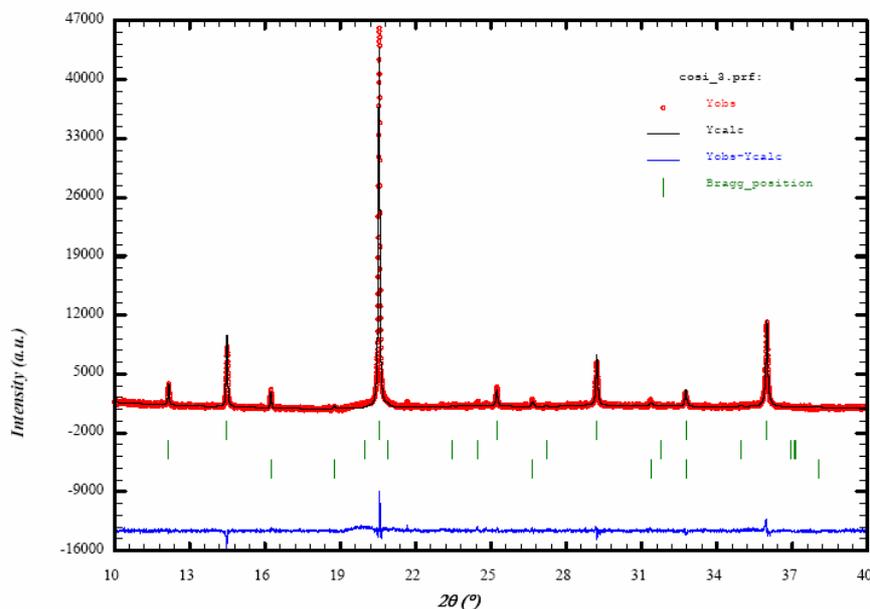
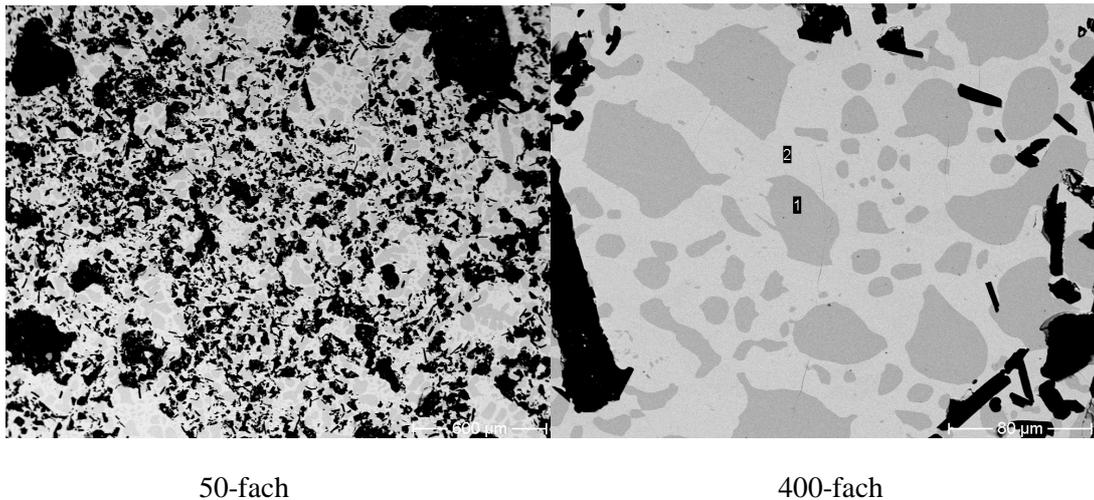


Abbildung 4.2.1.9: Rietveld-Verfeinerung einer XRD-Synchrotronmessung ($\lambda = 70,9942$ pm, Hasylab am DESY-Hamburg) des Reaktionsproduktes aus Co-Si-C (1400°C ; 4 h; Vakuum). Messwerte: rote Ringe; berechnetes Diagramm: schwarze Linie; Differenzkurve: blaue Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an (obere Zeile: CoSi (CsCl-Typ), mittlere Zeile: Graphit, untere Zeile: β -SiC).

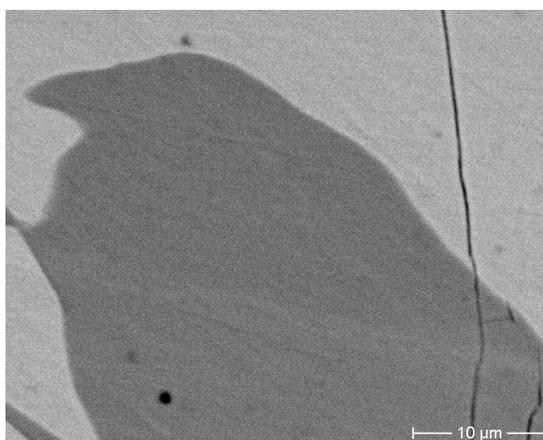
4.2.2.4 Elektronenmikroskopie (REM und EDX)

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Reaktionsprodukte in Kunstharz gegossen, mit Diamantpaste poliert und mit Graphit bedampft. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes vom Typ S-2700, Fa. Hitachi, Japan wurden die Proben anschließend untersucht. Dabei wurden Rückstreuaufnahmen aufgenommen und eine EDX-Analyse durchgeführt.



50-fach

400-fach



3000-fach

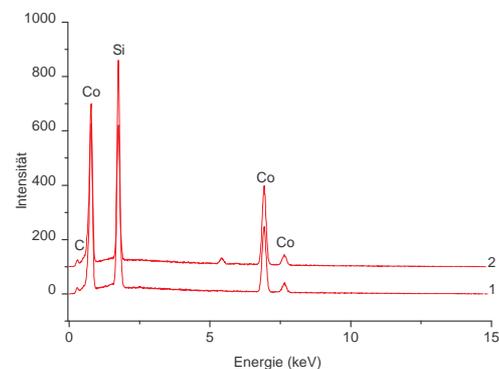


Abbildung 4.2.1.10: REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50-, 400- und 3000-fach) einer gesinterten Probe aus aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff (1400°C; 4 h; Vakuum); Ergebnisse der EDX-Untersuchungen der Bereiche 1 und 2 (unten rechts).

Aus der EDX-Analyse der beiden in Abbildung 4.2.1.10 markierten Bereiche ergibt sich, dass der helle Bereich (Bereich 2) überwiegend aus β -SiC und etwas Cobalt sowie etwas Kohlenstoff zusammengesetzt ist. Der dunkle Bereich (Bereich 1) hingegen zeigt ein Si/Co-Atom-Verhältnis von 1:1, welches der Zusammensetzung CoSi entspricht (Tabelle 4.2.1.2). Die Ergebnisse aus der Elektronenmikroskopie stimmen mit den Ergebnissen aus der Röntgen-Pulverbeugung gut überein.

Tabelle 4.2.1.2: Quantitative Analyse des „dunklen Bereichs“ im Reaktionsprodukt aus Co, Si und C (1400°C; 4 h; Vakuum).

„Dunkler Bereich“								
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF
Si	Ka	881,5	2,6436	0,3305	0,2192	31,47	49,07	1,4129
Co	Ka	358,0	1,6848	0,6309	0,6309	68,53	50,93	1,0689
				0,9614	0,8501	100,00	100,00	

4.2.1.5 Thermogravimetrische Untersuchungen

Um die Stabilität des dargestellten Reaktionsproduktes an Luft zu überprüfen, wurde eine thermogravimetrische Messung an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min von Raumtemperatur bis 1150°C durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde die Probe wiederum auf dem Röntgendiffraktometer (Siemens D5000, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) vermessen, um Änderungen der Zusammensetzung bzw. Modifikationen nach der thermischen Belastung sichtbar zu machen.

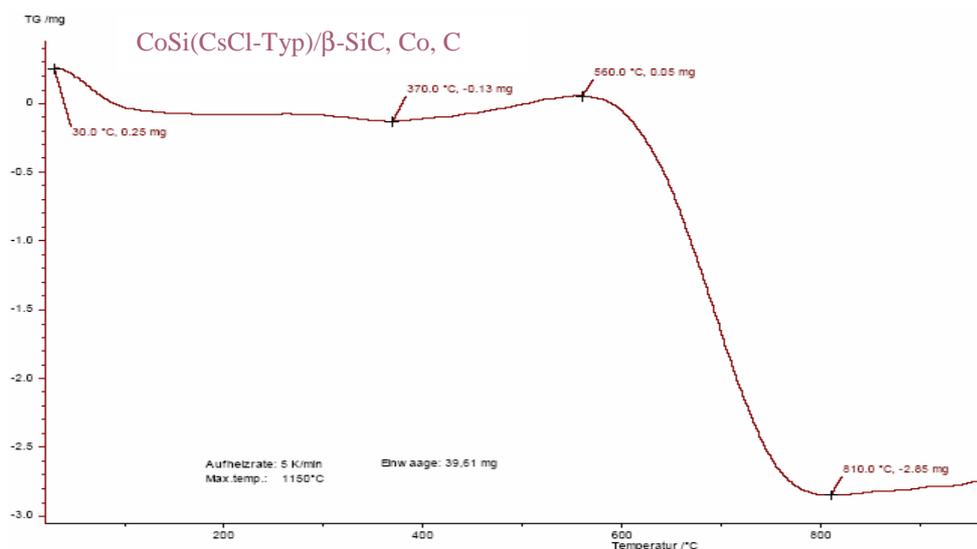


Abbildung 4.2.1.11: TG-Kurve des Reaktionsproduktes aus Co, Si und C (1400°C; 4 h; Vakuum).

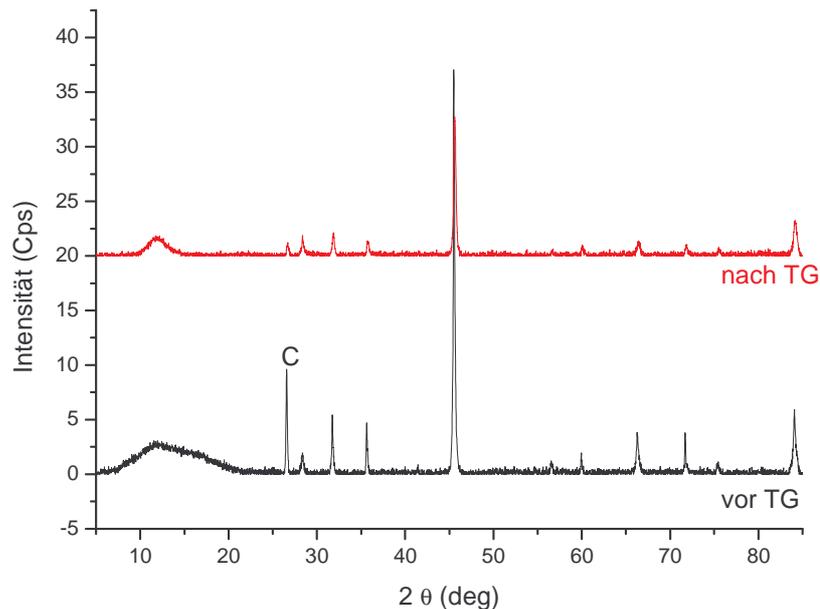


Abbildung 4.2.1.12: XRD-Diagramme des Reaktionsproduktes aus Co, Si, und C (1400°C ; 4 h; Vakuum) vor der TG-Messung (unten) und nach der TG-Messung (oben).

Die TG-Kurve zeigt, dass bei $\sim 560^\circ\text{C}$ der nicht umgesetzte Kohlenstoff aus der β -SiC, Co, C-Matrix vollständig verbrennt. Das entspricht einem Masseverlust an Kohlenstoff von $\sim 3,5\%$. Die Auswertung der Röntgenbeugung nach der TG-Messung (Maximaltemperatur: 1150°C) zeigt, dass die Reflexe für das CoSi(CsCl-Typ) auch nach der thermischen Belastung durch die Thermogravimetrie nicht verschwunden sind (Abb. 4.2.1.12).

4.2.1.6 Bestimmung der Härte nach Vickers

Eine polierte Probe des Reaktionsproduktes aus CoSi(CsCl-Typ)/ β -SiC,C wurde nach DIN einer Härteprüfung nach Vickers unterzogen. Zur Messung der Probehärte wurde zunächst ein Prüfeindruck gewählt, der in seiner geometrischen Fläche um ein Vielfaches größer ist als die zu bestimmende Korngröße des zu prüfenden CoSi-Bereiches in der Probe. Abbildung 4.2.1.13 (links) zeigt den Vickerseindruck mit einer Prüflast von 10 kg bei ~ 90 HV 10.

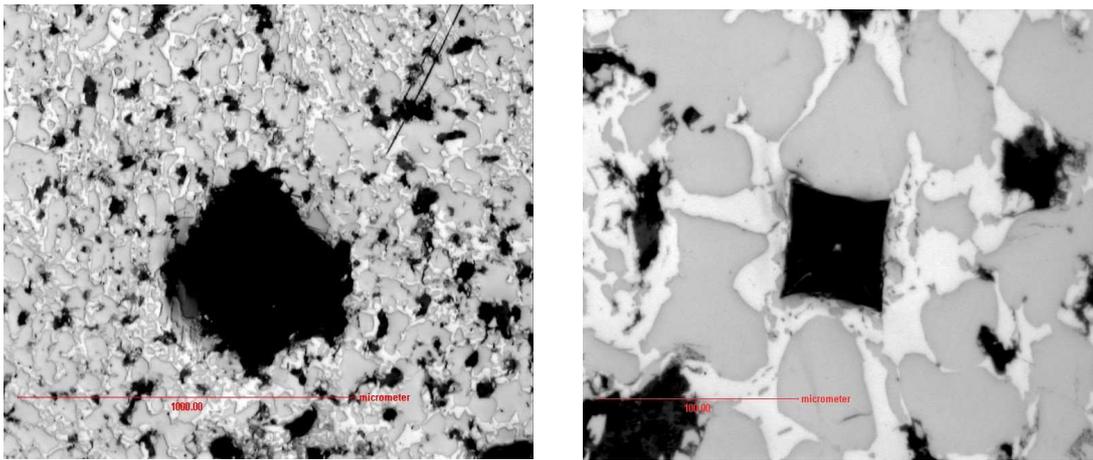


Abbildung 4.2.1.13: Vickersseindruck mit 10 kg am Probenschliff ergab ~ 90 HV 10 (links) und die Kleinlasthärteprüfung lag im oben gezeigten Schliffbereich bei ca. 420 HV 1 (rechts).

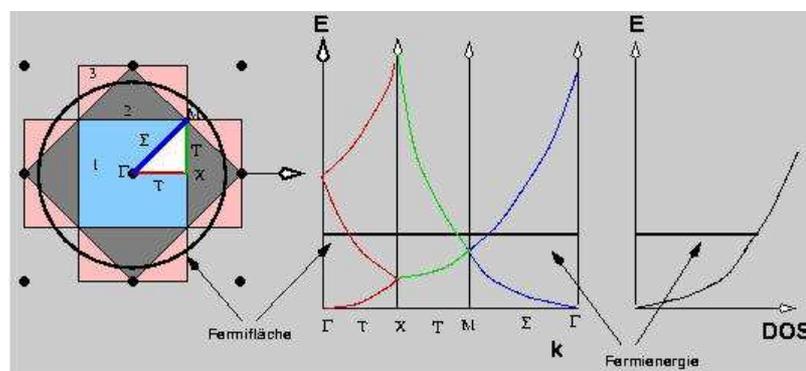
Durch werkstoffbedingte Fehler, d. h. durch die Porösität der Probe (geringe Dichte) wird kein quadratischer Eindruck erhalten, da die Ränder ausbrechen. Die Kantenlänge des Quadrates kann so nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, was ein Berechnen der Härte nach Vickers unmöglich macht. Aus diesem Grund wurde die Schliffprobe mit einer geringeren Prüflast von $F = 9,807$ N (Kleinlastbereich HV 1) belastet (Abb. 4.2.1.13; rechts). Auch hier zeigt sich noch eine leichte Verformung der Quadratfläche, die aber dennoch die Bestimmung der Härte nach Vickers erlaubt. Es ergibt sich ein Wert von 420 HV 1 (Abb. 4.2.1.13; rechts).

4.2.1.7 Zustandsdichte- und Bandstruktur-Berechnungen

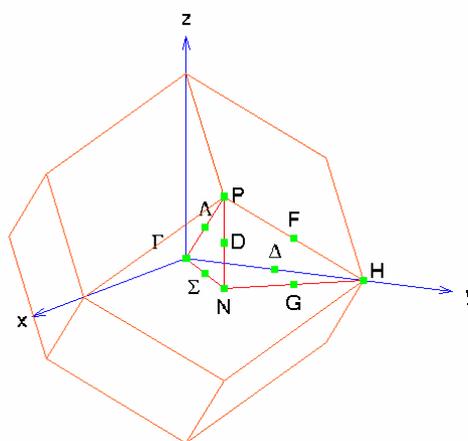
Mit Hilfe der Berechnung von Zustandsdichte und Bandstrukturen können Aussagen zum elektronischen Zustand von Festkörpern getroffen werden. In Analogie zur Theorie der kovalenten Bindung sind Zustandsdichten im Festkörper das Äquivalent zu einfachen MO-Diagrammen und die Bandstrukturen stellen das Äquivalent zur MO-Darstellungen der Elektronenzustände dar. Da die Zahl der Elektronen im Kristall sehr hoch ist, liegen die entsprechenden Zustände sehr dicht beieinander.

Die Auftragung der Energie (E) gegen den Wellenvektor (k) wird Bandstruktur genannt. Im Fall des Modells freier Elektronen im Kasten ist E proportional zu k^2 . Die

Auftragung für die Lage, die der Anzahl der Energieniveaus in einem Intervall dE entspricht, wird Zustandsdichte (DOS: density of states) genannt. Die Auffüllung der Elektronen auf die vorhandenen Zustände unter Beachtung des Pauli-Prinzips liefert den Zustand maximaler Energie, die sogenannte Fermienergie (E_F). Der dazugehörige Bereich im k -Raum heißt Fermifläche (1-dimensional: Fermipunkt). Der Zusammenhang zwischen Brillouin-Zone, Zustandsdichten, Bandstruktur und Fermienergie wird in der folgenden Abbildung 4.2.1.14 (a) sowie am Beispiel der 1. Brillouin-Zone von einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit ausgeblendeten hochsymmetrischem k Punkt skizziert (Abb. 4.2.1.14(b)).



(a)



(b)

Abbildung 4.2.1.14: (a) Zusammenhang zwischen Brillouin-Zone, Zustandsdichte, Bandstruktur und Fermienergie; (b) die 1. Brillouin-Zone von einem kubisch-raumzentrierten Gitter (z. B. CsCl-Typ) mit ausgeblendeten hochsymmetrischem k Punkt.

Die Zustandsdichte sowie die Bandstruktur von CoSi(CsCl-Typ) wurden durch die sogenannte Generalized-Gradient-Approximation-Methode (GGA) berechnet. Die

Berechnungen erfolgten zunächst jeweils gesondert für die einzelnen Orbitale (d. h. für die Orbitale s , p und d) der Gitter durch eine Bindung der miteinander verbundenen Atomen (d. h. Cobalt und Silicium). Dabei wird die jeweils unterschiedliche Spin-Richtung (hier bezeichnet Spin „up“ bzw. Spin „down“) berücksichtigt. Die Ergebnisse der Zustandsdichteberechnungen aus allen Anteilen jedes Orbitals an der Bindung (Abb. 4.2.1.15, Abb. 4.2.1.16, Abb. 4.2.1.17) wurden danach aufsummiert und ergeben die Gesamt-Zustandsdichte des CoSi(CsCl-Typ) (Abb. 4.2.1.18).

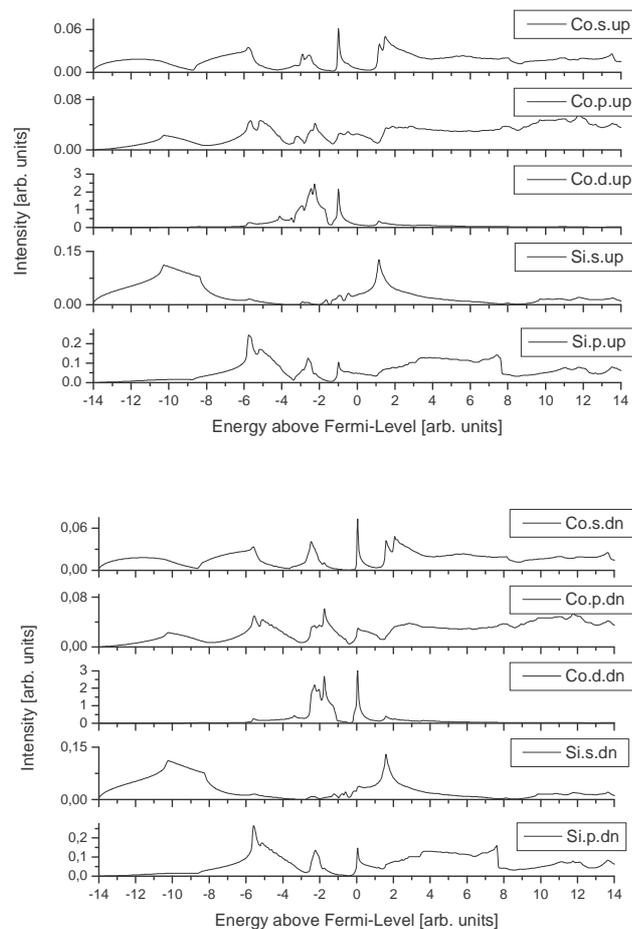


Abbildung 4.2.1.15: Zustandsdichten (DOS) von CoSi (CsCl-Typ) für die jeweiligen Orbitale von Cobalt und Silicium mit Spin „up“ (obere Graphik) bzw. mit Spin „down“ (untere Graphik) durch GGA-Berechnungen.

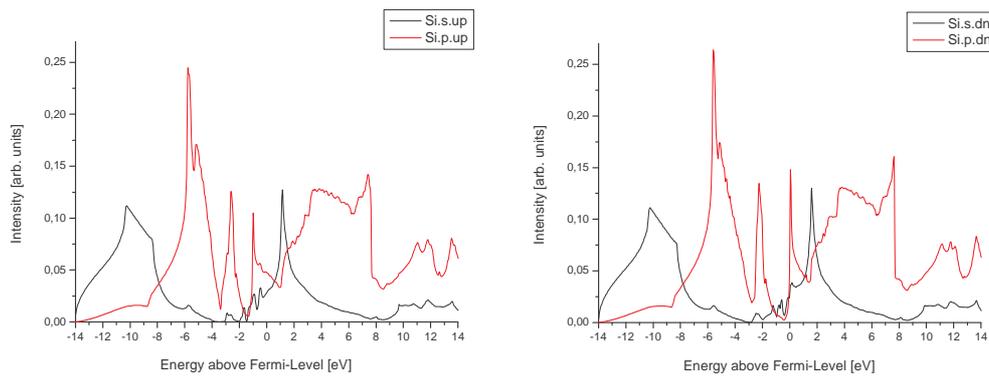


Abbildung 4.2.1.16: Zustandsdichten (DOS) für Silicium im CoSi(CsCl-Typ) unter Berücksichtigung aller Orbitale (s und p) Spin „up“ (links) und Spin „down“ (rechts).

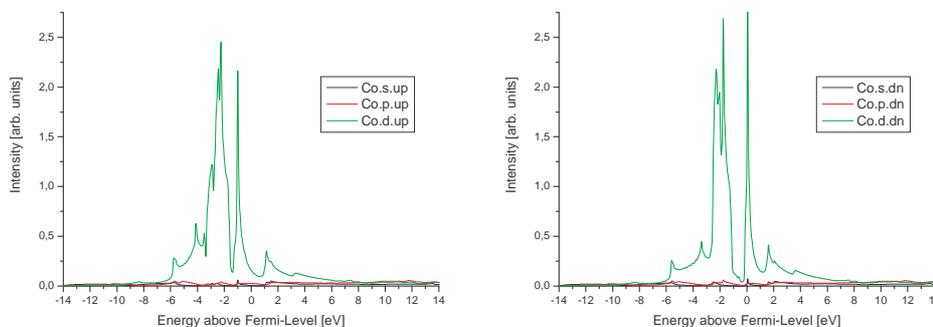


Abbildung 4.2.1.17: Zustandsdichten (DOS) für Cobalt im CoSi(CsCl-Typ) unter Berücksichtigung aller Orbitale (s und p) Spin „up“ (links) und Spin „down“ (rechts).

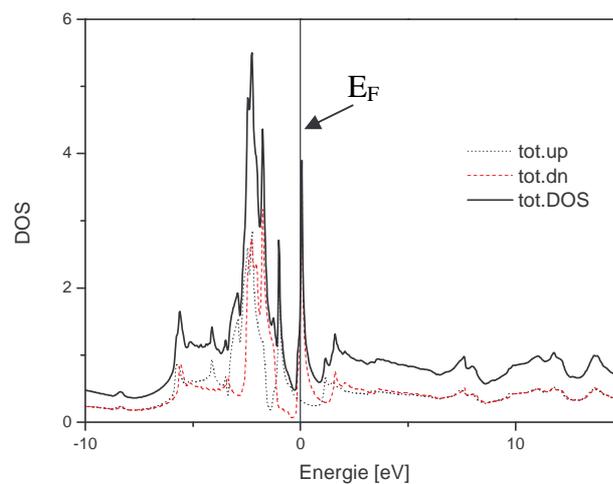


Abbildung 4.2.1.18: Resultierende Zustandsdichte (DOS) von CoSi(CsCl-Typ) aus GGA-Berechnungen.

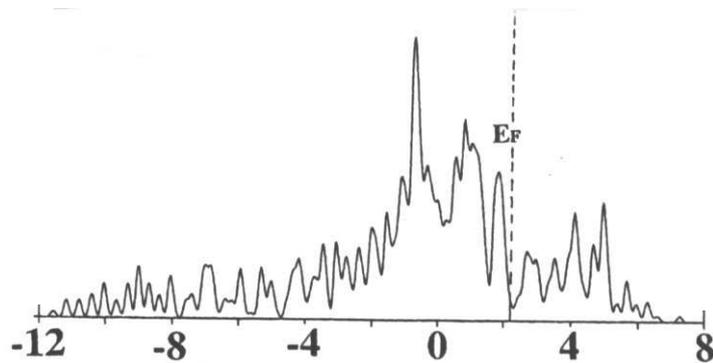


Abbildung 4.2.1.19: Resultierende Zustandsdichte (DOS) von CoSi(FeSi-Typ) (Literatur) [121].

Die Fermienergie der resultierenden Zustandsdichte von CoSi(CsCl-Typ) (Abb. 4.2.1.18) liegt zufällig genau bei 0,0 eV im Vergleich mit der resultierenden Zustandsdichte von CoSi(FeSi-Typ) (Abb. 4.2.1.19) (Fermienergie: $\sim 2,2$ eV) [121]. So haben die beiden CoSi-Modifikationen unterschiedliche elektronische Eigenschaften.

Auch die Berechnungen der Bandstrukturen mit der GGA-Methode erfolgte wiederum jeweils getrennt für die einzelnen Orbitale unter Berücksichtigung des Spins. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen von 4.2.1.21 bis 4.2.1.28 dargestellt. Werden die Bandstruktur-Berechnungen aufsummiert, so ergibt sich die Gesamt-Bandstruktur von CoSi(CsCl-Typ) in Abhängigkeit des Spins (Abb. 5.2.20, links: Spin „up“; rechts: Spin „down“). Es ergibt sich eine Bandlücke von 0,4 eV für die Spin „up“-Berechnung und ein Wert von 1,2 eV für die Spin „down“-Berechnung. Daraus resultiert eine Bandlücke von $\sim 0,8$ eV, die in Größenordnung eines Halbleiters liegt (zum Vergleich: Si = 1,1 eV und Ge = 0,72 eV).

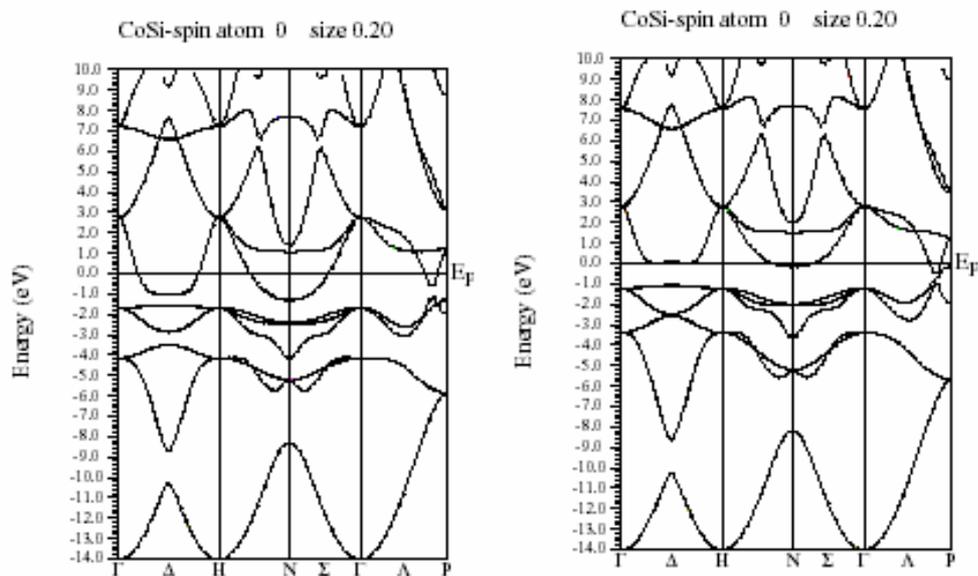


Abbildung 4.2.1.20: Resultierende Bandstrukturen von CoSi(CsCl-Typ) in Spin „up“-berechnet und Spin „down“-berechnet.

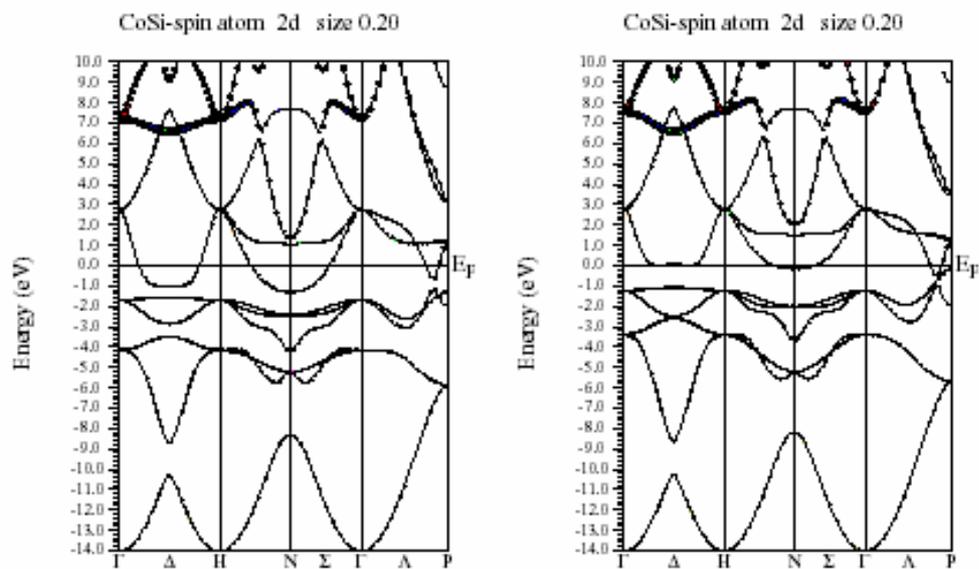


Abbildung 4.2.1.21: Bandstruktur des *d*-Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

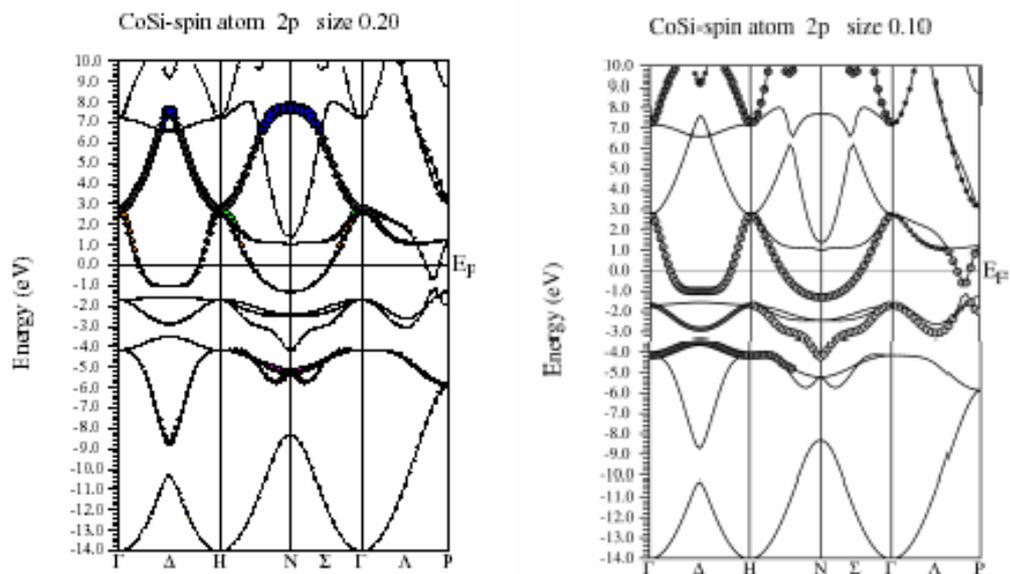


Abbildung 4.2.1.22: Bandstruktur des p -Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

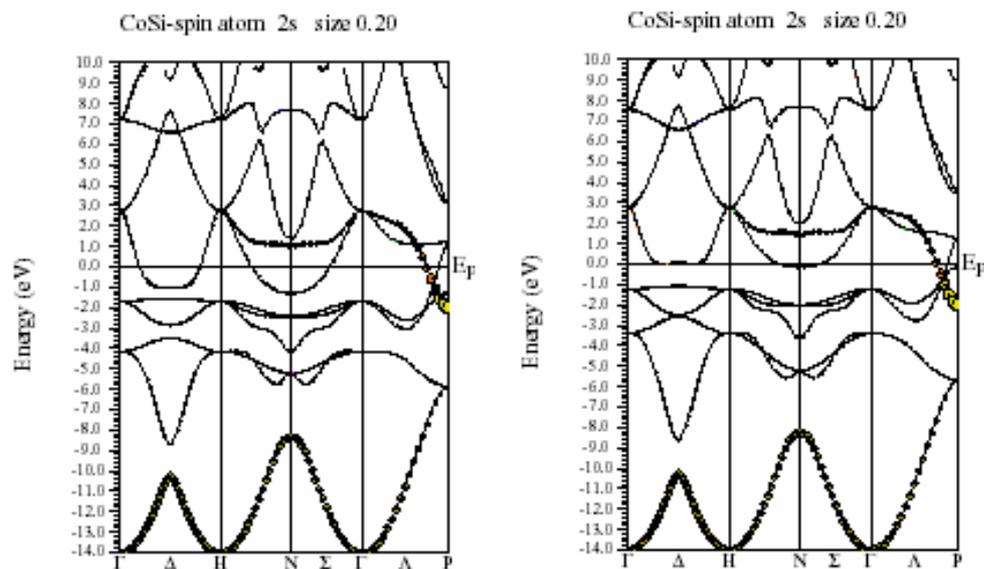


Abbildung 4.2.1.23: Bandstruktur des s -Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

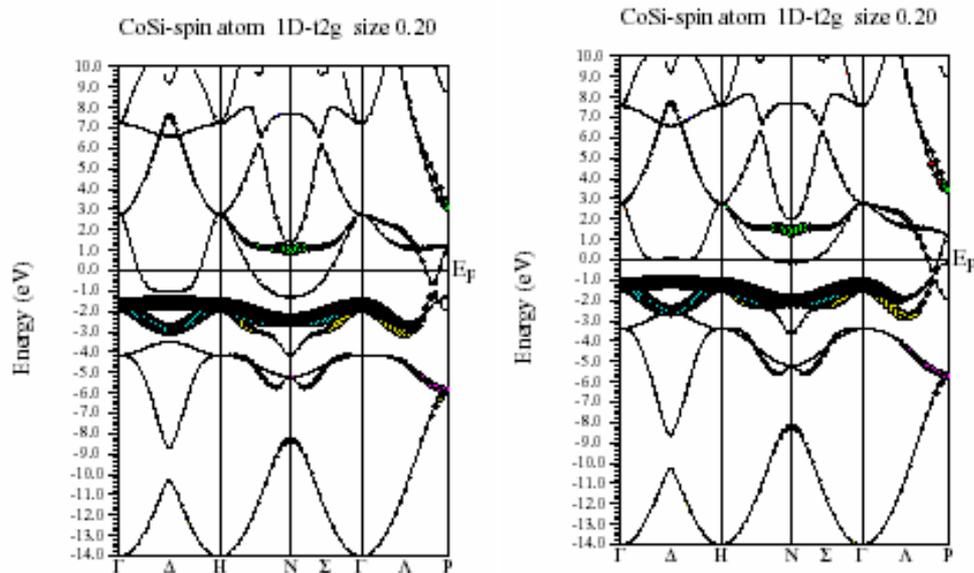


Abbildung 4.2.1.24: Bandstruktur des d - t_{2g} -Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

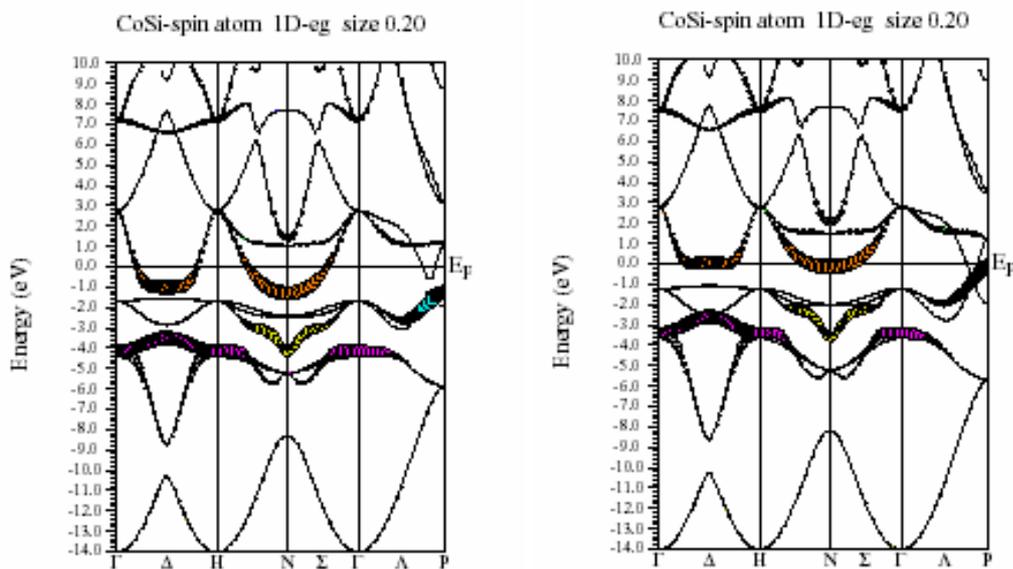


Abbildung 4.2.1.25: Bandstruktur des d - e_g -Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

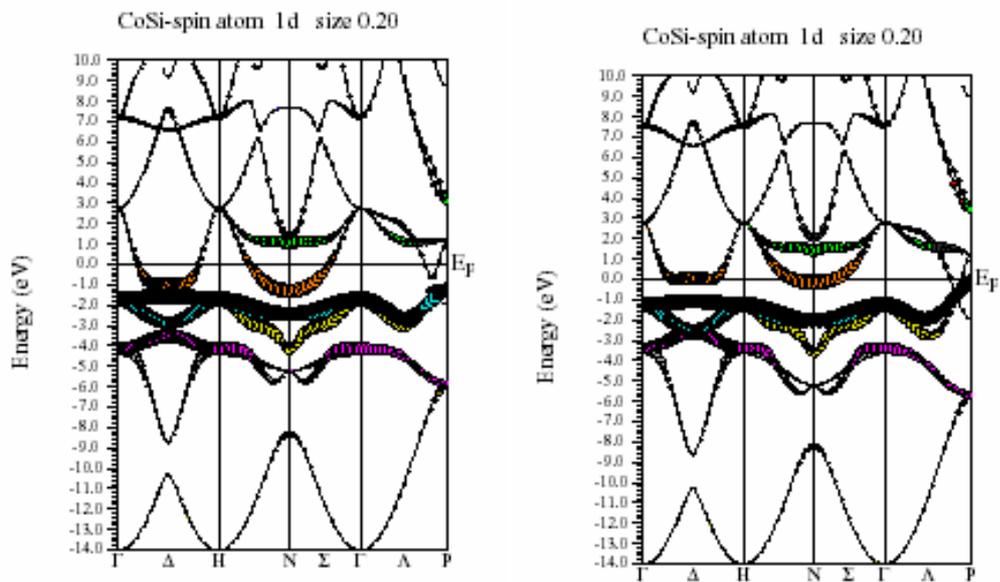


Abbildung 4.2.1.26: Bandstruktur des d -Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

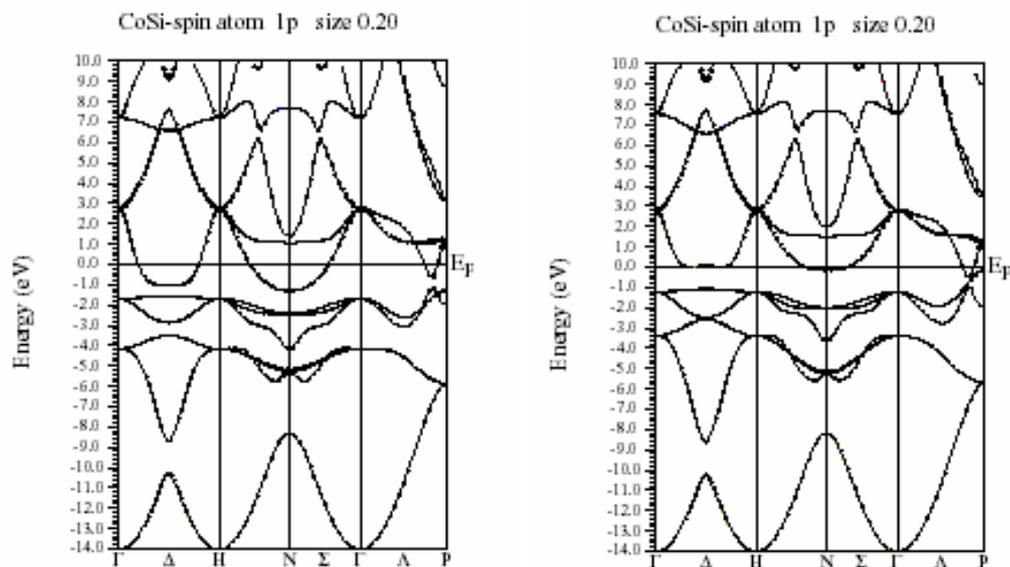


Abbildung 4.2.1.27: Bandstruktur des p -Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

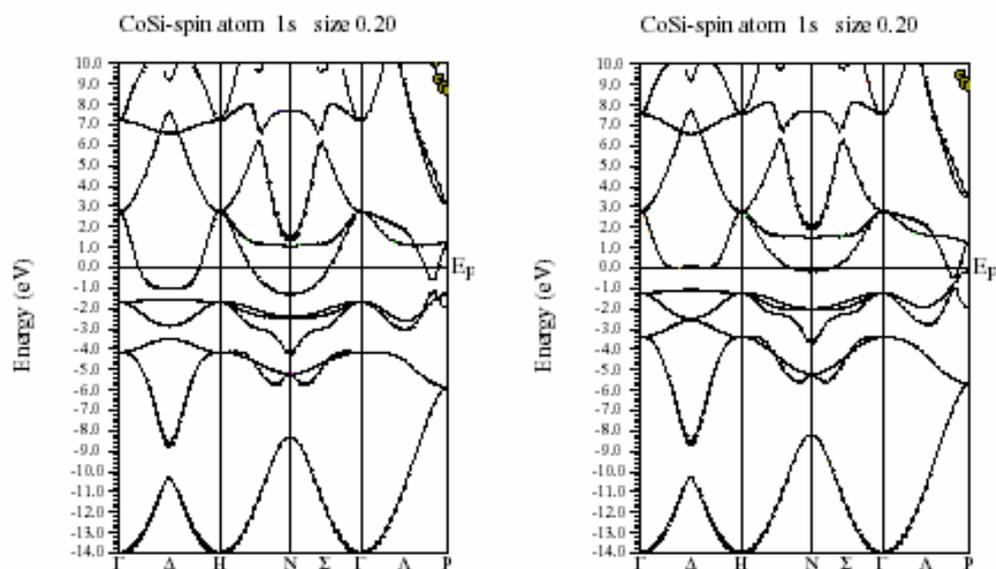


Abbildung 4.2.1.28: Bandstruktur des *s*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).

4.2.1.8 Einfluss der SiC-Matrix auf die Verbindungsbildung im System Co-Si-C

Im System Co-Si-C sind die Reaktionsbedingungen entscheidend für das entstehende Reaktionsprodukt. Die Bildung von Cobaltsiliciden hängt insbesondere von der Reaktionstemperatur ab. Mit steigender Temperatur werden die Cobaltsilicide gebildet (Abb. 4.2.1.28):



Bei der Bildung einer β -SiC-Matrix entsteht zudem bei einer Temperatur von 1400°C CoSi (CsCl-Typ) [129-130].

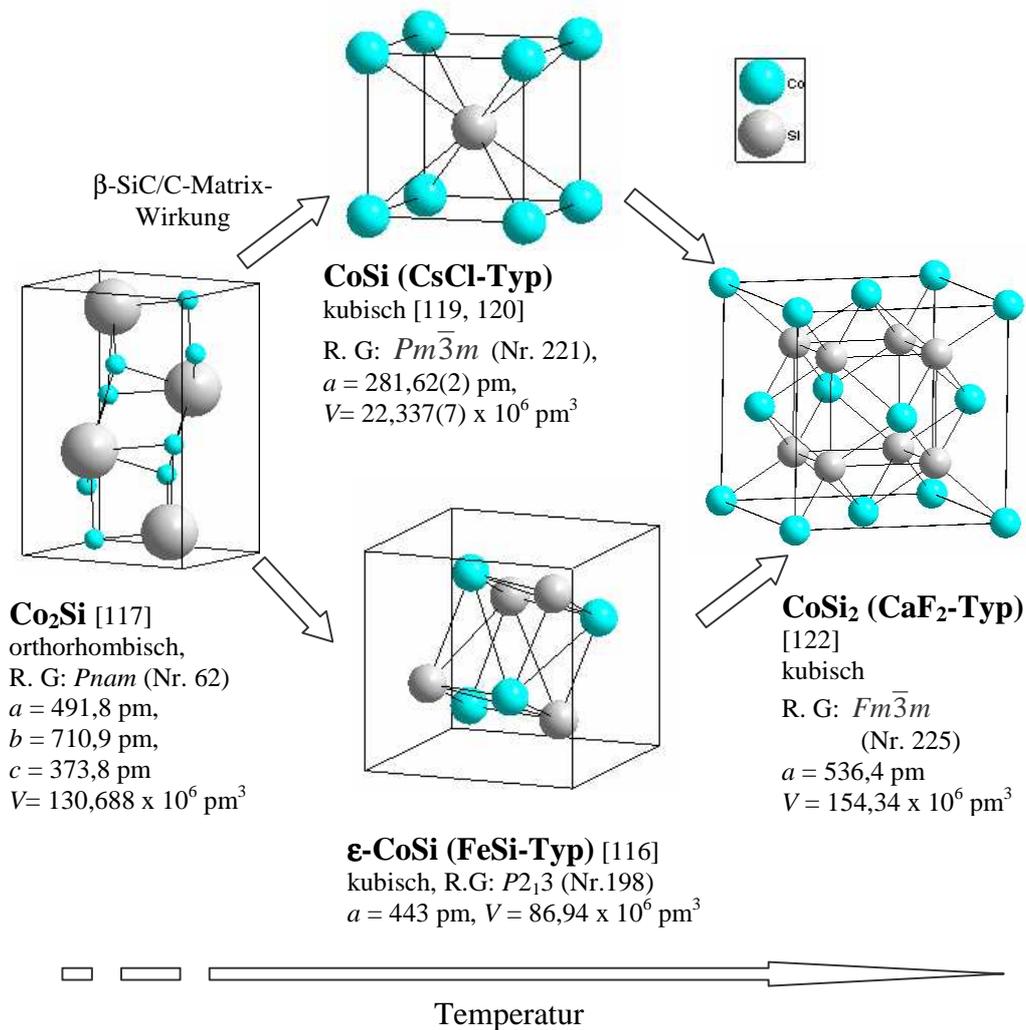


Abbildung 4.2.1.29: Im System Co-Si-C nachgewiesene Cobaltsilicide. Die Pfeile geben beobachtete Umwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur an. CoSi(CsCl-Typ) wird nur in einer β -SiC-Matrix beobachtet.

Um die Stabilisierung des CoSi (CsCl-Typ) durch die β -SiC-Matrix zu erklären, wurde ein gepulvertes Reaktionsprodukt aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff (Mol-Verhältnis 1:1:1) nach dem Sintern bei 1400°C (4 h; Vakuum) in einer Kugelmühle (20 h) zerkleinert, um möglichst das ansonsten vollständig von der SiC-Matrix umgebene CoSi(CsCl-Typ) zumindest teilweise zu befreien. Die fein gepulverte Probe wurde anschließend in Quarzglas-Kapillaren zwischen von 25-1000°C im HT-Diffraktometer (Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Stadi P Typ, Firma Stoe, Darmstadt) aufgeheizt und „in situ“ vermessen. Das Messergebnis ist in Abbildung 4.2.1.30 wiedergegeben.

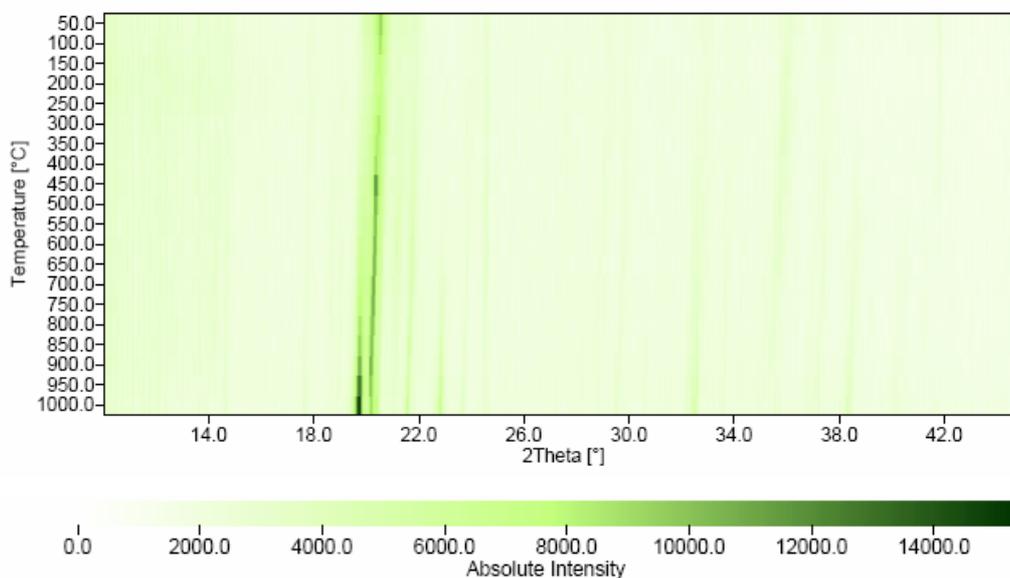


Abbildung 4.2.1.30: „In situ“-Röntgenbeugungsdiagramm (Quarzglas-Kapillare) des auf gemahlene Reaktionsproduktes (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1). Temperaturbereich: 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).

Ein dreidimensionaler Ausschnitt (kleiner Winkelbereich) des Beugungsdiagrammes (Abb. 4.2.1.31) zeigt ab 750°C einsetzende Reaktionen mit einer Aufweitung der Gitterkonstanten des CoSi(CsCl-Typ).

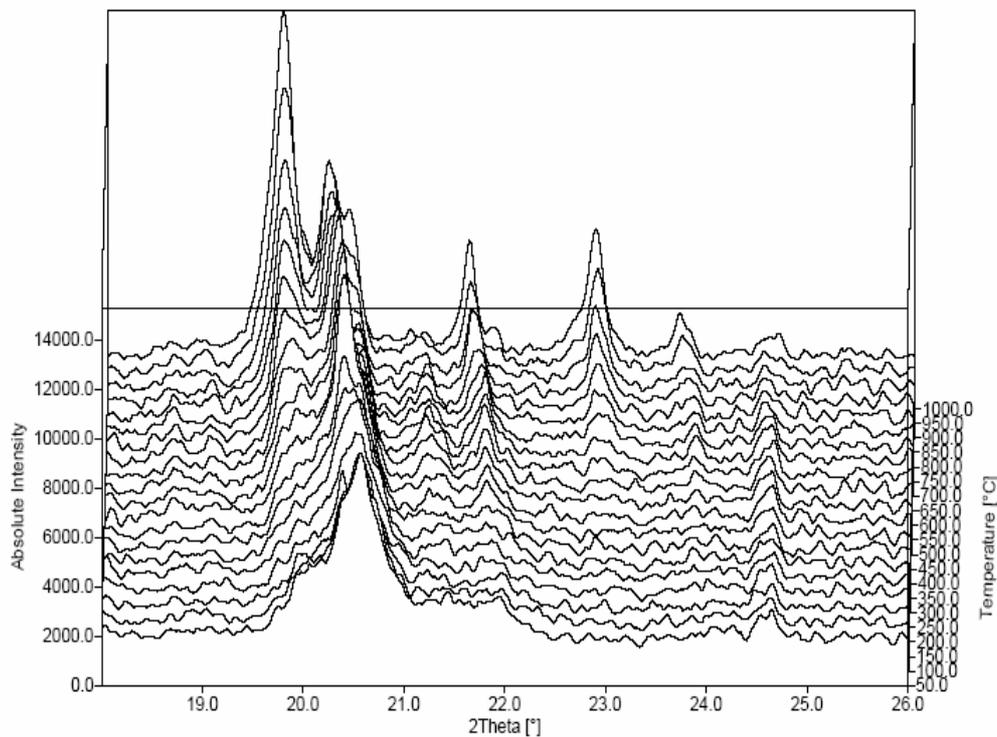


Abbildung 4.2.1.31: Dreidimensionaler Ausschnitt des „in situ“-Röntgenbeugungsdiagrammes (Quarzglas-Kapillare) des auf gemahlene Reaktionsproduktes (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1). Temperaturbereich: 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).

Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte nach Beendigung der „in situ“ Reaktion (25-1000°C; Quarzglas-Kapillare; Argon-Atmosphäre) wurde die Probe nach Beendigung des Temperaturprogrammes bei 1000°C auf 25°C abgekühlt und erneut vermessen. Das Ergebnis der Röntgenbeugung (Abb. 4.2.1.32) zeigt, dass neben β -SiC und Kohlenstoff zusätzlich ϵ -CoSi(FeSi-Typ) und Co_2Si in der Probe auftreten. CoSi(CsCl-Typ) konnte hingegen nicht mehr nachgewiesen werden.

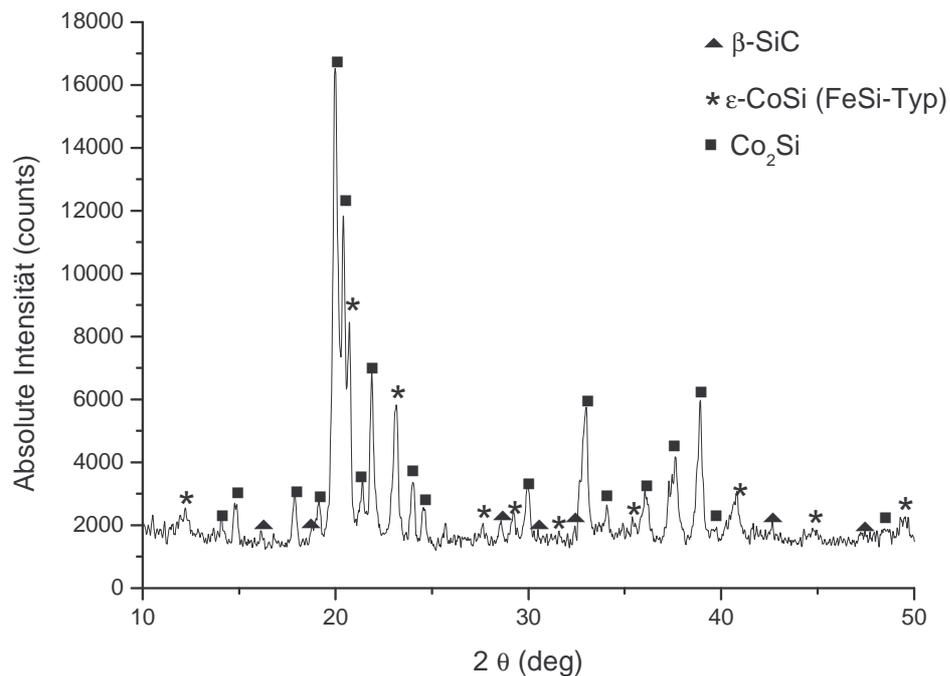


Abbildung 4.2.1.32: Röntgenbeugungsdiagramm (Quarzglas-Kapillare) des auf gemahlene Reaktionsprodukt (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1) nach der Abkühlung auf 25°C des „in situ“ Reaktionsproduktes im Temperaturbereich von 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo K α_1 -Strahlung).

Das Ergebnis dieser Untersuchung liefert einen deutlichen Hinweis darauf, dass die CoSi(CsCl-Typ)-Modifikation durch die β -SiC-Matrix stabilisiert wird. Dies gilt insbesondere, wenn die Stabilisierung von CoSi(CsCl-Typ) wirkt, weil die ungemahlene Probe bis 1600°C thermisch stabil ist. Die CoSi(CsCl-Typ)-Modifikation ist ohne eine vollständige Umhüllung durch β -SiC-Matrix bis ~750°C thermisch stabil.

Unabhängig von der eingesetzten Kohlenstoff-Ausgangsverbindung (Graphit, β -SiC oder α -SiC) werden bei Festkörperreaktionen unter reduzierenden Bedingungen im System Co-Si-C als Reaktionsprodukte die binäre Cobaltsilicide im Temperaturbereich von 1200°C bis 1800°C gebildet. Aufgrund deutlich höherer Gibbschen-Bildungsenergien (ΔG) entstehen keine binären Cobaltcarbide. Unter der Annahme, dass sich

mögliche ternäre Carbide durch Reaktion aus binären Cobaltcarbiden, wie z. B. Co_2C [123] und Co_3C [124], mit SiC bilden, liegt in der hohen Gibbschen-Bildungs-Energien für die binären Cobaltcarbide eine mögliche Erklärung, warum es auf dem beschriebenen Reaktionsweg nahezu unmöglich ist, ternäre Carbide zu erhalten. Die Gibbsche Bildungs-Energie der bekannten Cobaltsilicide und Cobaltcarbide sowie vom Siliciumcarbid [81] sind in der Tabelle 4.2.1.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.2.1.3: Gibbsche Bildungs-Energie (ΔG) der bekannten Cobaltsilicide und Cobaltcarbide sowie vom Siliciumcarbid bei 300 sowie 1600 K [81].

Verbindungen	(ΔG) 300 K (kJ mol ⁻¹)	(ΔG) 1600 K (kJ mol ⁻¹)
Co_2Si	-115,5	-96,8
$\epsilon\text{-CoSi}$ (FeSi-Typ)	-93,2	-83,7
CoSi_2	-97,6	-92,9
Co_2C	13,9	1,3
SiC	-70,8	-41,0

Ein Vergleich der Abbildungen 4.2.1.3, 4.2.1.4 und 4.2.1.5 zeigt, dass die kubische $\beta\text{-SiC}$ -Modifikation (3C-SiC) bei Sintertemperaturen von 1400°C sowie 1600°C und 1800° stabilisiert wird, obwohl das Element Cobalt mit verschiedenen Ausgangsmaterialien (entweder Silicium und Kohlenstoff oder $\alpha\text{-SiC}$ bzw. $\beta\text{-SiC}$) umgesetzt wurde. Durch Cobalt erfolgt keine Stabilisierung der $\alpha\text{-SiC}$ -Modifikation, wie sie bei der Zugabe von Calcium oder Magnesium beobachtet wird (vergleiche Kapitel 4.1.2).

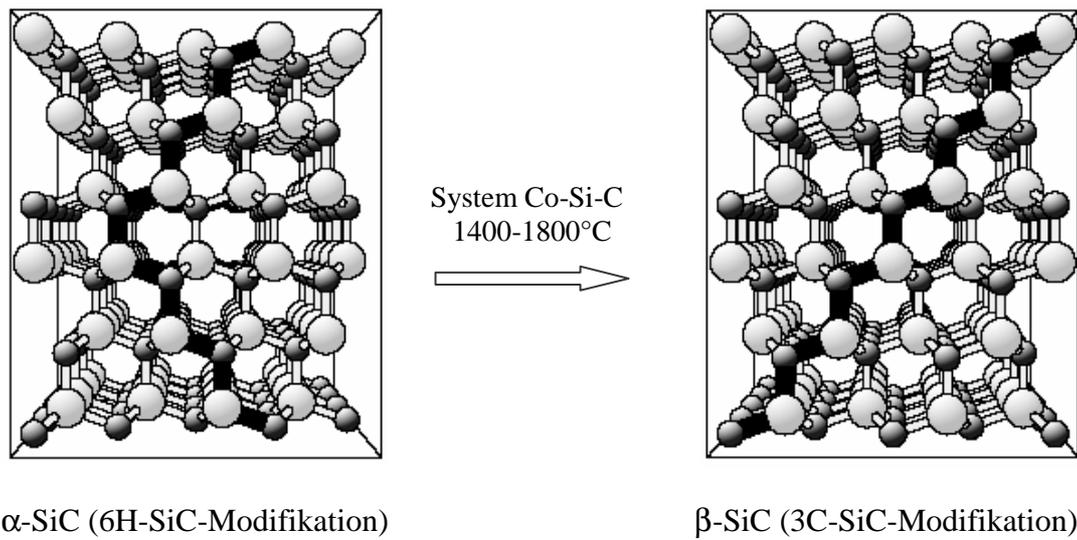


Abbildung 4.2.1.33: Die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ -SiC im System Co-Si-C im Sintertemperaturbereich 1400-1800°C.

4.2.1.9 Ergebnisse der Lichtbogenofen-Experimente

Das Produkt der Reaktion von Cobalt mit Silicium (stöchiometrisches Verhältnis 1:1) bei Temperaturen $>2500^{\circ}\text{C}$ (Reaktionszeit: ~ 5 s; Helium-Atmosphäre) im Lichtbogenofen wurde zusammen mit dem Reaktionsprodukt aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff (stöchiometrisches Verhältnis 1:1:1) nach ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen röntgenographisch charakterisiert. Ein Vergleich der XRD-Diagramme ist in Abbildung 4.2.1.34 wiedergegeben

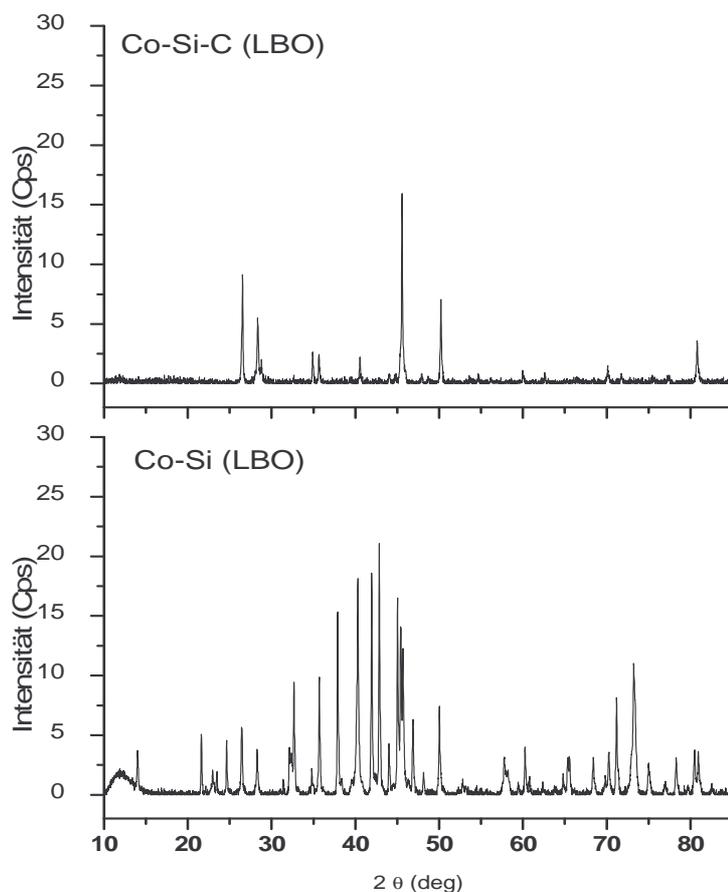


Abbildung 4.2.1.34: Vergleich der XRD-Diagramme (Siemens D5000, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) der Lichtbogenofen-Reaktionprodukte aus der Umsetzung von Cobalt mit Silicium (unten) und aus Cobalt mit Silicium und Kohlenstoff (oben).

Nach der Reaktion von Cobalt mit Silicium und Kohlenstoff (stöchiometrisches Verhältnis 1:1:1) bei Temperaturen $>2500^{\circ}\text{C}$ im Lichtbogenofen entsteht das in der Literatur beschriebene ϵ -CoSi (FeSi-Typ) und β -SiC. Hingegen liefert die Reaktion von

Cobalt mit Silicium (stöchiometrisches Verhältnis 1:1) unter gleichen Bedingungen neben ϵ -CoSi (FeSi-Typ) auch Co_2Si . Zudem konnten Wolframsilicide und Wolframcarbide wie WSi_2 (PDF-Nr. 44-1055), W_5Si_3 (PDF-Nr. 16-0261), CoWSi (PDF-Nr. 15-0594) und $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (PDF-Nr. 23-0939) nachgewiesen werden. Das Wolfram stammt aus der W-Elektrode des Lichtbogenofens, die von der Schmelze angegriffen wurde.

4.2.2 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse im System Cr-Si-C

4.2.2.1 Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethode

Ziel der experimentellen Arbeiten war es, eine ternäre Verbindung aus den Elementen Chrom, Silicium und Kohlenstoff darzustellen. Dabei sollte auch der Einfluss der Edukte sowie der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit) auf die Produktbildung untersucht werden.

Als Edukte für die Festkörperreaktion dienten Chrom-Pulver (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%), Silicium-Pulver und Graphit-Pulver (Fluka, 99,9 Masse-%) bzw. β -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%) und α -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%). Die entsprechenden Gemenge aus den Ausgangsstoffen wurden in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre homogenisiert und anschließend zu Tabletten verpresst. Die Tabletten wurden dann in einer Hochtemperatur-Vakuumsinteranlage FSW 100/150-2200 LA/PS (Firma FCT-Anlagebau, Sonneberg) mit verschiedenen Sintertemperaturen 1000-1800°C und Sinterzeiten (4-40 h) jeweils mit einer Heizrate von 20°C/min unter Vakuum (10^{-3} mbar) gesintert.

Tabelle 4.2.2.1: Probenansätze und Reaktionsbedingungen im System Cr-Si-C.

Probe	Stöchiometrisches Verhältnis					Sinterbedingung
	Cr	Si	C	α -SiC	β -SiC	T(°C); t (h); Atm.
Cr + β -SiC	5	-	-	-	3	1200-1800°C; 8 h; Vakuum
Cr + α -SiC	5	-	-	3	-	1200-1800°C; 8 h; Vakuum
Cr + Si + C	5	3	3	-	-	1200-1800°C; 8 h; Vakuum
5 Cr + (3-2z) Si + z β -SiC	5	3 - 2z	-	-	z	1000°C; 40 h; Vakuum
5 Cr + (3-y) Si + y β -SiC	5	3 - y	-	-	y	1200°C; 40 h; Vakuum

T: Sintertemperatur (°C); t: Sinterzeit (h); Atm.: Sinteratmosphäre; z = 0 - 0,5; y = 0,5 - 3,0

4.2.2.2 Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen

Um eine Kohlenstoff-haltige ternäre Verbindung auf Basis Cr_5Si_3 (Nowotny Phase [1]) darzustellen, erfolgten die Umsetzungen von elementarem Chrom mit elementarem Silicium und Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis 5:3:3 einerseits sowie mit α -SiC bzw. β -SiC im stöchiometrischen Verhältnis von jeweils 5:3 andererseits bei verschiedenen Temperaturen (1200°, 1400°, 1600° und 1800°C) und einer jeweiligen Reaktionszeit von 8 h unter Vakuum (Hochtemperatur FCT-Ofen). Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden durch XRD-Untersuchungen sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt.

Unabhängig von der Wahl der Edukte ($\text{Cr} + \text{Si} + \text{C}$ oder $\text{Cr} + \beta\text{-SiC}$ bzw. $\alpha\text{-SiC}$) traten nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 1200°C die Reflexe von Cr_3C_2 (PDF-Nr. 35-0804) [125] und β -SiC (PDF-Nr. 29-1129) auf. Darüber hinaus wurden die Reflexe von $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ (PDF-Nr. 9-0242) [126] nachgewiesen. Eine Indizierung der hexagonalen ternären Verbindung $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ [126] ergibt ein Zellvolum (V) = $199,863 \times 10^6 \text{ pm}^3$ mit den Gitterkonstanten ($a = 697,87 \text{ pm}$; $c = 473,81 \text{ pm}$). Diese sind etwas kleiner als die in der Literatur angegebenen Werte mit $a = 699,5 \text{ pm}$, $c = 472 \text{ pm}$, und $V = 200,01 \times 10^6 \text{ pm}^3$.

Bei höheren Sintertemperaturen (1600°C und 1800°C) treten in den XRD-Diagrammen neben den Reflexen der Verbindungen $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ und Cr_3C_2 zusätzlich die Reflexe der hexagonalen α -SiC-Modifikationen (6H-SiC (PDF-Nr.: 29-1131) und 4H-SiC (PDF-Nr. 29-1127)) auf. Auch etwas Kohlenstoff lässt sich nachweisen entweder durch unreaktierte Ausgangssubstanz oder durch Verunreinigung aus den für die Reaktion verwendeten Graphit-Tiegeln.

Binäres Carbid Cr_3C_2 tritt bei allen Reaktionen im Temperaturbereich von 1200-1800°C auf. Hingegen nimmt die Stabilität der ternären Verbindung $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ bei Temperaturen ab 1600°C ab.

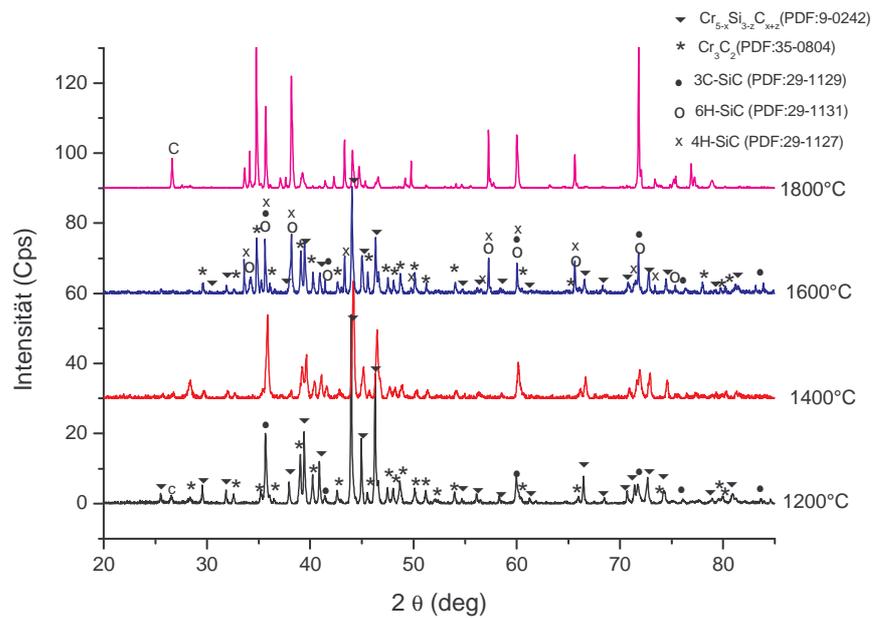


Abbildung 4.2.2.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + β -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum [127].

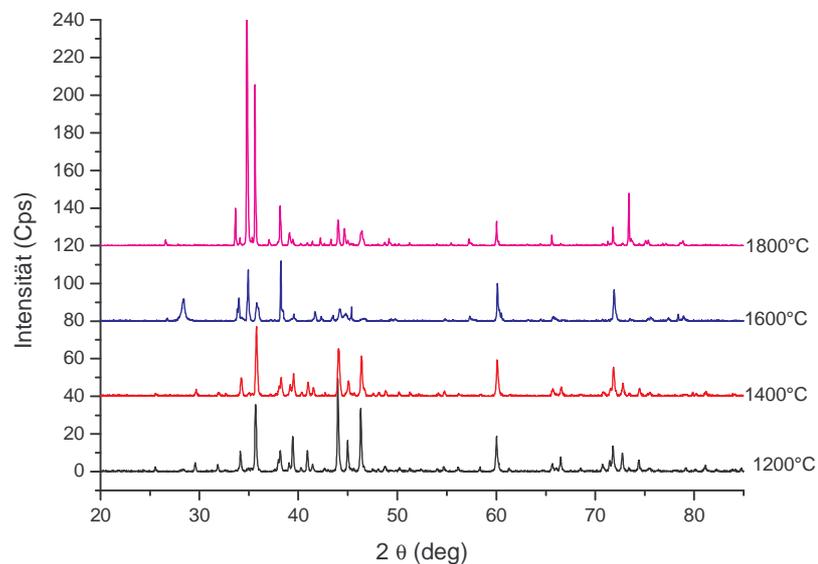


Abbildung 4.2.2.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + α -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum.

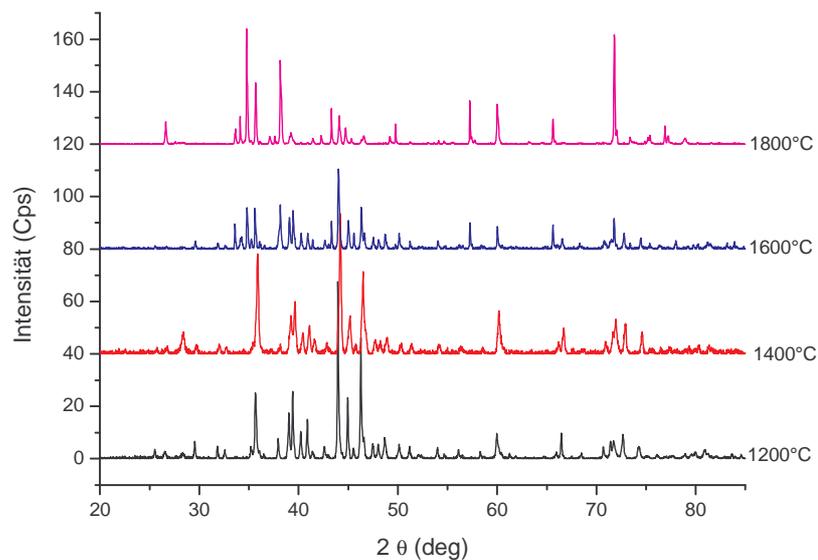


Abbildung 4.2.2.3: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + Si + C (Mol-Verhältnis 5:3:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum.

Durch die Pulver-Röntgenbeugungs-Methode kann nachgewiesen werden, dass die Reaktionstemperatur entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Sinterprodukte hat. Hingegen spielt die Wahl der Edukte (Cr + Si + C oder Cr + β -SiC bzw. α -SiC) anscheinend keine Rolle. Um ein möglichst einphasiges, homogenes Reaktionsprodukt beim Sintern zu erhalten, im Idealfall nur die ternäre Verbindung, wurde eine Reihe von Experimenten zur Optimierung der Darstellung durchgeführt. Hierzu wurden Änderungen des stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangsmaterialien (geringerer Kohlenstoff-Anteil; entsprechend $5 \text{ Cr} + (3-z) \text{ Si} + z \beta\text{-SiC}$ variiert mit $z = 0 - 0,5$) vorgenommen. Gleichzeitig wurde eine niedrigere Reaktionstemperatur (1000°C) bei deutlich längerer Reaktionszeit (40 h) (siehe auch Tab. 4.2.2.1) ausgetestet.

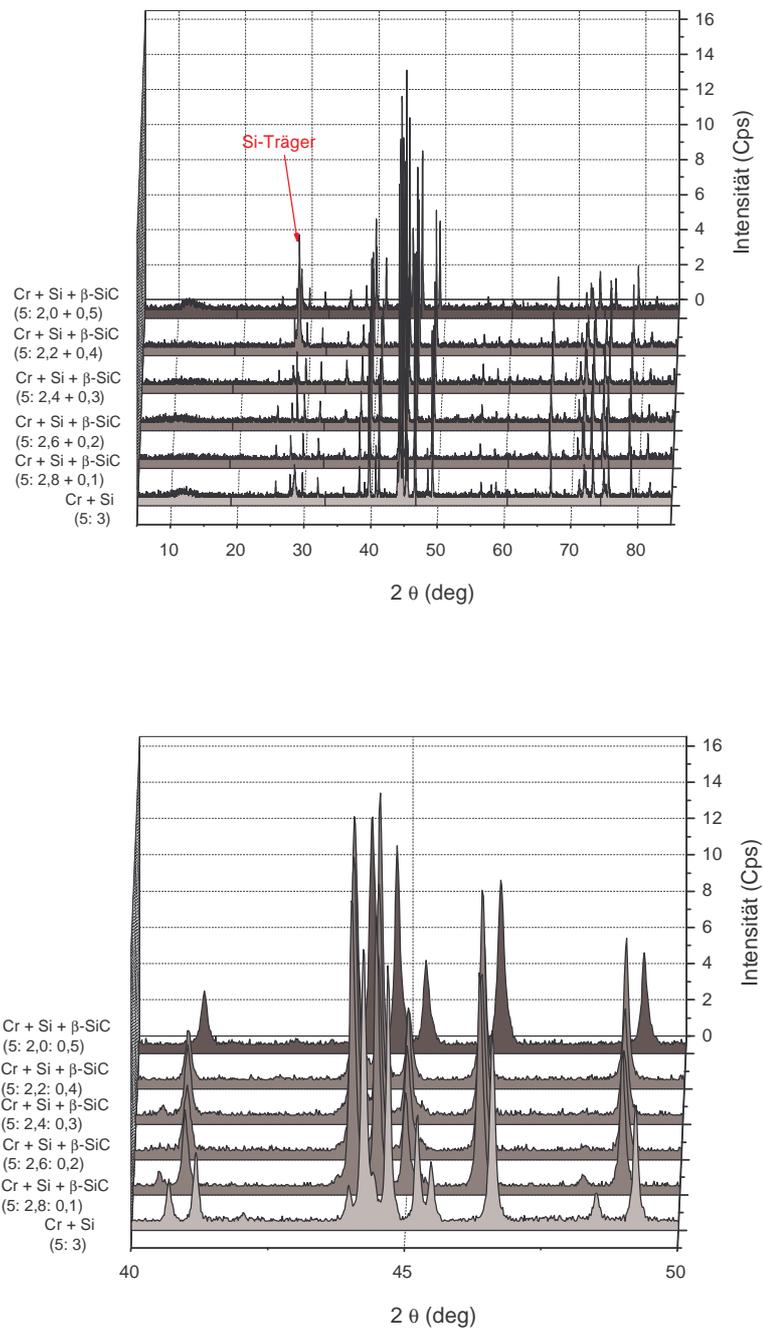


Abbildung 4.2.2.4: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC in einer Zusammensetzung $5 \text{ Cr} + (3-z) \text{ Si} + z \beta\text{-SiC}$ ($z = 0 - 0,5$) bei 1000°C (40 h; Vakuum) mit einem Winkelbereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$ (oben) und einem Ausschnitt mit kleinerem Winkelbereich ($2\theta = 40 - 50^\circ$) (unten).

Pentachromtrisilicid Cr_5Si_3 (63,8 Masse-%), die mit der Struktur von Mn_5Si_3 isotyp ist, aus der kubischen Verbindung Trichrommonosilicid Cr_3Si (22,6 Masse-%) und der tetragonalen Verbindung Pentachromtrisilicid Cr_5Si_3 (13,6 Masse-%) zusammengesetzt ist. Bei der Zugabe von etwas Kohlenstoff (Edukt: $5 \text{ Cr} + 2,8 \text{ Si} + 0,1 \beta\text{-SiC}$) verringert sich der Anteil der tetragonalen Verbindung Cr_5Si_3 um ~ 5 Masse-% zugunsten der beiden übrigen Verbindungen Cr_3Si und dem hexagonalen Cr_5Si_3 (Tab. 4.2.2.2). Ein steigender Kohlenstoff-Anteil begünstigt die Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die hexagonale Modifikation von Cr_5Si_3 .

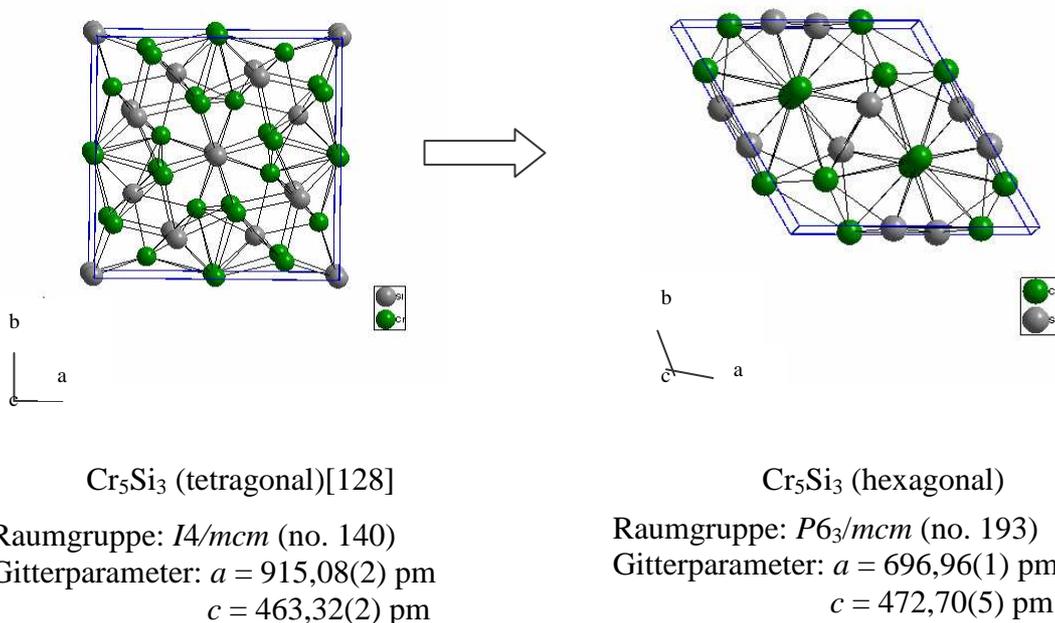


Abbildung 4.2.2.6: Kristallstruktur und Gitterparameter der tetragonalen und hexagonalen Modifikation von Cr_5Si_3 .

Aufgrund der Tatsache, dass im Reaktionsprodukt mit 0,1 Masse-% viel weniger $\beta\text{-SiC}$ nachgewiesen wird, als Edukt eingesetzt ($\beta\text{-SiC} = 1,07$ Masse-%) wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der fehlende Anteil an $\beta\text{-SiC}$ mit Cr und Si zu einer ternären Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ reagiert hat. Da kein Chromcarbid nachzuweisen ist, wird diese Hypothese gestützt.

Tabelle 4.2.2.2: Die Zuordnung der Verbindungs-Anteile (Masse-%) sowie der jeweiligen Gitterparameter und R-Werte aus den XRD-Diagrammen

der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC bei einer Temperatur von 1000°C über 40 h unter Vakuum.

Probe	Anteil der Verbindung an Reaktionsprodukt		Gitterparameter		R-Wert
	Verbindung	Masse-%	a (pm)	c (pm)	
Cr + Si (5 :3)	Cr ₅ Si ₃ (hexagonal)	63,8	696,96(1)	472,70(5)	R _p = 1,57 R _{wp} = 2,25
	Cr ₃ Si	22,6	455,07(5)	455,07(5)	
	Cr ₅ Si ₃ (tetragonal)	13,6	915,08(2)	463,32(2)	
Cr + Si + β -SiC (5 :2,8 : 0,1)	Cr _x Si _y C _z	66,0	697,40(1)	472,85(1)	R _p =1,57 R _{wp} =2,31
	Cr ₃ Si	25,3	455,32(5)	455,32(5)	
	Cr ₅ Si ₃ (tetragonal)	8,6	913,81(2)	464,45(2)	
	β -SiC	0,1	435,33(3)	435,33(3)	
Cr + Si + β -SiC (5 :2,6 :0,2)	Cr _x Si _y C _z	78,0	697,00(1)	472,80(1)	R _p = 1,67 R _{wp} = 2,39
	Cr ₃ Si	21,3	455,13(5)	455,13(5)	
	β -SiC	0,7	434,11(1)	434,11(1)	
Cr + Si + β -SiC (5 :2,4 :0,3)	Cr _x Si _y C _z	75,9	696,98(1)	472,80(2)	R _p = 1,54 R _{wp} = 2,21
	Cr ₃ Si	22,7	455,12(5)	455,12(5)	
	β -SiC	1,4	436,69(1)	436,69(1)	
Cr + Si + β -SiC (5 :2,2 :0,4)	Cr _x Si _y C _z	63,3	696,90(1)	472,81(1)	R _p = 1,87 R _{wp} = 3,63
	Cr ₃ Si	36,0	455,04(5)	455,04(5)	
	β -SiC	0,7	435,12(3)	435,12(3)	
Cr + Si + β -SiC (5 :2,0 :0,5)	Cr _x Si _y C _z	74,0	696,50(2)	472,75(2)	R _p = 1,88 R _{wp} = 2,78
	Cr ₃ Si	24,7	454,83(1)	454,83(1)	
	β -SiC	1,3	434,80(1)	434,80(1)	

Da bei der Reaktion von Cr, Si und β -SiC im Mol-Verhältnis = 5:(3-2z):z (z = 0 - 0,5) (1000°C, 40 h; Vakuum) immer Cr₃Si mit ~20 Masse-% entsteht, wurde versucht, die Darstellung durch die Veränderung des Mol-Verhältnisses der Edukte in Cr:Si: β -SiC = 5:(3-y):y (y = 0,5 - 3,0) zu optimieren. Die Reaktionstemperatur wurde dabei unter Beibehaltung der übrigen Reaktionsbedingungen (40 h; Vakuum) auf 1200°C erhöht. Die veränderten Darstellungsbedingungen führen zu einer Verringerung der Produktkomponenten. Neben β -SiC treten jetzt nur noch unbekannte Reflexe auf, die auf die vermutete ternäre Verbindung hindeuten. Die Reflexe von Chromcarbiden und Chromsiliciden sind nicht mehr zu beobachten.

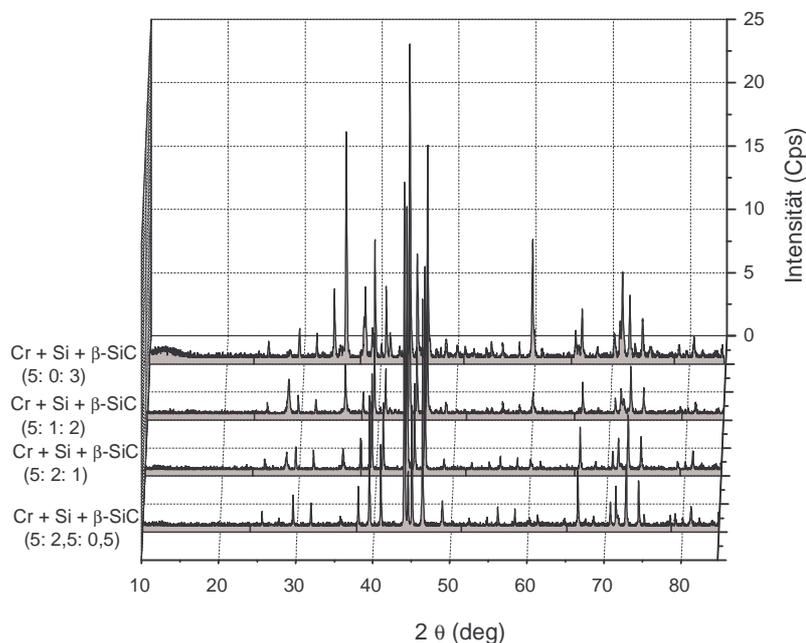


Abbildung 4.2.2.7: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte bei 1200°C (40 h; Vakuum).

Tabelle 4.2.2.3: Die Zuordnung der Verbindungs-Anteile (Masse-%) sowie jeweiligen Gitterparameter und R-Werte aus den XRD-Diagrammen der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC bei einer Temperatur von 1200°C über 40 h unter Vakuum.

Probe	Anteil der Verbindung an Reaktionsprodukt		Gitterparameter		R-Wert
	Verbindung	Masse-%	a (pm)	c (pm)	
Cr : Si : β -SiC (5 : 2,5 : 0,5)	$\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$	89	697,40(1)	472,85(2)	$R_p = 1,8$ $R_{wp} = 3,5$
	Cr_3Si	5	455,12(2)	455,12(2)	
	3C-SiC	6	435,30(1)	435,30(1)	
Cr : Si : β -SiC (5 : 2 : 1)	$\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$	92	698,45(2)	474,07(1)	$R_p = 1,2$
	β -SiC	8	435,90(3)	435,90(3)	$R_{wp} = 1,6$
Cr : Si : β -SiC (5 : 1 : 2)	$\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$	64	696,90(1)	473,75(2)	$R_p = 2,1$ $R_{wp} = 3,9$
	Cr_3C_2	5	550,90(5)	1145,8(6)	
	β -SiC	31	435,08(1)	435,08(1)	
Cr : Si : β -SiC (5 : 0 : 3)	$\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$	34	697,40(2)	472,85(5)	$R_p = 1,7$ $R_{wp} = 3,2$
	Cr_3C_2	10	551,77(1)	1146,6(8)	
	β -SiC	56	435,23(2)	435,23(2)	

Die Ergebnisse der Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung sind in Abbildung 4.2.2.8 dargestellt. Tabelle 4.2.2.3 zeigt, dass das Mol-Verhältnis der Edukte eine wichtige Rolle für die Produktzusammensetzung unter den genannten Reaktionsbedingungen spielt: Ein Cr:Si:β-SiC Mol-Verhältnis von 5:2:1 (entsprechend einem Masse-%-Verhältnis von Cr:Si:β-SiC = 72,997:15,786:11,255) führt zu einem Produkt aus ~92 Masse-% (Fullprof: 86,93 Volum-%) der ternären Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ und ~8 Masse-% (Fullprof: 13,07 Volum-%) an unreaktiertem β-SiC. Da keine andere Chrom-haltige Verbindung im Reaktionsprodukt auftritt, muss sich alles Chrom zur ternären Verbindung $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ umgesetzt haben. Bei höherem Kohlenstoffanteil (z. B. bei einer Einwaage von Cr:Si:β-SiC = 5:0:3) entsteht teilweise an Stelle der ternären Verbindung binäres Chromcarbid Cr_3C_2 .

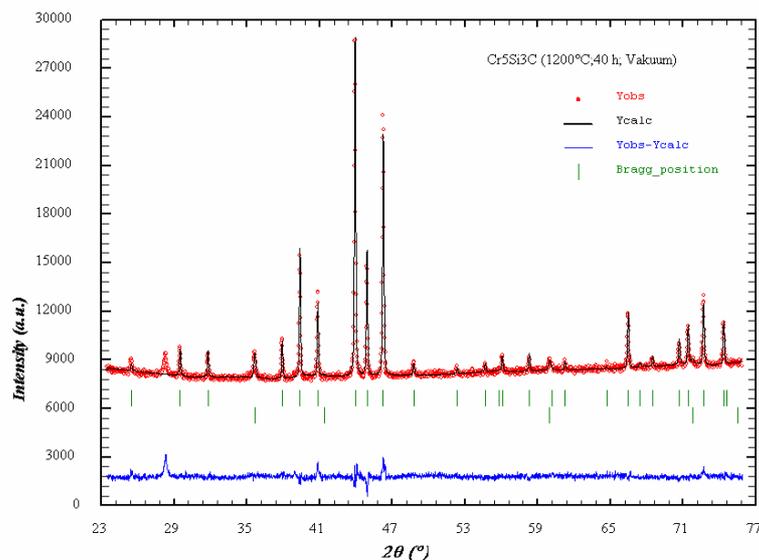


Abbildung 4.2.2.8: Rietveld-Verfeinerung des XRD-Diagrammes des Reaktionsproduktes aus Cr + Si + β-SiC (Mol-Verhältnis = 5:2:1) bei 1200°C (40 h; Vakuum). Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ (oben) und β-SiC (unten).

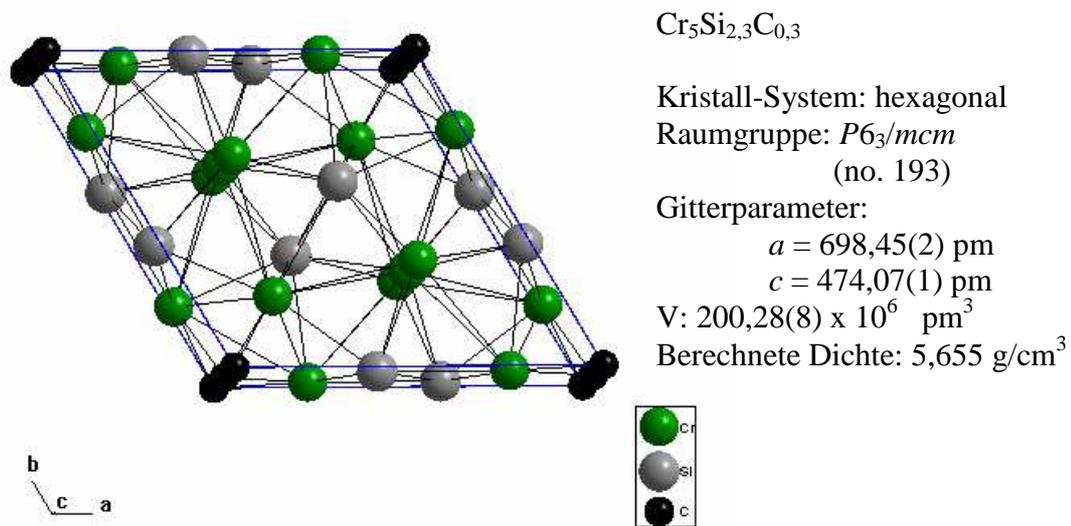


Abbildung 4.2.2.9: Kristallstruktur der ternären Verbindung $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ aus XRD-Untersuchungen.

4.2.2.3 Synchrotronbeugungsuntersuchungen

Wegen der relativ geringen Reflexintensität der Pulver-Röntgenbeugungsmessungen (Flächenpräparat, Siemens D5000, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) wurden „zwei“ ausgewählte Proben der Cr-Si-C-Reaktionsprodukte (Reaktionstemperaturen: 1400°C und 1600°C ; siehe Abb. 4.2.2.1 sowie Abb. 4.2.2.2 und 4.2.2.3) zusätzlich mit Synchrotronstrahlung am hochauflösenden Pulverdiffraktometer der Lichtstrahllinie B2 des HASYLAB, am DESY (Hamburg) mit einer Wellenlänge von $70,9942 \text{ pm}$ vermessen. Die Reflex-Muster wurden im Bereich $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ mit einer Schrittbreite von $0,004^\circ$ (Bildplatten-Detektor) aufgenommen. Eine anschließende Datenanalyse mit der Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm Fullprof durchgeführt. Die Synchrotron-Diffraktogramme sind in Abbildungen 4.2.2.10 und 4.2.2.11 dargestellt.

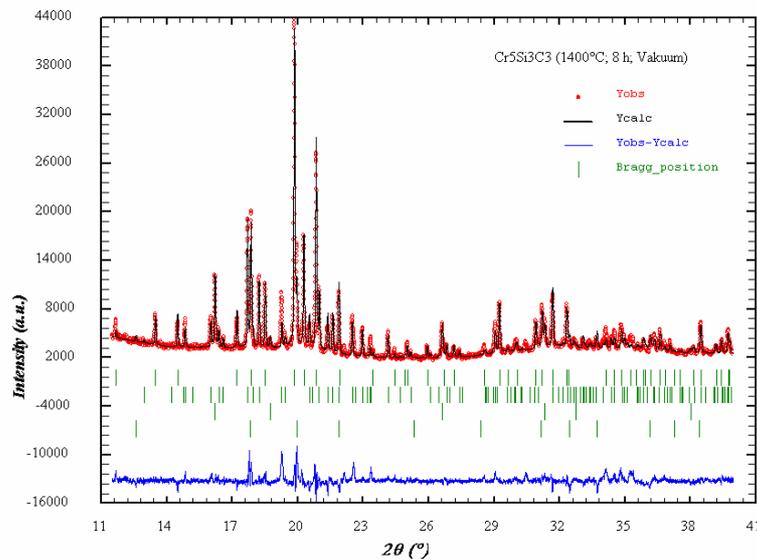


Abbildung 4.2.2.10: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (Synchrotronstrahlung, $\lambda = 70,9942$ pm) von einer Probe aus Cr und β -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündigem Sintern bei 1400°C unter Vakuum. Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: von oben nach unten jeweils die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$, Cr_3C_2 , β -SiC und Cr_3Si .

Das Reaktionsprodukt der bei 1400°C (8 h) gesinterten Probe aus fünf Teilen Chrom und drei Teilen β -SiC ist aus mehreren Verbindungen zusammengesetzt [127]. Nachgewiesen wurde die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ mit 47,02 Masse-% (\cong Fullprof: 47,40 Volum-%), Cr_3C_2 mit 39,86 Masse-% (\cong Fullprof: 34,12 Volum-%), β -SiC mit 7,66 Masse-% (\cong Fullprof: 13,58 Volum-%) und Cr_3Si mit 5,46 Masse-% (\cong Fullprof: 4,89 Volum-%). Aus der Rietveld-Verfeinerung (Fullprof-Programm) der ternären Verbindung ergibt sich eine isostrukturelle Verwandtschaft mit $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$ [126], der sogenannten „Nowotny-Phase“. Die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ kristallisiert hexagonal (Mn_5Si_3 -Typ) in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ mit den Gitterparametern $a = 698,353(8)$ pm und $c = 474,259(8)$ pm [127].

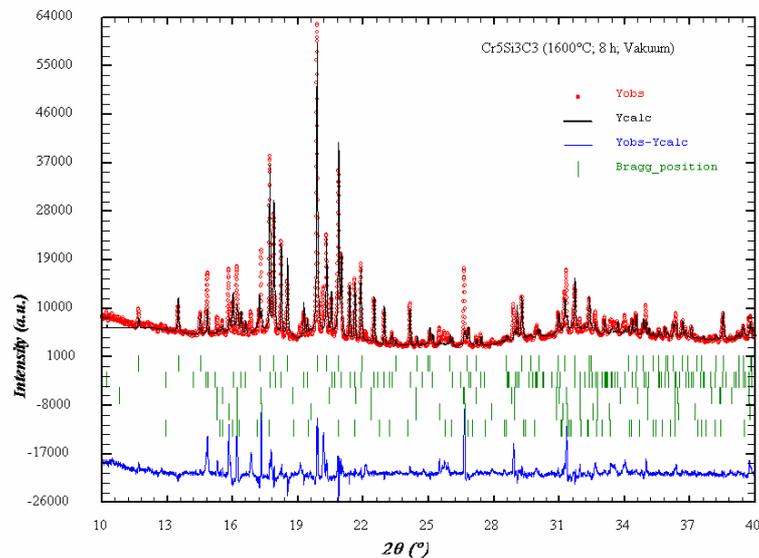


Abbildung 4.2.2.11: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (Synchrotronstrahlung, $\lambda = 70,9942$ pm) von einer Probe aus Cr und β -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündigem Sintern bei 1600°C unter Vakuum. Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: von oben nach unten jeweils die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$, Cr_3C_2 , 6H-SiC-Modifikation (α -SiC), 4H-SiC-Modifikation (α -SiC) und 15R-SiC-Modifikation (α -SiC).

Das Sinterprodukt (1600°C ; 8 h) der Probe aus fünf Teilen Chrom und drei Teilen β -SiC besteht neben der ternären Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ mit 46,69 Masse-% (\cong Fullprof: 43,56 Volumanteil-%) aus Cr_3C_2 mit 44,89 Masse-% (\cong Fullprof: 35,70 Volum-%) sowie aus den hexagonalen SiC-Modifikationen 6H-SiC mit 0,20 Masse-% (\cong Fullprof: 1,99 Volum-%), 4H-SiC mit 0,66 Masse-% (\cong Fullprof: 6,42 Volum-%) und 15R-SiC mit 7,56 Masse-% (\cong Fullprof: 12,32 Volum-%). Die Struktur der ternären Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ (hexagonal; Mn_5Si_3 -Typ) wurde wiederum mit den Gitterparametern $a = 697,28(1)$ pm und $c = 473,98(1)$ pm (Raumgruppe: $P6_3/mcm$) bestimmt. Die

Gitterparameter sind etwas kleiner als in der Kristallstruktur des 1400°C-Reaktionsproduktes.

4.2.2.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes (Hitachi, Typ S2700) wurde das Reaktionsprodukt quantitativ analysiert. β -SiC und Chrom dienten dabei als Standard.

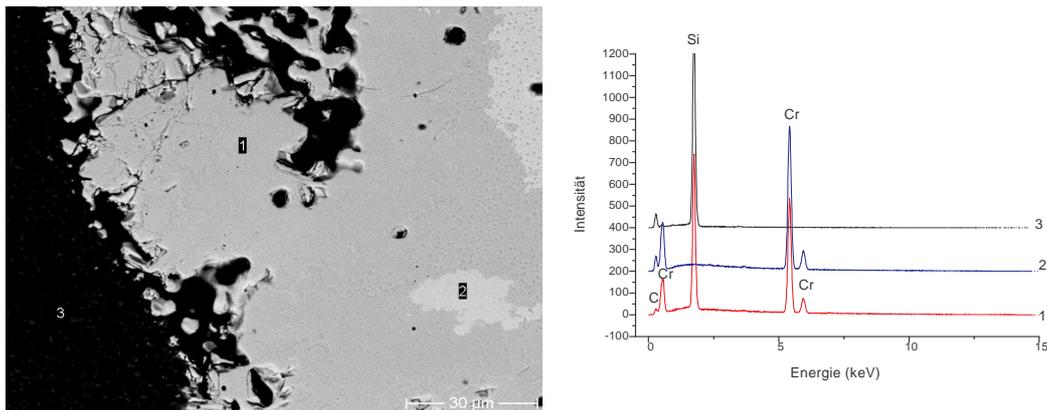


Abbildung 4.2.2.12: Rückstreuelektronen-Abbildung (Vergrößerung: 1000-fach) einer gesinterten Probe (1400°C; 8 h; Vakuum) aus fünf Teilen Chrom und drei Teilen β -SiC (links); EDX-Diagramm dreier ausgewählter Probenbereiche (rechts).

Die Ergebnisse der EDX-Analyse (Tab. 4.2.2.4) zeigen, dass sich die ternäre Verbindung nur im Probenbereich 1 (dunklerer Bereich) nachweisen lässt. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Röntgenbeugung.

Tabelle 4.2.2.4: Ergebnisse der quantitativen EDX-Analyse für die Probenbereiche 1 und 2.

Bereich 1								
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF
C	Ka	21,9	0,4178	0,4963	0,0127	6,38	19,66	5,2180
Si	Ka	744,3	2,4379	0,2790	0,1851	22,67	29,86	1,2737
Cr	Ka	712,9	2,3859	0,6938	0,6938	70,95	50,48	1,0671
				1,4691	0,8916	100,00	100,00	
Bereich 2								
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF
C	Ka	50,6	0,6388	1,1481	0,0294	8,48	28,63	2,8663
Cr	Ka	908,7	2,7078	0,8843	0,8843	91,52	71,37	1,0270
				2,0323	0,9137	100,00	100,00	

4.2.2.5 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Verbindungsbildung im System Cr-Si-C

Systematische Untersuchungen im System Cr-Si-C zeigen, dass die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nicht nur von den Reaktionsbedingungen sondern auch von der Auswahl der Edukte und insbesondere vom eingesetzten Mol-Verhältnis abhängt. Während bei niedrigen Reaktionstemperaturen $\leq 1000^\circ\text{C}$ Chromsilicide entstehen, gelingt es bei einer hohen Reaktionstemperatur von 1200°C neben 8 Masse-% β -SiC eine ternäre Cr-Si-C-Verbindung herzustellen.

Temperaturen von 1000°C führen bei der Anwesenheit von Kohlenstoff (Graphit oder β -SiC) zu einer Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die hexagonale Modifikation des Cr_5Si_3 . Die Kohlenstoff-Atome füllen dabei unbesetzte Oktaeder-Lücken des Cr_5Si_3 -Gitters in der hexagonalen Cr_5Si_3 -Modifikation auf, wodurch ein ternäres Cr-Si-C entsteht. Ein zweiter möglicher Bildungsmechanismus könnte darin bestehen, dass simultan mit der tetragonalen \rightarrow hexagonalen Umwandlung der Cr_5Si_3 Si-Gitterplätze der tetragonalen Modifikation durch Kohlenstoffatome substituiert werden. Die Frage des Bildungsmechanismus von $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ konnte im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch nicht geklärt werden. Ein hypothetischer Bildungsmechanismus von ternärem $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ ist in Abbildung 4.2.2.13 wiedergegeben.

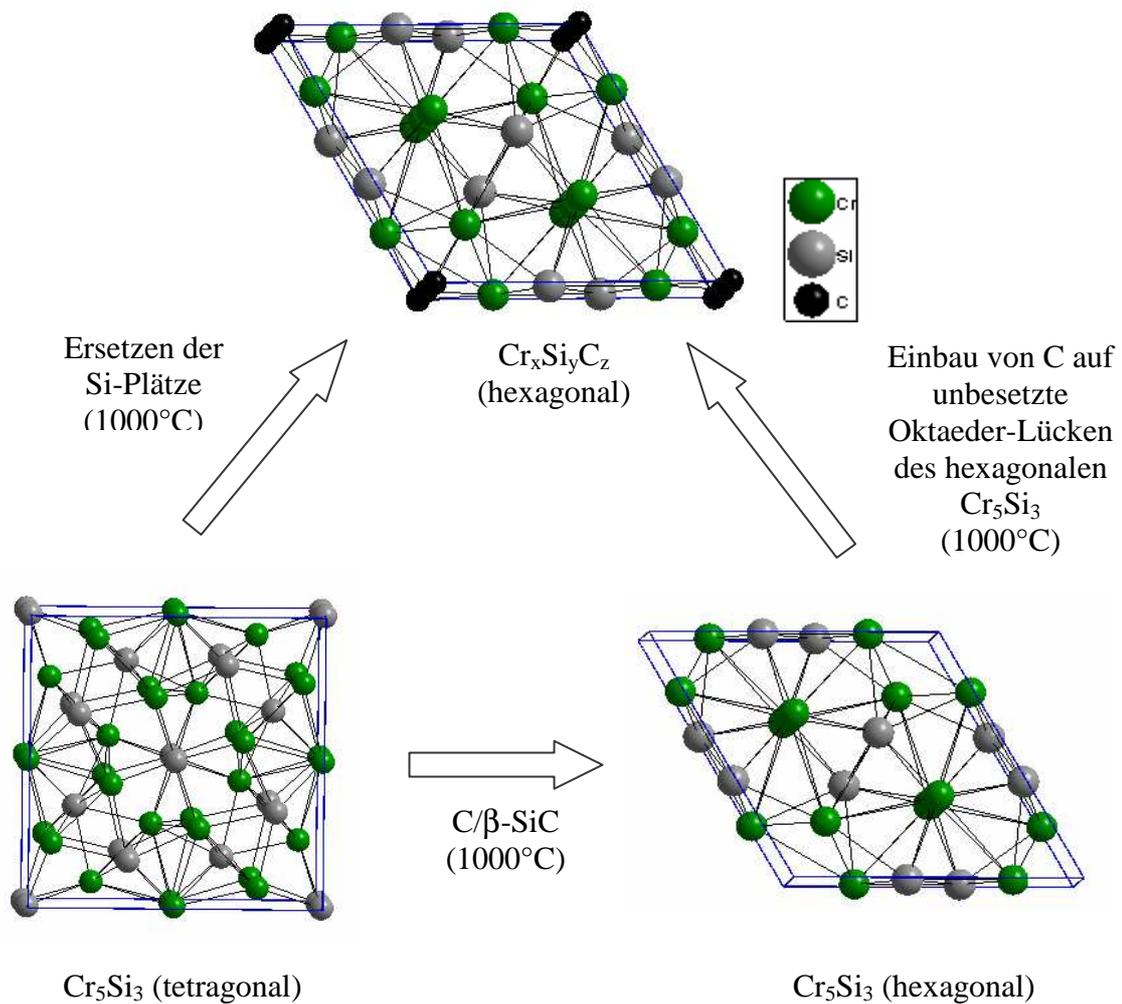


Abbildung 4.2.2.13: Im System Cr-Si-C nachgewiesene Cr_5Si_3 -Modifikation und ternäre $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ -Verbindung. Die Pfeile geben die hypothetische Umwandlung der tetragonalen Cr_5Si_3 -Modifikation in die hexagonale Cr_5Si_3 -Modifikation sowie den Bildungsmechanismus einer ternären Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ an.

Im System Cr-Si-C wurde zudem das schon von der Ca- bzw. Mg-Dotierung her bekannte Phänomen der Stabilisierung von α -SiC im Phasengebiet des β -SiC beobachtet. Ab 1600°C wandelt sich das β -SiC (3C-SiC-Modifikation in das α -SiC (6H-SiC-Modifikation) um.

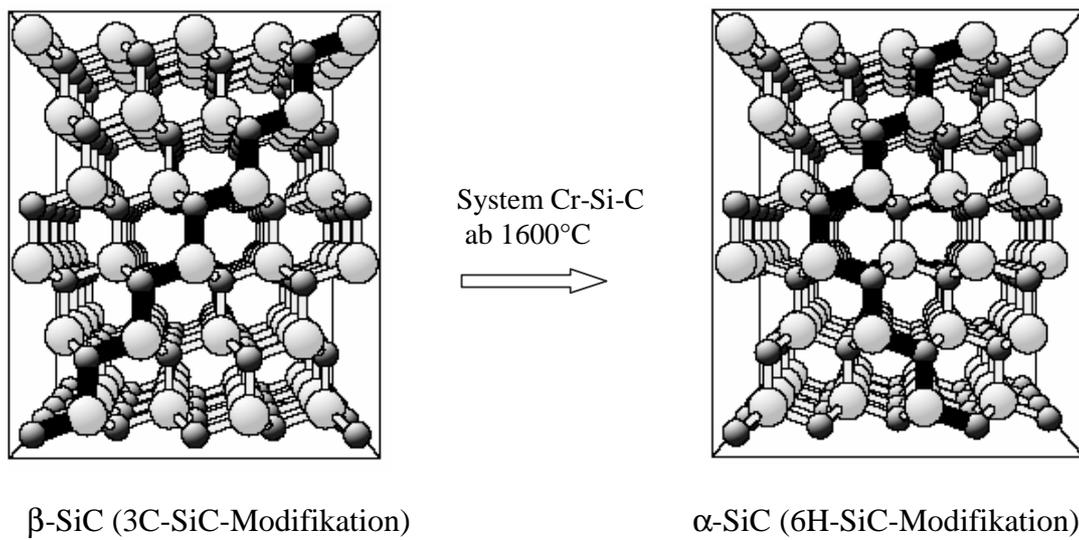


Abbildung 4.2.2.14: Phasenumwandlung β -SiC \rightarrow α -SiC im System Cr-Si-C im Temperaturbereich von 1600-1800°C.

4.3 Untersuchungen im System Aluminium-Silicium-Kohlenstoff

4.3.1 Ausgangsmaterialien und Darstellungsmethode

Das Ziel der Untersuchungen ist eine ternäre Verbindung im System Al-Si-C unter geeigneten Bindungen reproduzierbar herzustellen, ohne dass dabei auch das unerwünschte Aluminiumcarbid Al_4C_3 gebildet wird.

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung einer ternären Verbindung im System Al-Si-C dienten Pulver aus Aluminium (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%), β -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%) sowie α -SiC (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%), Silicium-Pulver (Alfa Aesar, 99,9 Masse-%) und Graphit-Pulver (Fluka, 99,9 Masse-%). Sowohl die Homogenisierung der Gemenge, als auch das Verpressen zu Tabletten erfolgte in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre. Im Anschluss wurden die Tabletten in einem Hochtemperatur-Ofen vom Typ FSW 100/150-2200 LA/PS (Firma FCT-Anlagebau, Sonnenberg) bei Temperaturen von 1200-1450°C über einen Zeitraum von 8-48 h unter Vakuum (10^{-3} mbar) gesintert (Tab. 4.3.1).

Tabelle 4.3.1: Probenansätze (Edukte) und Sinterbedingungen im System Al-Si-C.

Probe	Stöchiometrisches Verhältnis					Sinterbedingungen
	Al	Si	C	α -SiC	β -SiC	T(°C); t (h); Atm.
1. Al + Si + C	1	1	1	-	-	1200°C; 48 h; Vakuum
2. Al + Si + C	1	1	1	-	-	1450°C; 8 h; Vakuum
3. Al + Si + C	1	1	1	-	-	~2500°C; ~5 s; Helium (LBO)
4. Al + β -SiC	1	-	-	-	1	1200°C; 48 h; Vakuum
5. Al + β -SiC	1	-	-	-	1	1450°C; 8 h; Vakuum
6. Al + α -SiC	1	-	-	1	-	1200°C; 48 h; Vakuum
7. Al + α -SiC	1	-	-	1	-	1450°C; 8 h; Vakuum
8. Al + Si + C	4	1	4	-	-	1200°C; 48 h; Vakuum
9. Al + Si + C	4	1	4	-	-	1450°C; 8 h; Vakuum
10. Al + β -SiC + C	4	-	3	-	1	1200°C; 48 h; Vakuum
11. Al + β -SiC + C	4	-	3	-	1	1450°C; 8 h; Vakuum

T: Sintertemperatur (°C); t: Sinterzeit (h); Atm.: Sinteratmosphäre

4.3.2 Charakterisierung

XRD-Untersuchungen der Reaktionsprodukte (1450°C; 8 h; Vakuum) aus Gemengen gleicher molarer Anteile von Al und β -SiC sowie Al und α -SiC zeigen, dass die Reaktionsprodukte aus ternärem Aluminiumsiliciumcarbid Al_4SiC_4 und aus unreaktiertem β -SiC sowie α -SiC zusammengesetzt sind (Abb. 4.3.1) [129, 130].

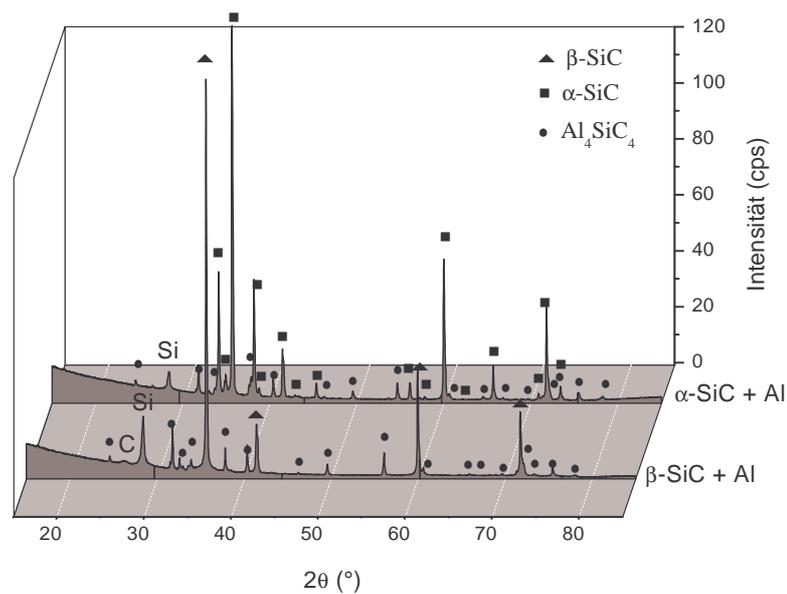


Abbildung 4.3.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (unten) sowie aus elementarem Al und α -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (oben).

Der einzelne Silicium-Reflex (Abb. 4.3.1) im 2θ -Winkelbereich von $\sim 28,3^\circ$ rührt von dem verwendeten Si-Pulverprobenträger her und stammt nicht aus dem Reaktionsprodukt. Der detektierte Kohlenstoff hingegen stammt aus den für die Reaktion verwendeten Graphittiegeln.

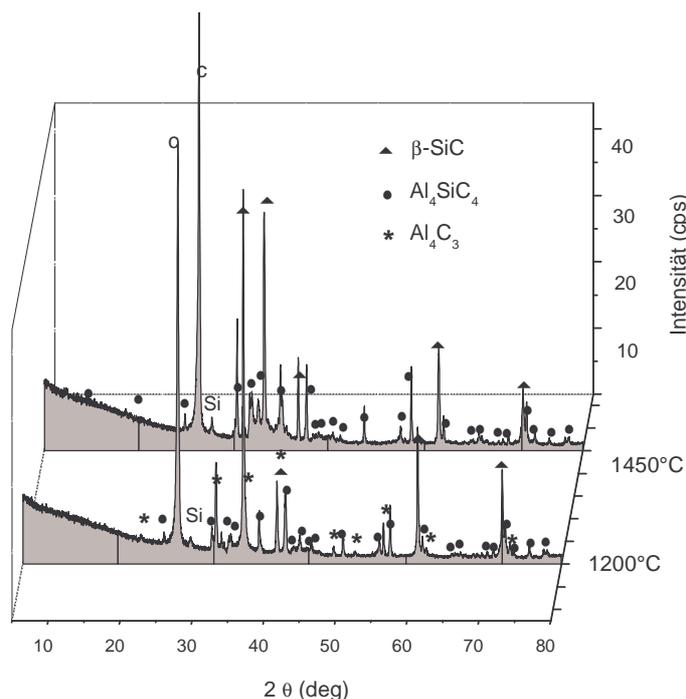


Abbildung 4.3.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (8 h; Vakuum) aus elementarem Al, β -SiC und Kohlenstoff (Mol-Verhältnis 4:1:3) bei einer Temperatur von 1200°C (untere Kurve) sowie bei einer Temperatur von 1450°C (obere Kurve).

Die Ergebnisse aus den XRD-Untersuchungen sind in Tabelle 4.3.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.2: Verbindungsanteil am jeweiligen Sinterprodukt im System Al-Si-C.

Probe	Sinterbedingungen	Verbindungsanteil der Sinterprodukte
	T(°C); t (h); Atm.	
1. Al + Si + C	1200°C; 48 h; Vakuum	*Al ₄ C ₃ ; β -SiC; C
2. Al + Si + C	1450°C; 8 h; Vakuum	* β -SiC; Al ₄ C ₃ ; C
3. Al + Si + C	~2500°C; ~ 4 s; Helium (LBO)	*Al _{3,21} Si _{0,47} ; β -SiC; C und **Al.
4. Al + β -SiC	1450°C; 8 h; Vakuum	* β -SiC; Al ₄ SiC ₄ ; **C
5. Al + α -SiC	1450°C; 8 h; Vakuum	* α -SiC; Al ₄ SiC ₄ ; **C
6. 4Al + Si + 4C	1200°C; 48 h; Vakuum	*Al ₄ C ₃ ; β -SiC; C
7. 4Al + Si + 4C	1450°C; 8 h; Vakuum	*C; * β -SiC; Al ₄ C ₃ , Al ₄ SiC ₄
8. 4Al + β -SiC + 3C	1200°C; 48 h; Vakuum	Al ₄ C ₃ ; * β -SiC; *C
9. 4Al + β -SiC + 3C	1450°C; 8 h; Vakuum	*Al ₄ SiC ₄ ; β -SiC; C; **Al ₄ C ₃

T: Sinter Temperatur (°C); t: Sinterzeit (h); Atm.: Sinteratmosphäre
* Hauptbestandteil, ** sehr kleine Reflexe

Tabelle 4.3.2 zeigt, dass die Bildung des Aluminiumcarbids Al_4C_3 bei einer Reaktionstemperatur von 1450°C unter den genannten Sinterbedingungen verhindert werden kann. Beträgt die Reaktionstemperatur hingegen nur 1200°C wird das Aluminiumcarbid Al_4C_3 gebildet. Bei sehr hohen Temperaturen $\geq 2500^\circ\text{C}$ (Lichtbogenofen) bildet sich andererseits Aluminiumsilicid.

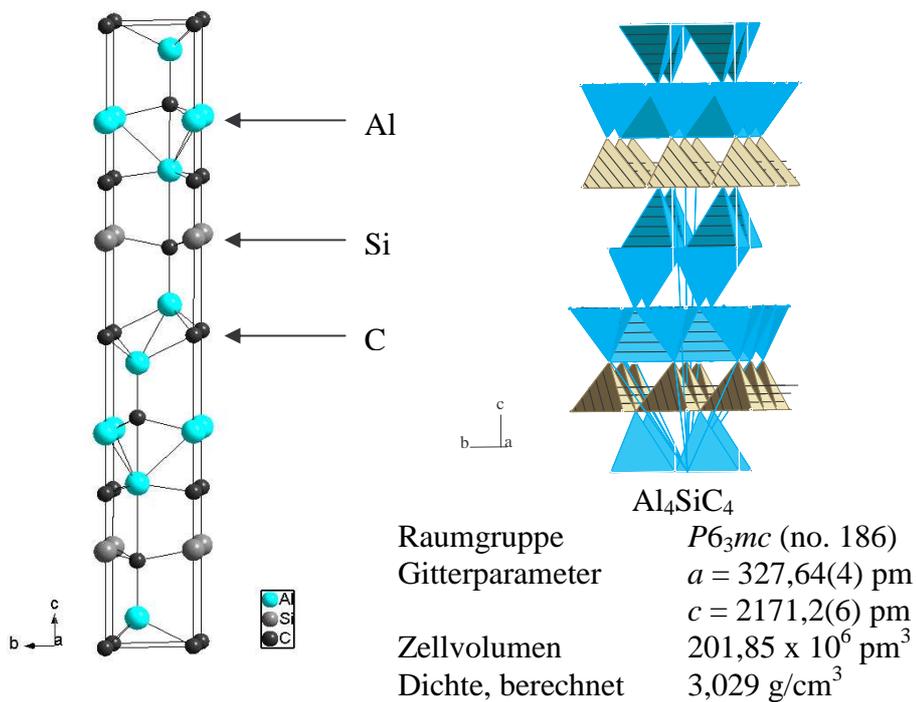
Die Gibbsche-Standard-Bildungsenergie ändert sich von einem positiven in einem negativen Wert bei einer Temperatur von 1106°C für die Reaktion [91]:



Die Bildung von Al_4SiC_4 wurde nach Reaktion von elementarem Aluminium, mit Silicium und Kohlenstoff unter Argon-Atmosphäre beobachtet. Bei Temperaturen $>1200^\circ\text{C}$ traten als Zwischenprodukte SiC und Al_4C_3 auf [91]. Das heisst, bei der Festkörperreaktion von elementarem Aluminium mit SiC bei 1450°C (8 h; Vakuum) wird zwar intermediär auch Al_4C_3 gebildet, welches jedoch sofort mit SiC zur ternären Verbindung Al_4SiC_4 weiterreagiert [133-134]:



Die ternäre Verbindung Al_4SiC_4 kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3mc$ (no. 186) mit den Gitterparametern $a = 327,64 \text{ pm}$ und $c = 2171,26 \text{ pm}$. Es ist isostrukturell mit $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$. Seine Struktur besteht aus SiC -Schichten, die in der analogen $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ -Struktur den AlN -Schichten entsprechen. Die ermittelten Gitterparameter für Al_4SiC_4 stimmen gut mit Literaturdaten zur Kristallstruktur von $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ überein [86, 88].

Abbildung 4.3.3: Kristallstruktur von Al_4SiC_4 .

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) zeigen die Mikrostrukturen der Reaktionsprodukte (1450°C ; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC sowie aus elementarem Al und α -SiC (Abb. 4.3.4).

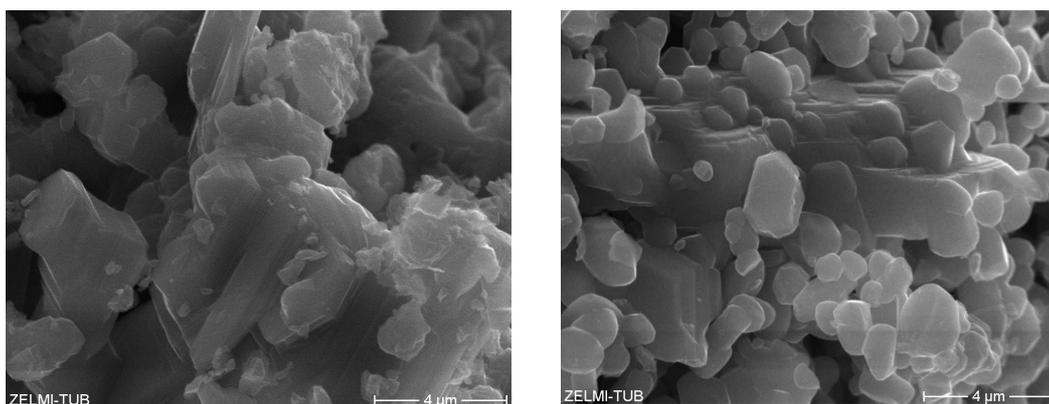


Abbildung 4.3.4: REM-Aufnahmen der Reaktionsprodukte (1450°C ; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC (links) sowie aus elementarem Al und α -SiC (rechts); Vergrößerung jeweils: 7500-fach.

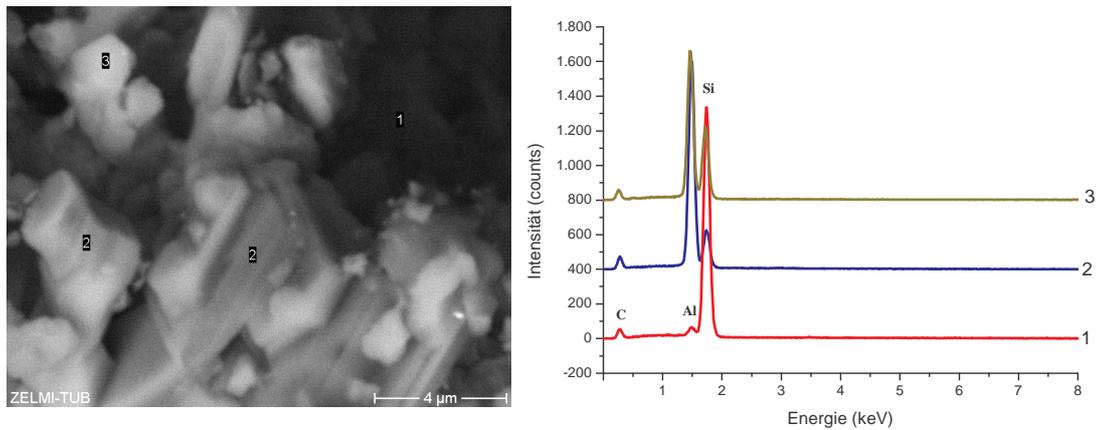


Abbildung 4.3.5: Rückstreu-Elektronen-Aufnahme des Reaktionsproduktes (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC; Vergrößerung: 7500-fach (links); EDX-Analyse ausgewählter Probenbereiche (rechts).

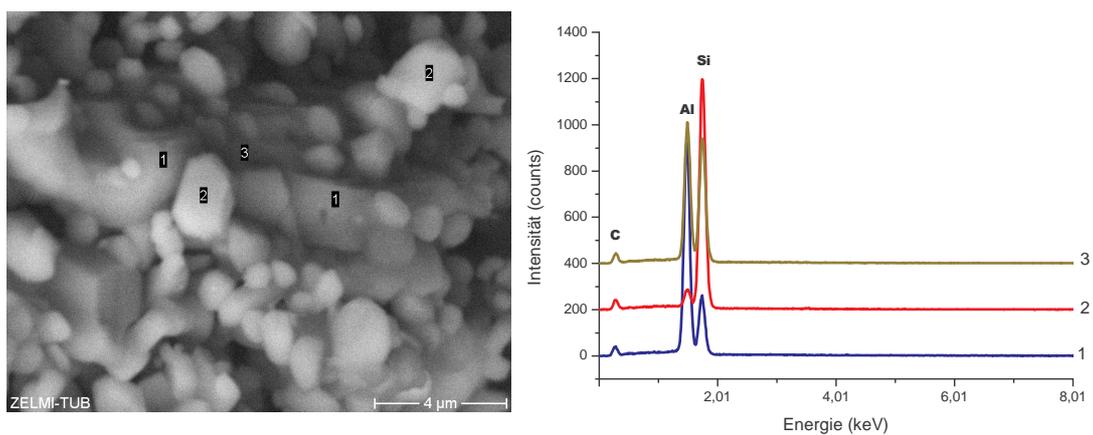


Abbildung 4.3.6: Rückstreu-Elektronen-Aufnahme des Reaktionsproduktes (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und α -SiC; Vergrößerung: 7500-fach (links); EDX-Analyse ausgewählter Probenbereiche (rechts).

Die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie zeigen, dass es unterschiedliche Probenbereiche gibt. Diese bestehen entweder aus Siliciumcarbid oder aus der ternären Verbindung Al_4SiC_4 . In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen wurde kein elementares Aluminium oder Silicium in den Reaktionsprodukten beobachtet. Elementarer Kohlenstoff ist hingegen aus den

genannten Gründen (Verwendung von Graphittiegeln) in geringen Mengen Bestandteil der gesinterten Proben.

4.4 Untersuchungen im System Ba-Si-C

4.4.1 Ausgangssubstanzen und Darstellungsmethode

Als Ausgangssubstanzen dienten Pulver von BaC_2 (Alfa Aesar, 99,99 Masse-%), $\beta\text{-SiC}$ (Alfa Aesar, 99,98 Masse-%), Silicium (Alfa Aesar, 99,9 Masse-%) und Graphit (Fluka, 99,9 Masse-%). Als „Kohlenstoff“-Quelle erwies sich Graphit-Pulver im Gegensatz zu dem sehr feinteiligen „Carbon Black“, das sich nur sehr schlecht zu Tabletten verpressen lässt, am geeignetsten.

Gemenge aus unterschiedlichen Mol-Verhältnissen der Ausgangsstoffe wurden unter Argon-Atmosphäre in einer Glovebox homogenisiert und im Anschluss zu Tabletten verpresst. Die Tabletten wurden in einem Hochtemperatur-Ofen vom Typ FSW 100/150-2200 LA/PS (Firma FCT-Anlagebau, Sonnenberg) bei Temperaturen von 800-1200°C über einen Zeitraum von 4 - 40 h unter Vakuum (10^{-3} mbar) gesintert.

Ferner wurden Proben in einem Lichtbogenofen bei einer Temperatur von $>2500^\circ\text{C}$ (3-5 s) unter Helium-Atmosphäre aufgeschmolzen. Schließlich wurden Tabletten aus BaC_2 und Si (Mol-Verhältnis 1:1) sowie aus BaC_2 und $\beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 1:1) in einer geschlossenen Tantalampulle 40 Stunden bei einer Temperatur von 1000°C in einem Hochtemperatur-Ofen vom Typ FSW 100/150-2200 LA/PS (Firma FCT-Anlagebau, Sonnenberg) im Vakuum gesintert. Danach wurde die Tantalampulle unter Argon-Atmosphäre (Glovebox) in Quarzglas-Kapillaren für anschließende Röntgenbeugungsuntersuchungen (HT-STOE-Diffraktometer) abgeschmolzen.

Die Reaktion zwischen BaC_2 , Si und C bzw. BaC_2 und $\beta\text{-SiC}$ wurde auch in einem Hochtemperatur-Röntgendiffractometer (Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt) „in situ“ verfolgt. Dazu wurden die Edukte unter Argon-Atmosphäre (Glovebox) vermengt und in kommerzielle Quarzglas-Kapillaren ($\varnothing = 1,00$ mm; Firma Heiligenberg GmbH) eingebracht und mit einem Fettpfropfen verschlossen. Die Messung der Probe erfolgte dann „in situ“ im HT-Diffraktometer bei 25-1000°C (Aufheitzschritte jeweils 50°C).

Tabelle 4.4.1: Probenansätze (Edukte) und Sinterbedingungen im System Ba-Si-C.

Probe	Mol-Verhältnis				Sinterbedingungen
	BaC ₂	Si	C	β-SiC	T(°C); t (h); Atm.
1. BaC ₂ + Si + C	1	1	1	-	800°C-1200°C (Schritte: 50°C); 4 - 40 h; Vakuum
2. BaC ₂ + Si + C	1	2	1	-	800°C-1200°C (Schritte: 50°C); 4 - 40 h; Vakuum
3. BaC ₂ + Si + C	1	1	1	-	~2500°C; ~5 s; Helium (LBO)
4. BaC ₂ + Si	1	1	-	-	800°C-1200°C (Schritte: 50°C); 4 - 40 h; Vakuum
4. BaC ₂ + Si	1	1	-	-	1000°C (im Tantalampulle); 40 h; Vakuum
5. BaC ₂ + Si	1	1	-	-	~2500°C; ~5 s; Helium (LBO)
7. BaC ₂ + β-SiC	1	-	-	1	800°C-1200°C (Schritte: 50°C); 4 - 40 h; Vakuum
8. BaC ₂ + β-SiC	1	-	-	1	~2500°C; ~5 s; Helium (LBO)
9. BaC ₂ + β-SiC	1	-	-	1	RT-1000°C (Schritte: 50°C (1 h) „in situ“ am HT-Diffraktometer); 20 h; Argon-Atmosphäre

4.4.2 Charakterisierung

Nach vierstündiger Reaktion bei 1200°C ergab die Röntgenbeugung (Flächenpräparat; Siemens D5000; Cu K_{α1}-Strahlung) eine überwiegende Umsetzung zum kubischen Siliciumcarbid (β-SiC) und unbekannte Reflexe. Um die Bildung von β-SiC zurückzudrängen, wurde versucht, die Reaktionsbedingungen durch Änderung von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit zu optimieren. Dazu wurden in einer eigenen Versuchsreihe 30 Proben aus BaC₂, Silicium und Kohlenstoff bei Temperaturen von 800-1200°C und Reaktionszeiten von 4-40 h gesintert. Unterhalb von 1000°C und Reaktionszeit <10 h reagierten die Edukte nur teilweise miteinander. So konnten in den Beugungsdiagrammen, neben den Ausgangssubstanzen Silicium und Kohlenstoff im Wesentlichen nur Silicide wie Ba₂Si und Ba₅Si₃ nachgewiesen werden. Mit zunehmender Reaktionszeit (>10 h) entstand zudem etwas β-SiC. Alle Proben zeigten unter dem Elektronenmikroskop (REM-Rückstreuelektronen-Aufnahmen) eine inhomogene Zusammensetzung.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen und XRD-Messungen lieferten in den Reaktionsprodukten nach Reaktionen bei Temperaturen >1200°C keine Hinweise mehr

auf das Vorhandensein nicht umgesetzter Ausgangsprodukte. Hauptreaktionsprodukt war bei allen Proben β -SiC. Reaktionszeiten > 4 h hatten keinen Einfluss mehr auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

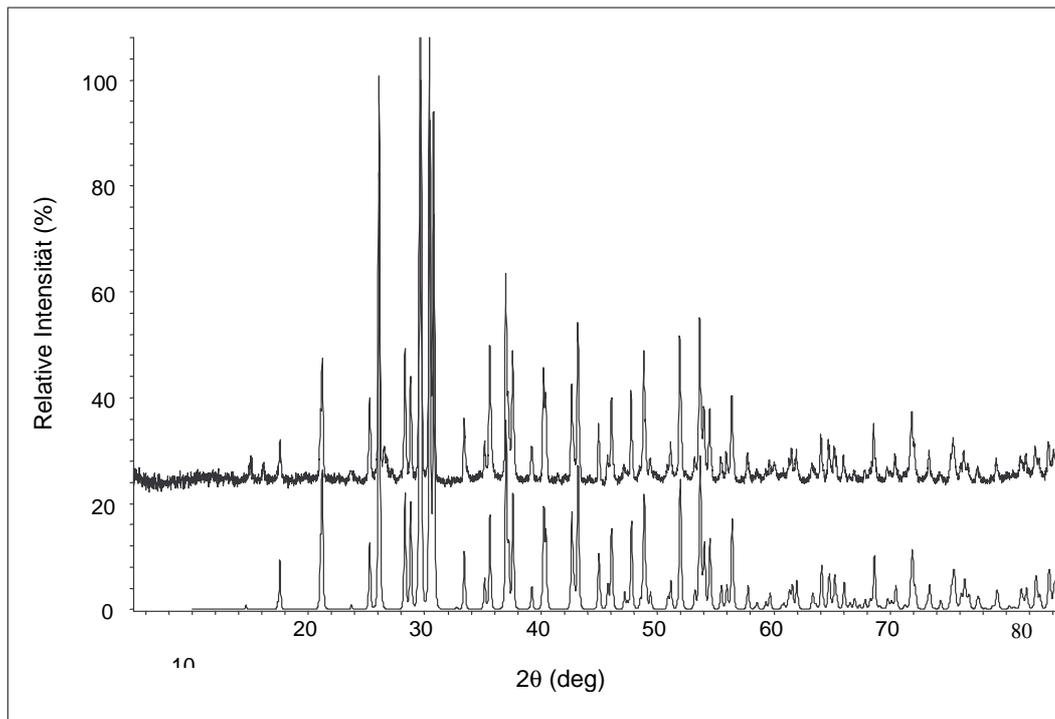


Abbildung 4.4.1: XRD-Diagramm des Reaktionsproduktes aus Bariumcarbid, Kohlenstoff und Silicium (1050°C, 10 h; Vakuum) (obere Kurve); Simuliertes Beugungsdiagramm von Ba₂SiO₄ (untere Kurve).

Die Minimierung der β -SiC-Bildung wurde bei einer 10-stündigen Reaktion bei 1050°C erreicht. Diese Reaktionsbedingungen führen zu einem Reaktionsprodukt, das nur β -SiC (unter dem Elektronenmikroskop leicht als faserförmige Aufwachsung zu erkennen; Abbildung 4.4.2) und einer zunächst unbekanntem Verbindung enthielt. Diese unbekanntem Verbindung war jedoch nicht etwa eine neue ternäre Ba-Si-C-Verbindung, sondern ließ sich als Ba₂SiO₄ (Abb. 4.4.1) identifizieren. Als problematisch erwies sich die Röntgenmessung. Es zeigte sich nämlich, dass sich das gepulverte Reaktionsprodukt während der Messung (Flächenpräparat; Siemens D5000) mit der Zeit durch die Luftfeuchtigkeit zersetzte (Bildung von Ba₂SiO₄).

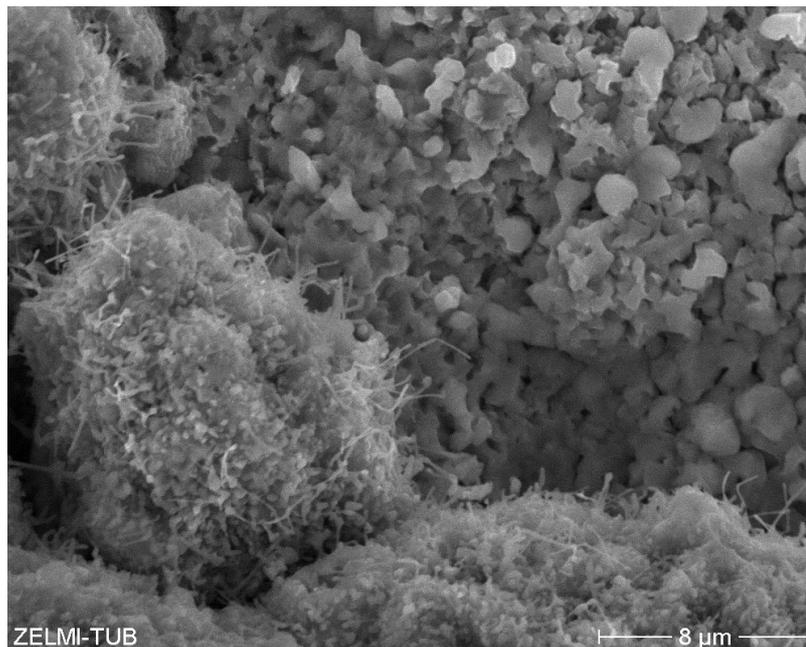


Abbildung 4.4.2: REM-Aufnahme einer Probe aus BaC₂, Silicium und Graphit nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden bei 1050°C. Auf der linken und unteren Bildhälfte sind Aufwachsungen von faserförmigem β -SiC deutlich zu erkennen.

Um eine Zersetzung des Reaktionsproduktes durch die Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurde das Reaktionsprodukt in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre in Quarzglas-Kapillaren abgefüllt und anschließend auf einem Diffraktometer mit Debye-Scherrer-Geometrie (Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt) vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4.3 wiedergegeben.

Abbildung 4.4.3 zeigt, dass die Bildung von Siliciumcarbid weitgehend unterdrückt wurde. Das Entstehen von Ba₂SiO₄ konnte jedoch nicht verhindert werden.

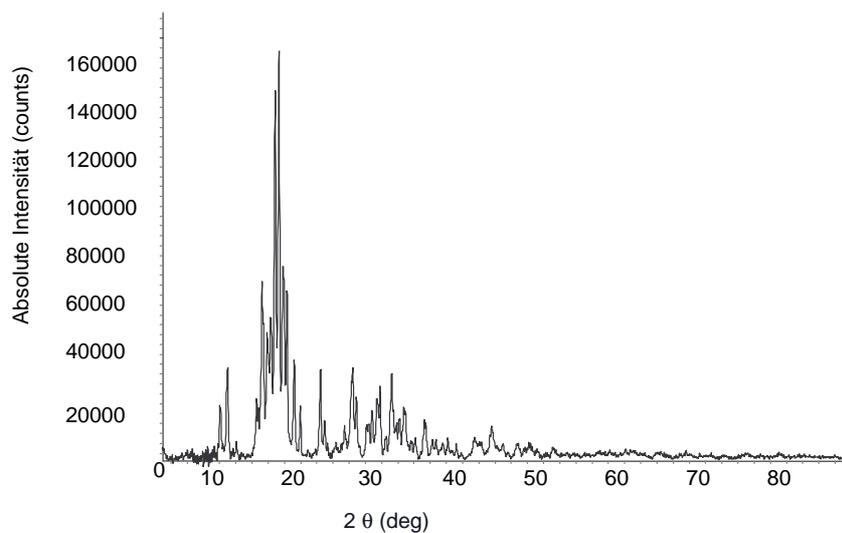


Abbildung 4.4.3: Pulverbeugungsdiagramm (Messung in Quarzglas-Kapillare; Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Reaktionsproduktes (1000°C; 10 h; Vakuum) aus BaC_2 und Silicium.

Weiterhin wurde ein Pressling aus BaC_2 und Si im Hochtemperatur-Lichtbogenofen bei einer Temperatur $>2500^\circ C$ in ~ 4 s aufgeschmolzen. Aufgrund der geringeren Oberfläche des Schmelzkuchens gegenüber den entsprechenden Pulverproben, zeigte sich das kompakte Reaktionsprodukt deutlich feuchtigkeitsunempfindlicher. Die Ergebnisse der entsprechenden Röntgenmessung sind in Abbildung 4.4.4 dargestellt. Neben den Reflexen von β -SiC wurden weitere, keiner bekannten Verbindung zuordenbare Reflexe detektiert, deren Indizierung aufgrund ihrer geringen Intensität nicht vorgenommen werden konnte.

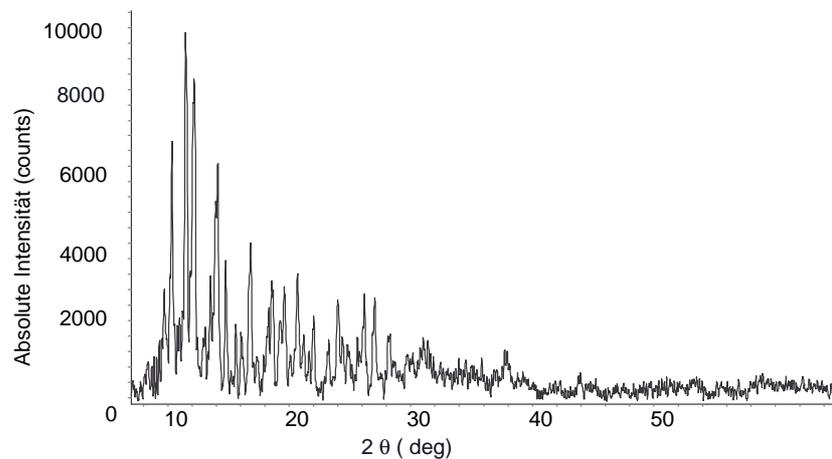


Abbildung 4.4.4: Pulverbeugungsdiagramm (Messung in Quarzglas-Kapillare; Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Reaktionsproduktes ($>2500^{\circ}\text{C}$; ~ 4 s; Helium-Atmosphäre) aus BaC_2 und Silicium.

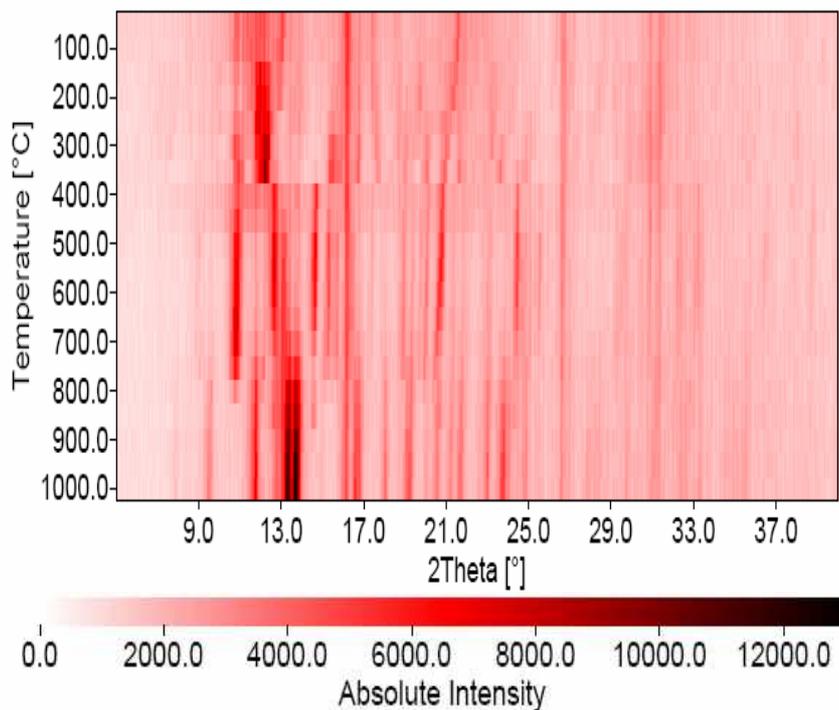


Abbildung 4.4.5: „In situ“ Beugungsdiagramm (Messung in Quarzglas-Kapillare) der Reaktion $\text{BaC}_2 + \beta\text{-SiC}$ in einem Temperaturbereich von $25\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ (HT-Diffraktometer, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt).

Zur Vermeidung der Bildung von Ba_2SiO_4 wurde $\beta\text{-SiC}$ als „stabile“ Silicium-Quelle eingesetzt und zusammen mit BaC_2 „in situ“ in einem HT-Diffractometer (Reaktionstemperatur von 25-1000°C) zur Reaktion gebracht und dabei zugleich unter dem Röntgenstrahl vermessen. Das resultierende Beugungsdiagramm (Abb. 4.4.5) zeigt, dass es mindestens zwei Umwandlungsbereiche gibt. In einem Temperaturbereich von 450-750°C treten neben $\beta\text{-SiC}$ und Ba_2Si zusätzliche, keiner Verbindung zuordenbare Reflexe auf. Ab 800°C werden wiederum die Verbindungen $\beta\text{-SiC}$ und Ba_2SiO_4 identifiziert. Die Bildung des unerwünschten Ba_2SiO_4 ist wahrscheinlich durch die Reaktion der Proben mit dem SiO_2 aus der Quarzglas-Kapillare ab 800°C zu erklären.

5 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Darstellung und Charakterisierung von neuartigen keramischen Verbindungen im System Metall-Silicium-Kohlenstoff (Metall = Co, Cr, Al, Ca, Mg und Ba). Die Darstellung erfolgte bei hohen Temperaturen aus den Edukten Metall, Silicium und Kohlenstoff (bzw. Metall und Siliciumcarbid) unter reduzierenden Bedingungen (Hochtemperatursynthese). Anschließend wurden die Reaktionsprodukte mittels Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Bei der Charakterisierung lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Pulverbeugung mit kommerziellen Laborgeräten und Synchrotron-Messungen am Hasylab (DESY, Hamburg). Die erhaltenen Beugungsdiagramme wurden mit der Rietveld-Methode verfeinert.

Ausgehend vom Siliciumcarbid wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von β -SiC-Pulver aus Silicium-reichen nachwachsenden Rohstoffen (z. B. Reishülsen und Bambusstamm, die in Indonesien in großen Mengen vorkommen)) untersucht. So gelang es β -SiC-Pulver aus carbonisierten Reishülsen und Bambusstamm durch vierstündige Reaktion im Vakuum bei 1500°C reproduzierbar darzustellen. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich landwirtschaftliche Abfallprodukte wie Reishülsen und Bambusstamm ökologisch und ökonomisch zur technischen SiC-Produktion einzusetzen.

Durch Ca- sowie Mg-Dotierungen von β -SiC in Form von CaC_2 bzw. Mg-Pulver (1950°C; 2 h; Vakuum) wurde die Bildung von α -SiC beobachtet. Die Umwandlung des kubischen β -SiC in das hexagonale α -SiC erfolgt unter Normaldruck bei einer Temperatur von ~2200°C. Durch eine Dotierung mit den Erdalkalielelementen Calcium und Magnesium gelingt es α -SiC bis zu 12 Masse-% bezogen auf den Gesamt-SiC-Gehalt im Stabilitätsbereich von β -SiC ($T < 2200^\circ\text{C}$) zu stabilisieren. Diese Stabilisierung wurde bei der Dotierung mit anderen Metallen nicht beobachtet.

Festkörperreaktionen im System Co-Si-C (Temperaturbereich: 1200-1800°C) führten zu keiner Bildung von ternären Verbindungen oder binären Cobaltcarbiden, sondern es

entstanden stets binäre Silicide neben Siliciumcarbid (β -SiC) und Kohlenstoff. Bei einer Reaktionstemperatur von 1400°C konnte eine neue Modifikation von CoSi in einer Matrix von β -SiC und Kohlenstoff dargestellt werden. Die Strukturaufklärung der neuen Modifikation von CoSi durch Cu $K_{\alpha 1}$ - Röntgenstrahlung ergab eine kubische Modifikation im CsCl-Typ mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und dem Gitterparameter $a = 281,62(2)$ pm. Synchrotron-Untersuchungen bestätigten die gefundene Kristallstruktur. Eine Härteprüfung nach Vickers zeigt, dass die CoSi(CsCl-Typ)-Modifikation im Vergleich zur umgehenden SiC/C-Matrix eine deutlich geringere Härte, die den Härten von intermetallischen Verbindungen vergleichbar ist, aufweist. Bandstrukturrechnungen liefern einen Wert von 0,8 eV für die Bandlücke, der typisch für einen Halbleiter ist und zwischen Silicium (1,1 eV) und Germanium (0,72 eV) liegt. Die „Kombination“, chemisch inerte und zugleich formstabile SiC/C-Matrix einerseits sowie Halbleiter-Eigenschaften andererseits führen möglicherweise zu interessanten Anwendungsmöglichkeiten in der Technik z. B. als ein erfolgversprechender Konkurrent gegenüber Silicium in der Elektronik. Vorteilhaft für die Anwendung ist auch die hohe Temperaturbeständigkeit der kompakten Probe; CoSi(CsCl-Typ) bleibt in der β -SiC-Matrix bis $\sim 1600^\circ\text{C}$ stabil.

Untersuchungen im System Cr-Si-C (Temperaturen: 1000-1800°C) zeigen, dass vielphasige Reaktionsprodukte entstehen, die eine ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ neben Cr_3C_2 , Cr_3Si , und SiC erhalten. Eine Optimierung der Darstellungsbedingungen mit dem Ziel ein möglichst einphasiges Produkt zu erhalten, wurde durch die Umsetzungen vom Chrom mit Silicium und β -SiC in unterschiedlichen Verhältnissen in einem Temperaturbereich zwischen 1000-1200°C erreicht. Eine Umsetzung der Edukte im Verhältnis von Cr:Si: β -SiC = 5:2:1 (1200°C, 40 h; Vakuum) ergibt ein zweiphasiges Reaktionsprodukt mit ~ 92 Masse-% einer ternären Verbindung $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ und ~ 8 Masse-% β -SiC.

Die ternäre Verbindung kristallisiert hexagonal (Raumgruppe: $P6_3/mcm$ (Nr. 193); Gitterparameter $a = 698,45(2)$ pm, $c = 474,07(1)$ pm und ist isostrukturell zu der Verbindung $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$. Die Struktur leitet sich vom Kristallgitter des Cr_5Si_3 ab. Dabei besetzen die Kohlenstoffatome in die Oktaeder-Lücken des Cr_5Si_3 -Gitters. Es handelt sich bei der ternären Verbindung $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ um eine Einlagerung von Kohlenstoff auf

vorgegebene Positionen im Kristallgitter des hexagonalen Cr_5Si_3 . In der Literatur wird für ternäre Verbindungen wie das dargestellte $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ vorausgesagt, dass es sich dabei möglicherweise um nichtoxidische Supraleiter handeln könnte. Leitfähigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen wurden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Theoretische Überlegungen von *Park et. al* [82] zur Bildung von binären Carbiden und Siliciden sowie zur Bildung von ternären Carbiden aus Festkörperreaktionen im System M-Si-C, konnten durch die Ergebnisse der Untersuchungen in den Systemen Co-Si-C und Cr-Si-C bestätigt werden. So ist das System Co-Si-C ein gutes Beispiel für den von *Park et. al* postulierten Typ I-Mechanismus nachdem ausschließlich die Bildung von Metallsiliciden zu erwarten ist. Hingegen erlaubt der Typ II-Mechanismus die Bildung von Metallcarbiden, Metallsiliciden und ternären Carbiden, was im Rahmen dieser Arbeit am Cr-Si-C-System gezeigt werden konnte.

Keramisches Komposit-Material auf Basis von Al-Si-C ist aufgrund einer Vielzahl von ausgezeichneten Materialeigenschaften heute bereits von großem technischem Interesse. Bislang verhindert allerdings die häufig auftretende Bildung von hydrolyseempfindlichem Aluminiumcarbid Al_4C_3 eine breitere technische Anwendung. Aus diesem Grund lag es nahe die Darstellung der $\text{Al}_4\text{SiC}_4/\text{SiC}$ -Matrix zu reproduzierbar zu optimieren. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von elementarem Aluminium, Siliciumcarbid und Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1450°C über acht Stunden im Vakuum die Bildung von Al_4C_3 unterdrückt wird und einzig die gewünschte $\text{Al}_4\text{SiC}_4/\text{SiC}$ -Matrix entsteht.

Untersuchungen im System Ba-Si-C ergaben eine mögliche neue Verbindung. Aufgrund der geringen Intensität der Röntgenbeugungsreflexe sowie der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der Probe konnte sie nicht näher charakterisiert werden. Auch „in situ“ Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen in abgeschmolzenen Quarzglas-Kapillaren führten aufgrund von Reaktionen der Proben mit der Quarzkapillarwand lediglich zur Bildung von Ba_2SiO_4 . Möglicherweise würden Röntgenuntersuchungen unter Schutzgas (z. B. in einer Glovebox) hier zu den gewünschten Ergebnissen führen.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass es auf dem Wege der klassischen Festkörperreaktion schwierig ist ternäre Carbide aus ihren Elementen zu synthetisieren. Ein wesentliches Problem ist dabei die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von Siliciumcarbid (β -SiC). In den meisten Fällen entstehen Reaktionsprodukte, die neben β -SiC noch mehrere binäre Carbide und/oder binäre Silicide enthalten, was die Charakterisierung der einzelnen Komponenten durch die Röntgenbeugung erschwert. Durch Variation der Reaktionsparameter Temperatur und Zeit ist es dennoch möglich geeignete „Temperatur/Zeit-Fenster“ für die Bildung bislang unbekannter Modifikationen oder Verbindungen im System M-Si-C zu finden. Die Reaktionsprodukte konnten sehr gut reproduziert werden, was z. B. im Falle der $\text{Al}_4\text{SiC}_4/\text{SiC}$ -Komposite durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen zu einer deutlich verbesserten Produktqualität führt und damit zukünftig eine breitete technische Anwendung ermöglichen sollte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, *Mh. Chem.*, **85**, **1954**, 245-272.
- [2] M. H. Gerdes, A. M. Witte, W. Jeitschko, A. Lang und B. Künnen, *J. Solid State Chem.*, **138**, **1998**, 201-206.
- [3] J. Mayer and I. Shidlovsky, *Inorganic Chem.*, **8(6)**, **1969**, 1240-1243.
- [4] R. Radhakrishnan, J. J. Williams, und M. Akinc, *J. Alloys and Compounds*, **285**, **1999**, 85-88.
- [5] E. H. Kisi, J. A. A. Crossley, S. Myhra und M. W. Barsoum, *J. Phys. Chem. Solids*, **59(9)**, **1998**, 1437-1443.
- [6] S. Gorsse and Y. Le Petitcorps, *Composites Part A*, **29A**, **1998**, 1221-1227.
- [7] Y. Du and J. C. Schuster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83(1)**, **2000**, 197-203.
- [8] A. R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and polytypism in crystals", John Wiley and Sons, New York, **1966**.
- [9] N. W. Jepps and T. F. Page, *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **7**, **1983**, 259-301.
- [10] L. S. Ramsdell, *Am. Mineralogist*, **32**, **1947**, 64-82.
- [11] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, *Appl. Phys.*, **A65**, **1997**, 587-596.
- [12] R. F. Davis, "Recent Advances Regarding The Definition of The Atomic Environment, Film Growth and Microelectronic Device Development in Silicon Carbide", *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, R. Freer (Ed.), **185**, **1990**, 589.
- [13] P. Krishna, "Crystal Growth and Characterisation of Polytype Structures", Pergamon Press, Oxford, **1983**.
- [14] W. F. Knippenberg, *Phillips Res. Rept.*, **18**, **1963**, 161-274.
- [15] D. Pandey, P. Krishna, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **7**, **1983**, 213-257.
- [16] M. S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki, *J. Mat. Res.*, **10(3)**, **1996**, 659.
- [17] J. M. Bind, *Mater. Res. Bull.*, **13(2)**, **1978**, 91-96.
- [18] G. G. Gnesin, A. V. Kurdyumov, G. S. Oleinik, *Neorg. Mater.*, **9(7)**, **1973**, 1166-1168.
- [19] W. F. Knippenberg, G. Verspui, G. A. Bootsma, *Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci.*, **205**, **1972**, 163-170.

- [20] G. S. Oleinik, N. V. Danilenko, *Metallofizika i Noveishie Tekh.*, 19(7), **1997**, 48-52.
- [21] S. S. Shinozaki, J. Hangas, K. R. Carduner, M. J. Rokosz, K. Suzuki, N. Shinohara, *J. Mat. Res.*, 8(7), **1993**, 1635-1643.
- [22] J. K. Lee, H. H. Kang, J. G. Park, E. G. Lee, *Yoop Hakhoechi*, 35(4), **1998**, 413-419.
- [23] S. Shinozaki, R. M. Williams, B. N. Juterbock, W. T. Donlon, J. Hangas, C. R. Peters, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64(10), **1985**, 1389-1393.
- [24] G. D. Zhan, R. J. Xie, M. Mimoto, Y. W. Kim, *J. Am. Cer. Soc.*, 84, **2001**, 5.
- [25] X. Y. Yang, G. Y. Shi, H. Huang, Y. Wu, *Science in China*, 42(1), **1999**, 54-59.
- [26] S. Gierlotka, S. Stel'Makh, B. Palosz, *Pol. Materials Research Society Symposium Proceedings*, 410, **1996**, 229-233.
- [27] X. Y. Yang, Y. K. Wu, H. Q. Ye, *Philosophical Magazine Letters*, 80(5), **2000**, 333-339.
- [28] M. L. Duval-Riviere, J. Vicens, "Plastic Deformation of Ceramics", *Proceedings of an International Engineering Foundation Conference on the Plastic Deformation of Ceramics*, **1995**, 445-456.
- [29] P. Krishna, R. C. Marshall, C. E. Ryan, *J. Cryst. Growth*, 8(1), **1971**, 129-131.
- [30] P. Krishna, R. C. Marshall, *J. Cryst. Growth*, 9(1), **1971**, 319-325
- [31] P. Krishna, R. C. Marshall, *Adv. X-Ray Anal.*, 14, **1971**, 67-77.
- [32] S. I. Vlaskina, D. H. Shin, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(1A/B), **1999**, 27-29.
- [33] S. Turan, K. M. Knowles, *J. Am. Cer. Soc.*, 79(11), **1996**, 2892-2896.
- [34] H. Tanaka, S. Takekawa, M. Tsutsumi, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 99, **1991**, 376-379.
- [35] J. W. Yang, P. Pirouz, *J. Mat. Res.*, 8(11), **1993**, 2902-2907.
- [36] Hunter, *US-Patent*, Nr. US5723391.
- [37] M. Bickermann, „Herstellung von undotiertem und bordotiertem SiC“, *Hausseminar*, Universität Erlangen, Nürnberg, 4. Juli **2000**
- [38] E. G. Acheson, "On Carborundum", *Chem. News*, 68, **1893**, 179.
- [39] E. G. Acheson, *US Patent*, 3 962 406, **1893**.
- [40] J. A. Lely, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 8, **1955**, 229.

- [41] R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, **1965**, 227.
- [42] B. K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, *Mater. Sci. And Engin.*, A220, **1996**, 8-14.
- [43] B. K. Yen, *J. All. Comp.*, 268, **1998**, 266-269.
- [44] B. K. Yen, *J. Appl. Phys.*, 81(10), **1997**, 7061-7063.
- [45] R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin and B. Henner, *J. Mater. Chem.*, 10(9), **2000**, 2173-2182.
- [46] R. Moene, H. Th. Boon, J. Schoonman and J.A. Moulijn, *Carbon*, 34(5), **1996**, 567-579.
- [47] R. Moene, F. W. Tazelaar, M. Makkee and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, 170, **1997**, 311-314.
- [48] W. Verbeek, U.S. Patent 3, 853567, **1974**.
- [49] S. Yajima, et. al., *Chem. Letter*, **1975**, 931.
- [50] V. Raman, V. K. Parashar, S. Dhakate, O. P. Bahl and U. Dhawan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4), **2000**, 952-954.
- [51] W. F. Knippenberg and G. Verspui, „Silicon Carbide 1972“, University of South Carolina Press, **1973**, 108.
- [52] C. B. Cutler, *U.S. Patent*, 3, 754076, **1973**.
- [53] G. J. Lee and I. B. Cutler, *Am. Ceram., Ceram. Soc. Bull.*, 54(2), **1975**, 195-198.
- [54] C.E. Ryan, I. Berman, R. C. Marshall, D. P. Considare and J. J. Hawley, *J. Crystal Growth*, 1, **1967**, 255.
- [55] N. J. Parrath, „Fibre Reinforced Materials Technology“, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
- [56] M. Egashira, H. Katsuki, M. Mori, H. Kaneko, W. Kurahashi and S. Kawashiwi, *Yogyo Kyokai Shi*, 93, **1985**, 535.
- [57] Won-Seon Seo and K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(10), **2000**, 2584-2592.
- [58] I W. Karyasa and D. Walter, "Silicon carbide: Its industrial applications and prospects, *Proceeding Book: 7. Indonesian Student's Scientific Meeting (ISSM)*, Berlin, **2002**, 443-447.
- [59] D. F. Houston, "Rice Hulls", *Rice Chemistry and Technology*, American Association of Cereal Chemists, inc., St Paul, MN, **1972**, 301-52.
- [60] E. Natajara, A. Nordin, A. N. Rao *Biomass&Energy*, 14(5-6), **1998**, 533.
- [61] *Balipost*, September 3, **2003**.

- [62] N. A. L. Mansour and S. B. Hanna, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 78, **1979**, 132.
- [63] S. R. Nutt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, **1988**, 149.
- [64] A. K. Ray, G. Mohanty G and A. Ghose, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, **1991**, 277.
- [65] R. V. Krishnarao, Y. R. Mahajan and T. J. Kumar, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18, **1998**, 147.
- [66] F. J. N. Romera and F. R. Reinso, *J. Mater. Sci.*, 31, **1996**, 779.
- [67] G. Padmaja and P. G. Mukunda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, **1999**, 1393.
- [68] S. K. Singh, L. Stachowicz, S. L. Girshick and E. Pfender, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, **1993**, 659
- [69] S. K. Singh, K. M. Parida, B. C. Mohanty and S. B. Rao, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 54, **1995**, 29.
- [70] T. Ding, D. Wan, C. Wang, and F. Zhang, "Large and systematic silicon isotope fractionation discovered in single sticks of bamboo", *Goldschmidt Conference Abstracts*, **2003**, A79.
- [71] A. Leriche and F. Cambier, "Synthesis of Silicon Carbide of Different Morphologies and the Effect of Second Phase in Ceramic Composites", *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, R. Freer (Ed.), 185, **1990**, 69-85.
- [72] Transceram, Werbematerial der Firma Transceram GmbH.
- [73] CREE, Werbematerial der Firma Cree Research Inc., Dezember **1998**.
- [74] E. Riedel (Hrsg), "Moderne Anorganische Chemie", de Gruyter, Berlin, New York, **1999**, 424-432.
- [75] S. Zhang and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, 26, **1991**, 3685.
- [76] P. A. G. O'Hare, K. Watling and G. A. Hope, *J. Chem. Thermodynamics*, 31(11), **1999**, 1385-1395.
- [77] Z. A. Munir, J. B. Holt (Eds), „Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperatur Materials“, VCH, New York, **1991**, 1.
- [78] T. Lou, G. Fan, B. Ding, Z. Hu, *J. Mater. Res.*, 12, **1997**, 1172.
- [79] R. Steudel, „Chemie der Nichtmetalle“, de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, 498-499.
- [80] Y. Du und J. C. Schuster, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8), **2000**, 2067-2073.
- [81] W. F. Seng und P. A. Barnes, *Mater. Sci. & Engi.*, B76, **2000**, 225-231.

- [82] J. S. Park, K. Landry, und J. H. Perepezko, *Mater. Sci. & Engi.*, A259, **1999**, 279-286.
- [83] J. C. Lee, H. K. Seok und H. I. Lee, *Mater. Res. Bull.*, 34(1), **1999**, 35-42.
- [84] J. V. Foltz and C. M. Blackmon, *Metal Matrix Composites, Advance Materials & Processes 12/98*, adapted from ASM Handbook, Nonferrous Alloys, Vol.2, **1998**.
- [85] P. Rodriguez and J. M. Fusaro, Integration of Heat Exchanger with High Current Hybrid Power Module, *ASME EEP-Vol. 19-2. Advances in Electronic Packaging. Volume 2*, **1997**.
- [86] Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka, H. Kawabata, *J. Mater. Sci.* 15, **1980**, 575-580.
- [87] Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka, H. Kawabata, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, **1980**, 255-256.
- [88] J. Schoennahl, B. Willer, M. Daire, *J. Solid State Chem.* 52, **1984**, 163-173.
- [89] R. G. Behrens, G. H. Rinehart, *J. Am. Ceram. Soc.* 67(8), **1984**, 575-578.
- [90] A. Yamaguchi, S. Zhang, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103(1), **1995**, 20-24.
- [91] K. Inoue and A. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(6), **2003**, 7048.
- [92] W. J. Clegg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (5), **2000**, 1039-1043.
- [93] V. Vohn, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *J. All. Comp.*, 284, **1999**, 132-137.
- [94] M. von Laue, "Concerning the Detection of X-ray Interference", Nobel Lecture, November 12, **1915**.
- [95] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 87, **1913**, 43.
- [96] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 22, **1967**, 151-152.
- [97] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, **1969**, 65-71.
- [98] R. E. Dinnebier, „Kristallstrukturbestimmung molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern“, *Habilitationsschrift*, **1999**.
- [99] M. Tremayne, B. M. Kariuki, und K. D. M. Harris, *J. Appl. Cryst.*, 29, **1996**, 211-214.
- [100] M. Tremayne, B. M. Kariuki, und K. D. M. Harris, *J. Mater. Chem.*, 6(9), 1601-1604.
- [101] K. Shankland, W. I. F. David und T. Csoka, *Z. Krist.*, 212, **1997**, 550-552.
- [102] R. E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler, und P. W. Stephens, *Inorg. Chem.*, 36(16), **1997**, 3398-3401.

- [103] R. E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler, P. Norby und P. W. Stephens, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 4996-5000.
- [104] J. Rodríguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, **1990**, 127; J. Rodríguez-Carvajal, An Introduction to The Program Fullprof 2000, Version July **2001**.
- [105] A. C. Larson and D. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **2000**.
- [106] D. Walter, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen, **1996**.
- [107] D. Schultz, „Differentialthermoanalyse“, Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1969**.
- [108] ISO 14705
- [109] R. Pöttgen, T. Gulden und A. Simon, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, **43**, **1999**, 133-136.
- [110] D. Bangert, L. Klehr, *Härteprüfung Brinell und Vickers*, **2002**.
- [111] I W. Karyasa, D. Walter, *Proceedings Book: 7. Indonesian student`s scientific meeting (ISSM)*, Berlin, **2002**, 449-453.
- [112] M. F. Souzaç, P. S. Batista, I. Regiania, J. B. L. Liboriob, D. P. F. de Souzaç, *Materials Research*, **3(2)**, **2000**, 25-30
- [113] S. K. Singh, B. C. Mohanty and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, **25 (6)**, **2002**, 561-563.
- [114] I W. Karyasa and D. Walter, “X-ray diffraction study on phase transformation of doped and vacuum sintered β -SiC”, *Proceeding Book: 8. Indonesian Student`s Scientific Meeting (ISSM)*, Delft, **2003**, 175-179.
- [115] I W. Karyasa and D. Walter, “X-ray powder diffraction study on high temperature vacuum sintered silicon carbide (SiC) synthesized from carbonized rice husk”, *PubScieAEIF 3*, **2003**, 1-6.
- [116] B. Boren, *Journal ARKGAJ*, **11**, **1933**, 1-28
- [117] S. Geller, *Acta Cryst.*, **8**, **1955**, 83-87.
- [118] H. von Känel, C. Schwarz, S. Goncalves-Conto and E. Müller, *Phys. Rev. Let.*, **74**, **1995**, 1163-1166
- [119] D. Walter, I W. Karyasa, E. Irran, “Synthese und Charakterisierung eines Cobaltsilicids (CoSi) vom CsCl-Typ“, *Kurzreferate Band 8, GDCh-Jahrestagung Chemie*, München, **2003**, 157.

- [120] I W. Karyasa and D. Walter, "A new cobalt monosilicide (CoSi) with CsCl structure stabilized by β -SiC", *Proceeding Book: 8. Indonesian Student's Scientific Meeting (ISSM)*, Delft, **2003**, 180-185.
- [121] Y. Imai, M. Mukaida, K. Kobayashi, T. Tsunoda, *Intermetallics*, 9, **2001**, 261-268.
- [122] W. Wong-Ng, et al., *Powder Diffraction*, 2, **1987**, 110.
- [123] J. Clarke, K. H. Jack, *J. Phys. Soc. Japan*, **1951**, 1004-1005.
- [124] S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, **1961**, 1213-1219.
- [125] Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 25 (21), **1985**, 60.
- [126] E. Parthe, W. Jeitschko and V. Sadagopan, *Monatsh. Chem.*, 86, **1955**, 182.
- [127] I W. Karyasa and D. Walter, "Solid state reactions in the Cr-Si-C system", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 1733.
- [128] C. H. Dauben, D. H. Templeton and C. E. Myers, *J. Phys. Chem.*, 60, **1956**, 443-445
- [129] I W. Karyasa and D. Walter, "Solid state reactions of aluminium and silicon carbide", *Proceeding Book: 9. Indonesian Student's Scientific Meeting (ISSM)*, Aachen, **2004**, in press.
- [130] I W. Karyasa and D. Walter, "Preventing the formation of Al_4C_3 in Al-Si-C ceramics", *Proceeding Book: 9. Indonesian Student's Scientific Meeting (ISSM)*, Aachen, **2004**, in press.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.1:	(a) Tetraedrische Struktur der Bindungen im SiC-Kristall. Die Bindungen zweier Si-C-Doppelschichten können entweder parallel (b) oder um 60° gedreht (c) angeordnet sein. Daraus ergibt sich eine kubische bzw. hexagonale Kristallstruktur.....	3
Abbildung 2.1.2:	Stapelfolgen der am häufigsten vorkommenden polytypen SiC-Modifikationen [11]. Dunkle Kugeln: Kohlenstoff-Atome; helle Kugeln: Silicium-Atome.....	5
Abbildung 2.1.3:	Das Si-C Phasendiagramm [41].....	8
Abbildung 2.2.1:	Mögliche Reaktionswege im System M-Si-C [82].....	21
Abbildung 2.3.1:	Reflexion der einfallenden Strahlen an den Netzebenen des Kristallgitters.....	23
Abbildung 2.3.2:	Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe in einem Elektronenmikroskop.....	29
Abbildung 2.3.3:	Prinzip der Härteprüfung nach Vickers (Oben: Seitenansicht, unten: Draufsicht).....	31
Abbildung 3.1:	Skizze eines Hochtemperatur-Rohrofens mit Korund-Rohr, Thermoelement und Gasspülung.....	33
Abbildung 3.2:	FCT Hochtemperatur-Vakuumsinteranlage.....	34
Abbildung 3.3:	Lichtbogenofen in Funktion (links); schematischer Aufbau (rechts) [109].....	35
Abbildung 3.4:	Röntgendiffraktometer D5000 Firma Siemens.....	36
Abbildung 3.6:	Das Rasterelektronenmikroskop S-2700 der Firma Hitachi (links) und sein schematischer Aufbau (rechts).....	38
Abbildung 3.7:	Schematischer Aufbau eines Universal-Härteprüfgerätes [110].....	39
Abbildung 4.1.1.1:	(a) getrocknete Reishülsen; (b) Reishülsen-Asche (400°C; 3 h; Luft); (c) Reishülsen-Asche (1000°C; 3 h; Argon-Atmosphäre); (d) β-SiC aus Reishülsen-Asche (1500°C; 4 h; Vakuum).....	41

- Abbildung 4.1.1.2: Röntgenbeugungsdiagramme der carbonisierten Reishülsen-Asche nach unterschiedlicher thermischer Belastung (oben); Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungs-Reflexe des Sinterproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) (unten).....42
- Abbildung 4.1.1.3: Röntgenbeugungsdiagramme der carbonisierten Bambus-Asche (BmbA) nach thermischer Belastung (oben); Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungs-Reflexe des Sinterproduktes (1500°C; 4 h; Vakuum) (unten).....43
- Abbildung 4.1.1.4: Schematische Darstellung einer kombinierten Bio-Energiegewinnung/SiC-Darstellung.....44
- Abbildung 4.1.2.1: Röntgendiagramme von Gemengen aus α -SiC + β -SiC.....47
- Abbildung 4.1.2.2: Der 6H-SiC-Anteil (Mol-%) versus Peakfläche 1/Peakfläche 2 (vergleiche Abbildung 4.1.2.1).....48
- Abbildung 4.1.2.3: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC₂ bei 1250°C über 4 h.....49
- Abbildung 4.1.2.4: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC₂ bei 1600°C über 4 h.....49
- Abbildung 4.1.2.5: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an CaC₂ bei 1950°C über 2 h.....50
- Abbildung 4.1.2.6: Der 6H-SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Ca-Dotierung und der Sintertemperatur (links); Der 15R-SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Ca-Dotierung und der Sintertemperatur (rechts).....51
- Abbildung 4.1.2.7: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1250°C über 4 h.....52
- Abbildung 4.1.2.8: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1600°C über 4 h.....52

- Abbildung 4.1.2.9: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme nach der Reaktion von α -SiC mit unterschiedlichen Masseanteilen an Mg bei 1950°C über 2 h.....53
- Abbildung 4.1.2.10: Der SiC-Anteil in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung und Sintertemperatur (links); Das c/a -Verhältnis der 6H-SiC-Modifikation in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung und Sintertemperatur (rechts).....53
- Abbildung 4.1.2.11: Die Gitterkonstante c/a der 15R-SiC-Modifikation in Abhängigkeit von Mg-Dotierungsgrad und Sintertemperaturen (links); Der Gitterparameter a der 3C-SiC-Modifikation (1950°C) in Abhängigkeit vom Mg-Dotierungsgrad (rechts).....54
- Abbildung 4.1.2.12: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1250°C; 4 h; Vakuum).....55
- Abbildung 4.1.2.13: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1600°C; 4 h; Vakuum).....55
- Abbildung 4.1.2.14: XRD-Diagramme der Ca-dotierten β -SiC-Proben (1950°C; 2 h; Vakuum) (Oben rechts: Ausschnitt aus dem 2θ -Winkelbereich).....56
- Abbildung 4.1.2.15: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1250°C; 4 h; Vakuum).....57
- Abbildung 4.1.2.16: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1600°C; 4 h; Vakuum).....58
- Abbildung 4.1.2.17: XRD-Diagramme der Mg-dotierten β -SiC-Proben (1950°C; 2 h; Vakuum).....58
- Abbildung 4.1.2.18: α -SiC-Anteil der mit CaC_2 (links) und Mg (rechts) dotierten Reaktionprodukte aus β -SiC (1950°C; 2 h; Vakuum) gegen den Dotierungsgrad (jeweils in Mol-%).....59
- Abbildung 4.1.2.19: Gitterparameter a von β -SiC bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (1250°C, 1600°C und 1950°C) in Abhängigkeit vom Ca-Dotierungsgrad in Mol-% (links); Das c/a -Verhältnis von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in Abhängigkeit von

- der Ca-Dotierung (1950°C; 2 h; Vakuum) (rechts).....59
- Abbildung 4.1.2.20: Gitterparameter a von β -SiC bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (1250°C, 1600°C und 1950°C) in Abhängigkeit vom Mg-Dotierungsgrad in Mol-% (links); Das c/a -Verhältnis von α -SiC (6H-SiC-Modifikation) in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung (1950°C; 2 h; Vakuum) (rechts).....60
- Abbildung 4.1.2.21: (a) REM-Aufnahme der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten undotierten β -SiC-Probe; (b) REM-Aufnahme der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe; (c) RE-REM-Bild der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe (Vergrößerung: 7500-fach); (d) EDX-Analyse der bei 1950°C (2 h) im Vakuum gesinterten Calcium-dotierten (30 Mol-%) β -SiC-Probe.....61
- Abbildung 4.1.2.22: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm der in Vakuum gesinterten β -SiC-Probe aus Reishülsen-Asche (1950°C, 2 h). Im kleinen Fenster sind die Anteile der einzelnen SiC-Modifikationen wiedergegeben.....62
- Abbildung 4.1.2.23: Beugungsdiagramm der im Vakuum unter Sinterbedingungen (1950°C; 2 h) aus Bambus-Asche dargestellten β -SiC-Probe.....64
- Abbildung 4.2.1.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte im System Co-Si bei Temperaturen von 1200°C, 1400°C und 1600°C (links); Die kubische Kristallstruktur des ϵ -CoSi [116] (rechts).....66
- Abbildung 4.2.1.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (1200°C; 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1) (unteres Diagramm) sowie aus Co und β -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (mittleres Diagramm) und aus Co und α -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (oberes Diagramm)(links); Die orthorhombische Kristallstruktur des Co_2Si (PDF-Datenbank-Nr. 4-0847) (rechts) [117]67

- Abbildung 4.2.1.3: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C.....68
- Abbildung 4.2.1.4: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt und α -SiC nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C im Vakuum.....68
- Abbildung 4.2.1.5: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cobalt und β -SiC nach vierstündiger Reaktionszeit bei 1400°C, 1600°C und 1800°C.....69
- Abbildung 4.2.1.6: XRD-Diagramme des Co-Si-Reaktionsproduktes und des Co-Si-C-Reaktionsproduktes nach identischen Reaktionsbedingungen (1400°C; 4 h; Vakuum).....69
- Abbildung 4.2.1.7: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von CoSi (CsCl-Typ). Das gemessene Diffraktogramm besteht aus Kreuzen; das berechnete Diffraktogramm sowie die Differenzkurve sind durch eine durchgehende Linie dargestellt. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an (untere Zeile: CoSi (CsCl-Typ), mittlere Zeile: 3C-SiC, obere Zeile: Graphit).....71
- Abbildung 4.2.1.8: Kristallstruktur vom CoSi(CsCl-Typ) (links); Polyeder-Darstellung (rechts).....72
- Abbildung 4.2.1.9: Rietveld-Verfeinerung einer XRD-Synchrotronmessung ($\lambda = 70,9942$ pm, Hasylab am DESY-Hamburg) des Reaktionsproduktes aus Co-Si-C (1400°C; 4 h; Vakuum). Messwerte: rote Ringe; berechnetes Diagramm: schwarze Linie; Differenzkurve: blaue Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an (obere Zeile: CoSi (CsCl-Typ), mittlere Zeile: Graphit, untere Zeile: β -SiC).....73
- Abbildung 4.2.1.10: REM-Aufnahmen (Vergrößerung 50-, 400- und 3000-fach) einer gesinterten Probe aus aus Cobalt, Silicium und Kohlenstoff (1400°C; 4 h; Vakuum); Ergebnisse der EDX-Untersuchungen der Bereiche 1 und 2 (unten rechts).....74

- Abbildung 4.2.1.11: TG-Kurve des Reaktionsproduktes aus Co, Si und C (1400°C; 4 h; Vakuum).....75
- Abbildung 4.2.1.12: XRD-Diagramme des Reaktionsproduktes aus Co, Si, und C (1400°C; 4 h; Vakuum) vor der TG-Messung (unten) und nach der TG-Messung (oben).....76
- Abbildung 4.2.1.13: Vickersseindruck mit 10 kg am Probenschliff ergab ~90 HV 10 (links) und die Kleinlasthärteprüfung lag im oben gezeigten Schliffbereich bei ca. 420 HV 1 (rechts).....77
- Abbildung 4.2.1.14: (a) Zusammenhang zwischen Brillouin-Zone, Zustandsdichte, Bandstruktur und Fermienergie; (b) die 1. Brillouin-Zone von einem kubisch-raumzentrierten Gitter (z. B. CsCl-Typ) mit ausgeblendeten hoch symmetrischem k Punkt.....78
- Abbildung 4.2.1.15: Zustandsdichten (DOS) von CoSi (CsCl-Typ) für die jeweiligen Orbitale von Cobalt und Silicium mit Spin „up“ (obere Graphik) bzw. mit Spin „down“ (untere Graphik) durch GGA-Berechnungen.....79
- Abbildung 4.2.1.16: Zustandsdichten (DOS) für Silicium im CoSi(CsCl-Typ) unter Berücksichtigung aller Orbitale (s und p) Spin „up“ (links) und Spin „down“ (rechts).....80
- Abbildung 4.2.1.17: Zustandsdichten (DOS) für Cobalt im CoSi(CsCl-Typ) unter Berücksichtigung aller Orbitale (s und p) Spin „up“ (links) und Spin „down“ (rechts).....80
- Abbildung 4.2.1.18: Resultierende Zustandsdichte (DOS) von CoSi(CsCl-Typ) aus GGA-Berechnungen.....80
- Abbildung 4.2.1.19: Resultierende Zustandsdichte (DOS) von CoSi(FeSi-Typ) (Literatur) [121].....81
- Abbildung 4.2.1.20: Resultierende Bandstrukturen von CoSi(CsCl-Typ) in Spin „up“-berechnet und Spin „down“-berechnet.....82
- Abbildung 4.2.1.21: Bandstruktur des d -Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....82

- Abbildung 4.2.1.22: Bandstruktur des *p*-Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....83
- Abbildung 4.2.1.23: Bandstruktur des *s*-Silicium-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....83
- Abbildung 4.2.1.24: Bandstruktur des *d-t2g*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....84
- Abbildung 4.2.1.25: Bandstruktur des *d-eg*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....84
- Abbildung 4.2.1.26: Bandstruktur des *d*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....85
- Abbildung 4.2.1.27: Bandstruktur des *p*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....85
- Abbildung 4.2.1.28: Bandstruktur des *s*-Cobalt-Atom-Orbitals von CoSi(CsCl-Typ); Spin „up“-berechnet (links) und Spin „down“-berechnet (rechts).....86
- Abbildung 4.2.1.29: Im System Co-Si-C nachgewiesene Cobaltsilicide. Die Pfeile geben beobachtete Umwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur an. CoSi(CsCl-Typ) wird nur in einer β -SiC-Matrix beobachtet.....87
- Abbildung 4.2.1.30: „In situ“-Röntgenbeugungsdiagramm (Quarz-Kapillare) des auf gemahlene Reaktionsproduktes (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1). Temperaturbereich: 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).....88
- Abbildung 4.2.1.31: Dreidimensionaler Ausschnitt des „in situ“-Röntgenbeugungsdiagrammes (Quarz-Kapillare) des auf gemahlene Reaktionsproduktes (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si

- und C (Mol-Verhältnis 1:1:1). Temperaturbereich: 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).....89
- Abbildung 4.2.1.32: Röntgenbeugungsdiagramm (Quarz-Kapillare) des auf gemahlen Reaktionsproduktes (1400°C, 4 h; Vakuum) aus Co, Si und C (Mol-Verhältnis 1:1:1) nach der Abkühlung auf 25°C des „in situ“ Reaktionsproduktes im Temperaturbereich von 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).....90
- Abbildung 4.2.1.33: Die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ -SiC im System Co-Si-C im Sintertemperaturbereich 1400°C – 1800°C.....92
- Abbildung 4.2.1.34: Vergleich der XRD-Diagramme (Siemens D5000, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) der Lichtbogenofen-Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Cobalt mit Silicium (unten) und aus Cobalt mit Silicium und Kohlenstoff (oben).....93
- Abbildung 4.2.2.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + β -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum.....97
- Abbildung 4.2.2.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + α -SiC (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum.....97
- Abbildung 4.2.2.3: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Cr + Si + C (Mol-Verhältnis 5:3:3) nach achtstündiger Reaktionszeit bei 1200°C, 1400°C, 1600°C und 1800°C unter Vakuum.....98
- Abbildung 4.2.2.4: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC in einer Zusammensetzung $5 \text{ Cr} + (3-z) \text{ Si} + z \beta\text{-SiC}$ ($z = 0 - 0,5$) bei 1000°C (40 h; Vakuum) mit einem Winkelsbereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$ (oben) und einem Ausschnitt mit kleinerem Winkelsbereich ($2\theta = 40 - 50^\circ$) (unten).....99
- Abbildung 4.2.2.5: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des XRD-Diagrammes eines bei 1000°C (40 h) gesinterten Produktes aus Chrom und Silicium (Mol-Verhältnis = 5:3) (Die Reflexe vom Si-Träger wurden nicht

- mitverfeinert). Messwerte: schwarze Ringe; Differenzkurve: grüne Linie, hexagonales Cr_5Si_3 beim hexagonalen $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ -Modell: rote Linie; tetragonales Cr_5Si_3 : blaue Linie und kubisches Cr_3Si : dunkelgrüne Linie.....100
- Abbildung 4.2.2.6: Kristallstruktur und Gitterparameter der tetragonalen und hexagonalen Modifikation von Cr_5Si_3101
- Abbildung 4.2.2.7: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte bei 1200°C (40 h; Vakuum).....103
- Abbildung 4.2.2.8: Rietveld-Verfeinerung des XRD-Diagrammes des Reaktionsproduktes aus $\text{Cr} + \text{Si} + \beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis = 5:2:1) bei 1200°C (40 h; Vakuum). Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ (oben) und $\beta\text{-SiC}$ (unten).....104
- Abbildung 4.2.2.9: Kristallstruktur der ternären Verbindung $\text{Cr}_5\text{Si}_{2,3}\text{C}_{0,3}$ aus XRD-Untersuchungen.....105
- Abbildung 4.2.2.10: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (Synchrotronstrahlung, $\lambda = 70,9942$ pm) von einer Probe aus Cr und $\beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündigem Sintern bei 1400°C unter Vakuum. Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: von oben nach unten jeweils die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$, Cr_3C_2 , $\beta\text{-SiC}$ und Cr_3Si106
- Abbildung 4.2.2.11: Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (Synchrotronstrahlung, $\lambda = 70,9942$ pm) von einer Probe aus Cr und $\beta\text{-SiC}$ (Mol-Verhältnis 5:3) nach achtstündigem Sintern bei 1600°C unter Vakuum. Gemessenes Diffraktogramm: rote Ringe; berechnetes Diffraktogramm und die Differenzkurve: durchgehende Linie. Die senkrechten Striche geben die Positionen der möglichen Reflexe an: von oben nach unten jeweils die ternäre Verbindung $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$,

- Cr₃C₂, 6H-SiC-Modifikation (α -SiC), 4H-SiC-Modifikation (α -SiC) und 15R-SiC-Modifikation (α -SiC).....107
- Abbildung 4.2.2.12: Rückstreuerelektronen-Abbildung (Vergrößerung: 1000-fach) einer gesinterten Probe (1400°C; 8 h; Vakuum) aus fünf Teilen Chrom und drei Teilen β -SiC (links); EDX-Diagramm dreier ausgewählter Probenbereiche (rechts).....108
- Abbildung 4.2.2.13: Im System Cr-Si-C nachgewiesene Cr₅Si₃-Modifikation und ternäre Cr_xSi_yC_z-Verbindung. Die Pfeile geben die hypothetische Umwandlung der tetragonalen Cr₅Si₃-Modifikation in die hexagonale Cr₅Si₃-Modifikation sowie den Bildungsmechanismus einer ternären Verbindung Cr_xSi_yC_z an.....110
- Abbildung 4.2.2.14: Phasenumwandlung β -SiC \rightarrow α -SiC im System Cr-Si-C im Temperaturbereich von 1600° -1800°C.....111
- Abbildung 4.3.1: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (unten) sowie aus elementarem Al und α -SiC (Mol-Verhältnis 1:1) (oben).....113
- Abbildung 4.3.2: XRD-Diagramme der Reaktionsprodukte (8 h; Vakuum) aus elementarem Al, β -SiC und Kohlenstoff (Mol-Verhältnis 4:1:3) bei einer Temperatur von 1200°C (untere Kurve) sowie bei einer Temperatur von 1450°C (obere Kurve).....114
- Abbildung 4.3.3: Kristallstruktur von Al₄SiC₄.....116
- Abbildung 4.3.4: REM-Aufnahmen der Reaktionsprodukte (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC (links) sowie aus elementarem Al und α -SiC (rechts); Vergrößerung jeweils: 7500-fach.....116
- Abbildung 4.3.5: Rückstreu-Elektronen-Aufnahme des Reaktionsproduktes (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und β -SiC; Vergrößerung: 7500-fach (links); EDX-Analyse ausgewählter Probenbereiche (rechts).....117

- Abbildung 4.3.6: Rückstreu-Elektronen-Aufnahme des Reaktionsproduktes (1450°C; 8 h; Vakuum) aus elementarem Al und α -SiC; Vergrößerung: 7500-fach (links); EDX-Analyse ausgewählter Probenbereiche (rechts).....117
- Abbildung 4.4.1: XRD-Diagramm des Reaktionsproduktes aus Bariumcarbid, Kohlenstoff und Silicium (1050°C, 10 h; Vakuum) (obere Kurve); Simuliertes Beugungsdiagramm von Ba_2SiO_4 (untere Kurve).....121
- Abbildung 4.4.2: REM-Aufnahme einer Probe aus BaC_2 , Silicium und Graphit nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden bei 1050°C. Auf der linken und unteren Bildhälfte sind Aufwachsungen von faserförmigem β -SiC deutlich zu erkennen.....122
- Abbildung 4.4.3: Pulverbeugungsdiagramm (Messung in Quarz-Kapillare; Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Reaktionsproduktes (1000°C; 10 h; Vakuum) aus BaC_2 und Silicium.....123
- Abbildung 4.4.4: Pulverbeugungsdiagramm (Messung in Quarz-Kapillare; Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Reaktionsproduktes (>2500°C; ~4 s; Helium-Atmosphäre) aus BaC_2 und Silicium.....124
- Abbildung 4.4.5: „In situ“ Beugungsdiagramm (Messung in Quarz-Kapillare) der Reaktion $BaC_2 + \beta$ -SiC in einem Temperaturbereich von 25-1000°C (HT-Diffraktometer, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Typ Stadi P, Firma Stoe, Darmstadt).....124

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.1:	Die Hexagonalität und die Bandlücke der polytypen SiC-Modifikationen.....	6
Tabelle 2.1.2:	Bedingungen zur Darstellung von SiC-Plättchen in der Gasphase [46, 47].....	10
Tabelle 2.1.3:	Materialeigenschaften von kommerziellen SiC-Produkte [71, 72].....	12
Tabelle 2.1.4:	Thermische und elektronische Eigenschaften von α - und β -SiC im Vergleich mit anderen Halbleitern [73].....	13
Tabelle 4.1.1.1:	Sinterexperimente an getrockneten Reishülsen- und Bambusstamm-Proben.....	40
Tabelle 4.1.2.1:	Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung der Ca- und Mg-Dotierungen von α -SiC bzw. β -SiC.....	46
Tabelle 4.2.1.1:	Probenansätze und Reaktionsbedingungen im System Co-Si-C.....	65
Tabelle 4.2.1.2:	Quantitative Analyse des „dunklen Bereichs“ im Reaktionsprodukt aus Co, Si und C (1400°C; 4 h; Vakuum).....	75
Tabelle 4.2.1.3:	Gibbsche Bildungs-Energie (ΔG) der bekannten Cobaltsilicide und Cobaltcarbide sowie vom Siliciumcarbid bei 300 sowie 1600 K.....	91
Tabelle 4.2.2.1:	Probenansätze und Reaktionsbedingungen im System Cr-Si-C.....	95
Tabelle 4.2.2.2:	Die Zuordnung der Verbindungs-Anteile (Masseanteil-%) sowie der jeweiligen Gitterparameter und R-Werte aus den XRD-Diagrammen der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC bei einer Temperatur von 1000°C über 40 h unter Vakuum.....	102
Tabelle 4.2.2.3:	Die Zuordnung der Verbindungs-Anteile (Masseanteil-%) sowie der jeweiligen Gitterparameter und R-Werte aus den XRD-Diagrammen der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Chrom, Silicium und β -SiC bei einer Temperatur von 1200°C über 40 h unter Vakuum.....	103
Tabelle 4.2.2.4:	Ergebnisse der quantitativen EDX-Analyse für die Probenbereiche 1 und 2.....	109
Tabelle 4.3.1:	Probenansätze (Edukte) und Sinterbedingungen im System Al-Si-C.....	112
Tabelle 4.3.2:	Verbindungsanteil am jeweiligen Sinterprodukt im System Al-Si-C.....	114

Tabelle 4.4.1: Probenansätze (Edukte) und Sinterbedingungen im System Ba-Si-C.
.....120