

# **Superharte Werkstoffe auf Basis von Borsuboxid (B<sub>6</sub>O)**

Fakultät Maschinenwesen  
**Technische Universität Dresden**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Maik Thiele**

geboren am 2. November 1980 in Beeskow

Tag der Einreichung: 20. Januar 2014

Tag der Verteidigung: 2. Oktober 2014

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Michaelis

Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-J. Kleebe

Vorsitzender der  
Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Eckert



## Vorbemerkung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) im Rahmen einer durch Element Six Ltd. geförderten Forschungsarbeit zur »Entwicklung von B<sub>6</sub>O-Materialien« bzw. meiner Anstellung an der Fakultät Maschinenwesen der TU Dresden im Rahmen des DFG-geförderten Projektes »Entwicklung neuartiger, B<sub>6</sub>O-basierter Verschleißwerkstoffe« (Fördernummer MI 509/21-1).

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. habil. Alexander Michaelis für die Betreuung meiner Arbeit und die Freiheit bei der Gestaltung des Projektes bedanken.

Mein besonderer Dank gilt darüber hinaus Dr. habil. Mathias Herrmann, der es stets verstand mich fachlich und persönlich zu motivieren und mir unzählige Möglichkeiten eröffnete auch über die Grenzen dieser Arbeit hinaus wertvolle Erfahrungen zu sammeln.

Für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats bedanke ich mich bei Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Kleebe.

Abschließend bedanke ich mich bei den Kollegen der Abteilung »Sintern und Charakterisierung« des Fraunhofer IKTS für die konstruktive und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.



## Zusammenfassung

Mit einer Einkristallhärte von 45 GPa stellt Borsuboxid ( $B_6O$ ) einen aussichtsreichen Kandidaten für die Entwicklung neuartiger, superharter und verschleißbeständiger Strukturwerkstoffe dar, dessen Verwendungspotential derzeit sowohl aufgrund eines schwierigen Verdichtungsverhaltens als auch der geringen Bruchzähigkeit polykristalliner  $B_6O$ -Werkstoffe limitiert ist.

Motiviert durch einen möglichen Einsatz von  $B_6O$  als kosteneffektive Alternative zu aktuell etablierten, hochdrucksynthetisierten Werkstoffen auf Basis von Diamant und kubischem Bornitrid (c-BN), widmet sich die vorliegende Arbeit diesen Defiziten und untersucht auf Grundlage eines unter Normaldruckbedingungen synthetisierten  $B_6O$ -Pulvers die Herstellung und Eigenschaften keramischer  $B_6O$ -Werkstoffe mit flüssigphasenbildenden  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven (Gesamtadditivgehalt: 2 – 15 Vol.-%;  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ : 0,05 – 1) unter Anwendung verschiedener Verdichtungstechnologien (Feldaktivierte Sintertechnologie/Spark Plasma Sintern, FAST/SPS; heißisostatisches Pressen, HIP; kubische Vielstempel-Hochdruckpresse, KVP). Zusätzlich wurde eine nicht-reaktive und eine reaktive Präparationsroutine für die Herstellung von  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen mit variablen  $TiB_2$ -Gehalten von 6 – 57 Vol.-% evaluiert. Den Schwerpunkt bildeten dabei die Charakterisierung ausgewählter mechanischer und thermischer Eigenschaften, wie sie für den Einsatz in Schneid- und Verschleißprozessen relevant sind und deren Korrelation mit der Phasen- und Gefügeausbildung als Grundlage für eine weiterführende Optimierung der Werkstoffeigenschaften.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl oxidische Sinteradditive (bevorzugter Gesamtadditivgehalt  $\leq 3$  Vol.-%) als auch die Präparation von  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen (bevorzugt: reaktive Herstellungsroutine) vielversprechende Ansätze für die reproduzierbare Herstellung vollständig verdichteter  $B_6O$ -Werkstoffe mit einer gesteigerten Bruchzähigkeit von 3 – 4  $MPa\sqrt{m}$  (SEVNB) bei gleichzeitig hohen Härten bis 36 GPa ( $HV_{0,4}$ ) bzw. 28 GPa ( $HV_5$ ), einer Festigkeit bis 540 MPa und einem E-Modul von 400 – 500 GPa darstellen. Die Hochtemperaturhärte ( $HV_5$ ) der Werkstoffe übersteigt ab 600 °C teilweise die Warmhärte eines ebenfalls untersuchten, kommerziellen c-BN-Referenzmaterials. Wärmeleitfähigkeiten bis 20 W/mK (Raumtemperatur) bzw. 17 W/mK (1000 °C) und thermische

Ausdehnungskoeffizienten bis 1000 °C von  $5,76 - 6,54 \times 10^{-6}/\text{K}$  wurden ermittelt. Der anhand eines Reibradtests untersuchte Verschleißwiderstand erreicht das Niveau von kommerziellem Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ). Damit weisen  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe insgesamt ein vergleichbares Eigenschaftsprofil zu (isostrukturellen)  $\text{B}_4\text{C}$ -Werkstoffen auf, ordnen sich jedoch meist deutlich unterhalb der Leistungsfähigkeit kommerzieller c-BN-Materialien ein. Die Gegenüberstellung verschiedener Sintertechnologien unter Berücksichtigung der Reproduzierbarkeit des Verdichtungsprozesses, der Homogenität der resultierenden Gefüge, der physikalischen Eigenschaften als auch der Wirtschaftlichkeit privilegiert insbesondere die Verdichtung mittels HIP und FAST/SPS (für  $\text{B}_6\text{O}$  mit oxidischen Sinteradditiven nur für geringe Additivgehalte) als vielversprechendste Verfahren für eine mögliche Kommerzialisierung von  $\text{B}_6\text{O}$ . Eine abschließende Bewertung des Anwendungspotentials von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen erfordert weiterführende Untersuchungen zu den Mechanismen, die zur Erniedrigung der Härte von polykristallinem  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen gegenüber  $\text{B}_6\text{O}$ -Einkristallen sowie dem sprunghaften Anstieg der Bruchzähigkeit mit geringen Additivgehalten und das Erreichen eines Plateauwertes führen. Hierbei zeichnen sich eine veränderte  $\text{B}_6\text{O}$ -Struktur (Kristallchemie/Defekte) und/oder die Beschaffenheit der Korngrenzen als wahrscheinlichste Ursachen ab, deren Rolle auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Methodik im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand.....</b>	<b>5</b>
2.1	Konzept und Bestimmung der Härte.....	5
2.2	Superharte Materialien.....	8
2.3	Eigenschaften und Herstellung von Borsuboxid.....	13
2.3.1	Struktur und Eigenschaften.....	13
2.3.2	Synthese.....	19
2.4	Keramische Werkstoffe auf Basis von Borsuboxid.....	23
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>35</b>
3.1	Ausgangsstoffe und Referenzmaterialien.....	35
3.2	B <sub>6</sub> O-Synthese.....	36
3.3	Versatzherstellung.....	38
3.3.1	Pulveraufbereitung für die additivfreie Verdichtung.....	38
3.3.2	B <sub>6</sub> O mit oxidischen Sinteradditiven.....	39
3.3.3	B <sub>6</sub> O/TiB <sub>2</sub> -Komposite.....	41
3.4	Wärmebehandlung.....	44
3.4.1	Feldaktiviertes Sintern (FAST/SPS).....	44
3.4.2	Heißisostatisches Pressen (HIP).....	47
3.4.3	Hochdruckverdichtung (KVP).....	48
3.5	Phasen- und Gefügecharakterisierung.....	48
3.5.1	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.....	48
3.5.2	Partikelanalyse.....	49
3.5.3	Dichtebestimmung.....	49
3.5.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	50
3.5.5	Gefügedarstellung und -analyse.....	51
3.6	Mechanische Eigenschaften.....	55
3.6.1	Härte unter Raum- und Hochtemperaturbedingungen.....	55
3.6.2	Instrumentierter Eindringversuch (Nanoindentation).....	56
3.6.3	Bruchzähigkeit.....	56
3.6.4	Festigkeit und Elastizitätsmodul.....	57
3.6.5	Verschleißtest.....	57
3.7	Thermische Eigenschaften.....	58
3.7.1	Thermoanalyse.....	58
3.7.2	Thermische Leitfähigkeit und -Ausdehnung.....	58

3.8	Elektrische Eigenschaften .....	59
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>61</b>
4.1	Synthese und Aufbereitung von Borsuboxidpulver .....	61
4.1.1	B <sub>6</sub> O-Pulversynthese .....	61
4.1.2	Pulveraufbereitung .....	63
4.2	B <sub>6</sub> O-Werkstoffen mit variablen Gehalten an oxidischen Sinteradditiven: Verdichtung und Mikrostruktur .....	64
4.2.1	FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe .....	64
4.2.2	Heißisostatisch gepresste Werkstoffe .....	99
4.2.3	Hochdruckverdichtete Werkstoffe .....	103
4.3	Verdichtung und Mikrostruktur von B <sub>6</sub> O/TiB <sub>2</sub> -Kompositen .....	106
4.3.1	Nicht-reaktiv hergestellte B <sub>6</sub> O/TiB <sub>2</sub> -Komposite .....	108
4.3.2	Reaktiv hergestellte B <sub>6</sub> O/TiB <sub>2</sub> -Komposite .....	114
4.4	Gefügeanalytische Kurzcharakterisierung der Referenzmaterialien .....	121
4.4.1	Borcarbid .....	121
4.4.2	Kubisches Bornitrid .....	121
4.4.3	FAST/SPS-verdichtetes B <sub>6</sub> O mit abnormalem Kornwachstum .....	122
4.5	Mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften .....	123
4.5.1	Härte unter Raum- und Hochtemperaturbedingungen .....	123
4.5.2	Bruchzähigkeit .....	128
4.5.3	Festigkeit und elastische Eigenschaften .....	130
4.5.4	Thermische Eigenschaften .....	132
4.5.5	Widerstand gegen abrasiven Verschleiß .....	137
4.5.6	Elektrische Leitfähigkeit und Versuche zur elektroerosiven Bearbeitung ...	138
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>141</b>
5.1	Rolle der Sintertechnologie und oxidischen Sinteradditive auf die Verdichtung und Phasenbildung .....	141
5.2	Verdichtung und Phasenbildung in B <sub>6</sub> O/TiB <sub>2</sub> -Kompositen .....	157
5.2.1	Nicht-reaktive Herstellungsroutine .....	157
5.2.2	Reaktive Herstellungsroutine .....	160
5.3	Korrelation von Gefüge und Eigenschaften .....	163
5.3.1	Härte .....	163
5.3.2	Bruchzähigkeit .....	166
5.3.3	Festigkeit und E-Modul .....	172
5.3.4	Thermische Eigenschaften .....	173
5.3.5	Elektrische Eigenschaften .....	175
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>177</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>187</b>

<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge .....</b>	<b>200</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>201</b>

## Abkürzungen

%tD	relative Dichte
BHN	Brinellhärte (brinell hardness number)
BSE	rückgestreute Elektronen (backscattered electrons)
KVP	kubische Vielstempel-Hochdruckpresse (cubic anvil press)
DAC	Diamantstempelzelle (diamond anvil cell)
EDM	elektroerosive Bearbeitung (electrical discharge machining)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
EZ	Elementarzelle
FAST/SPS	feldaktivierte Sintertechnologie/Spark Plasma Sintern
FEM	Finite-Elemente-Methode
FESEM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (field emission scanning electron microscope)
IF	Bruchzähigkeitsbestimmung auf Basis von Indentereindrücken über die Bestimmung von Risslängen (indentation fracture)
HP	heißpressen
HIP	heißisostatisches Pressen
HK	Knoop Härte
HT	Hochtemperatur
HV	Vickershärte
HZ	isothermale Haltezeit
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
ICSD	Datenbank für anorganische Kristallstrukturen des FIZ Karlsruhe (inorganic crystal structure database)
IET	Impulserregungstechnik
ISE	Eindruckgrößeneffekt (indentation size effect)
NH	Nanohärte
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur

---

SE	Sekundärelektronen (secondary electrons)
SENB	Methode zur Bruchzähigkeitsbestimmung auf Basis gekerbter Biegestäbe mit rundem Einschnitt (Sägeschnitt) und einem Kerbradius meist $> 150 \mu\text{m}$ (single-edge-notched bend)
SEVNB	Methode zur Bruchzähigkeitsbestimmung auf Basis gekerbter Biegestäbe mit V-förmigem Einschnitt (Rasierklingschnitt) und Kerbradius von meist $10 - 40 \mu\text{m}$ (single-edge-V-notched bend)
$T_E$	eutektische Temperatur
$T_S$	Sintertemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochdruckverdichtung
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffractometry)
$V_{EZ}$	Elementarzellvolumen



# 1 Einleitung und Motivation

Nahezu alle menschengeschaffenen Güter durchlaufen in ihrer Fertigung einen Schritt der Formgebung in denen Hartstoffe oder Hartstoffschichten für verschleißbeständige Formgebungswerkzeuge Anwendung finden. Die Entwicklung neuer Materialien, Fertigungstechnologien und der Anspruch an eine hohe Effizienz von Produktionsprozessen begründen dabei einen stetig wachsenden Bedarf an neuen, verschleißbeständigeren Werkstoffen.

Der Verschleißwiderstand stellt eine komplexe Materialeigenschaft dar, welche durch eine Vielzahl verschiedener und miteinander interagierender Mechanismen bestimmt wird. Auch wenn die Verschleißbeständigkeit daher nicht ohne Weiteres nur auf die mechanischen Eigenschaften reduziert werden kann, zeigt sich, dass insbesondere die Gruppe der harten (Härte  $> 10$  GPa) bzw. superharten Materialien (Härte  $\geq 40$  GPa) ein hohes Potential für den Einsatz in Schneid- und Verschleißanwendungen aufweist. Die Gegenüberstellung der Härte verschiedener Materialien in Abbildung 1.1 verdeutlicht eine Zusammensetzung harter und superharter Materialien überwiegend aus leichten Elementen, deren Kristallstrukturen durch einen hohen kovalenten Bindungsanteil charakterisiert sind. Neben einer hohen Härte zeichnen sich diese Verbindungen u. a. durch hohe Schmelztemperaturen, Elastizitätskonstanten und Wärmeleitfähigkeiten sowie geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten und niedrige Reibkoeffizienten bei gleichzeitig geringer Dichte aus.

Konventionelle Werkstoffe für Schneid- und Verschleißanwendungen auf Basis von Diamant oder kubischem Bornitrid (c-BN) setzen als metastabile Verbindungen eine kostenintensive Herstellung unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen bei gleichzeitig eingeschränkter Geometrie voraus. Diamant als härteste bekannte Substanz findet dabei in Form von metallgebundenen Kristalliten (polykristalliner Diamant, PKD) u. a. bei der Bearbeitung von natürlichen und künstlichen Gesteinen (Zement), Aluminium, Keramiken, Gläsern sowie Holz Anwendung. Die hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen sowie eine im Vergleich zum Diamant gesteigerte chemische und thermische Stabilität begründen den alternativen Einsatz polykristalliner Materialien auf Basis von kubischen Bornitrid (PKBN) u. a. für die maschinelle Bearbeitung von eisenhaltigen Werkstoffen. Neue hochdrucksynthetisierte Phasen im Stoffsystem B-C-N, wie  $BC_xN$  oder

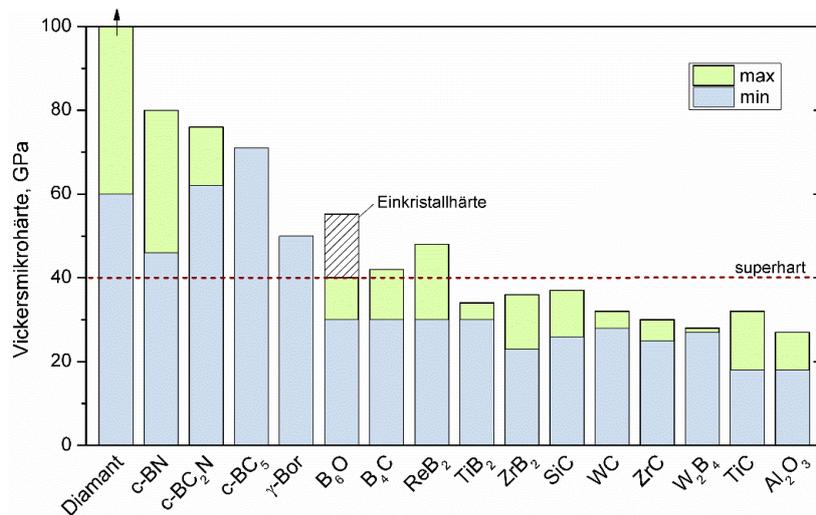


Abbildung 1.1: Vickersmikrohärte verschiedener Materialien nach [Rie00, Bra02, HeD02a, Zha02, Chu07, GuQ08, Sol08a, Ola09, Sol09b].

BC<sub>x</sub>, versprechen mit einer Struktur ähnlich der des Diamanten die vergleichsweise große Lücke zwischen der Härte von Diamant und kubischem Bornitrid zu schließen, lassen jedoch infolge ihrer metastabilen Natur ebenfalls eine eingeschränkte Leistungsfähigkeit zu höheren Einsatztemperaturen, wie sie typischerweise bei Schneid- und Schleifprozessen auftreten, erwarten.

Mit einer Einkristallhärte von 45 GPa wird Borsuboxid (B<sub>6</sub>O) eine Härte vergleichbar der von kubischem Bornitrid zugesprochen [HeD02a]. Dabei übersteigt die gemessene Bruchzähigkeit von 4,5 MPa√m [HeD02a] den Wert von c-BN (2,8 MPa√m [Mir97]) und ordnet sich etwa auf dem Niveau von Diamant (5,0 MPa√m [Nov91]) ein. Das hohe Interesse an der Entwicklung B<sub>6</sub>O-basierender Werkstoffe begründet sich vor allem in der möglichen Synthese von B<sub>6</sub>O unter Normaldruckbedingungen. Neben ökonomischen Vorteilen verspricht dies Materialien mit einer im Vergleich zu konventionellen Diamant- und c-BN-basierten Werkstoffen gesteigerten thermischen Stabilität. Als oxidische Verbindung weist B<sub>6</sub>O darüber hinaus eine höhere Oxidationsbeständigkeit gegenüber vergleichbaren Bor-Kohlenstoffverbindungen (z. B. B<sub>4</sub>C) [Ito88, Kha02] und Kohlenstoffverbindungen im Allgemeinen auf.

Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften finden Materialien auf Basis von Borsuboxid derzeit noch keine kommerzielle Anwendung. Ursache hierfür ist zunächst die aus der starken kovalenten Bindung resultierende geringe Verdichtbarkeit (niedriger Selbstdiffusionskoeffizient), welche aufgrund des generell hohen Dampfdrucks von Boroxiden auch nicht ohne Weiteres über eine Erhöhung der Sintertemperatur kompensiert werden

kann. Infolgedessen ist ein hoher Pressdruck für die vollständige Verdichtung von Borsuboxid notwendig. Daneben zeichnen sich polykristalline B<sub>6</sub>O-Werkstoffe zwar überwiegend durch sehr hohe Härten von bis zu 40 GPa aus, weisen allerdings gleichzeitig nur geringe Bruchzähigkeiten im Bereich von 1 – 2 MPa√m auf.

Aktuelle Forschungsansätze konzentrieren sich daher auf die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mittels flüssigphasenbildender Sinteradditive. Die Kombination mit druckunterstützten Sintertechnologien, wie dem Heißpressen und insbesondere dem SPS- (Spark Plasma Sintering; Sumitomo, Japan) bzw. FAST-Verfahren (feldaktivierte Sintertechnologie; FCT, Deutschland) eröffneten dabei neue Möglichkeiten der vollständigen und reproduzierbaren Verdichtung von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mit einer gleichzeitig gesteigerten Bruchzähigkeit von bis zu 4 MPa√m.

Das Verständnis der Rolle der Sinteradditive auf das Verdichtungsverhalten und die Gefügeausbildung ist von essentieller Bedeutung für eine gezielte Mikrostrukturierung und die darauf aufbauende Optimierung der physikalischen Eigenschaften. Den Rahmen dieser Arbeit bildet daher die systematische Untersuchung zum Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven auf die Verdichtung und Gefügeentwicklung sowie den resultierenden mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen. Aufbauend auf bereits veröffentlichte Forschungsergebnisse zum System B<sub>6</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welche auf vergleichsweise geringe Gesamtadditivgehalte von 2 – 5 Vol.-%, einem molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Verhältnis von etwa 0,6 oder 1 und insbesondere auf das Heißpressen, untergeordnet auch auf das FAST/SPS-Verfahren, beschränkt sind [And08a,b, Kle08, Sha08, Her09a,b], soll diese Arbeit den Kenntnisstand auf einen breiteren Zusammensetzungsbereich (Additivgehalt bis 15 Vol.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,05 – 1) ausweiten und neben der Verdichtung mittels FAST/SPS zusätzlich alternative Verdichtungstechnologien, wie das heißisostatische Pressen (HIP) und die Ultrahochdruckverdichtung evaluieren. Darüber hinaus werden die Herstellung und Eigenschaften von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen untersucht. Da TiB<sub>2</sub> selbst durch eine hohe Härte (25 GPa, HV<sub>5</sub>), eine hohe Wärmeleitfähigkeit (96 W/mK) sowie eine gute chemische Beständigkeit charakterisiert ist [Mun00], lassen solche Materialien eine hohe Leistungsfähigkeit für strukturelle und verschleißintensive Anwendungen erwarten. Den Schwerpunkt bildet hierbei der Vergleich einer nicht-reaktiven mit einer reaktiven Herstellungsroutine. Am Ende dieser Untersuchungen stehen die Ableitung von Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen als Grundlage für die Optimierung des Eigenschaftsprofils von

B<sub>6</sub>O-Werkstoffen sowie eine Abschätzung des Potentials von B<sub>6</sub>O im Hinblick auf eine mögliche Kommerzialisierung im Bereich der Schneid- und Verschleißanwendungen.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Konzept und Bestimmung der Härte

Die physikalische Härte beschreibt als eine der grundlegendsten Materialeigenschaften den Widerstand eines Materials gegenüber plastischer (irreversibler) Deformation. Dabei wird aus makroskopischer Sicht meist die Fähigkeit eines Materials verstanden dem Ritzen bzw. Eindringen durch ein anderes Material zu widerstehen. Auf mikroskopischer/atomistischer Ebene ist die Härte äquivalent zur Summe des Widerstands der einzelnen interatomaren Bindungen in einem deformierten Volumen [Gao03]. Eine höhere Anzahl von Bindungen pro Volumen (höhere Valenzelektronendichte) korreliert dabei unmittelbar mit einer höheren Härte. Für kovalent und polar kovalent gebundene Strukturen mit lokalisierten Bindungen kann der Deformationswiderstand einer Kristallstruktur als direkt proportional zur Bindungsenergie erachtet werden [Sim06]. Alternative Modelle beschreiben die Härte basierend auf der Elektronegativität der bindenden Atome [Kan05, Li08], dem thermodynamischen Konzept der Energiedichte pro Atombindung [Muk08] oder auf Grundlage der Bandlücke (Übergang der Bindungselektronen vom Valenz- in das Leitungsband beim Aufbrechen einer Bindung) [Tia12]. Trotz dieser im Detail leicht voneinander abweichenden Konzepte zeigt sich für alle atomistischen Modelle, dass vorzugsweise solche Substanzen eine hohe Härte aufweisen, welche durch ein dreidimensionales Netzwerk aus kurzen und starken interatomaren Bindungen, einer hohen Bindungsdichte pro Volumen bzw. einer hoher Valenzelektronendichte pro Atom sowie durch einen hohen Anteil an gerichteten Bindungen charakterisiert sind [Rie00, Oga10, Tia12]. Ionische und insbesondere metallische Bindungsanteile verringern dagegen die Härte. Für einfache Metalle mit delokalisierten Bindungen ist die Härte zusätzlich von der Anzahl der gespeicherten Versetzungen bestimmt und häufig durch diese dominiert [Nix98].

Makroskopische Modelle auf Basis empirischer Untersuchungen zeigen eine direkte Korrelation der Härte mit den elastischen Eigenschaften. So postulieren frühe Arbeiten von Gilman und Cohen einen linearen Anstieg der Härte mit dem Kompressionsmodul ( $K$ ) [Gil73, Liu89], das spätere und verbesserte Modell von Teter [Tet98] mit dem Schubmodul ( $G$ ). Wie eine Vielzahl nachfolgender Untersuchungen belegt, sind diese Modelle jedoch physikalisch fragwürdig und weder der Kompressionsmodul [Tet98, Gao10, Tse10,

Tia12] noch der Schubmodul [Gao03, HeJ04, Gao10, Tia12] allein geeignet die Härte einer breiten Palette verschiedener Materialien hinreichend zu beschreiben. Aktuelle Untersuchungen von Chen et al. korrelieren daher die Härte auf Basis des Verhältnisses von Schub- und Kompressionsmodul,  $k = G/K$ , und finden mit der linearen Beziehung  $H = 2(k^2G)^{0,585} \cdot 3$  das bisher überzeugendste Modell zur Abhängigkeit der Härte  $H$  von den elastischen Eigenschaften [Che11]. Dabei beschreibt  $k$  die Sprödigkeit/Duktilität eines polykristallinen Materials und stellt somit eine Verknüpfung zwischen den elastischen und plastischen Materialeigenschaften her [Pug54]. Da hohe Werte von  $k$  mit einer hohen Sprödigkeit korrespondieren, wird gleichzeitig deutlich, dass eine hohe Härte makroskopisch meist mit einer geringen Zähigkeit assoziiert ist.

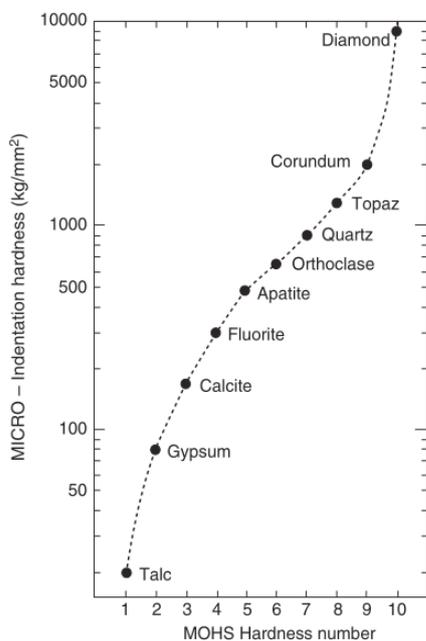


Abbildung 2.1: Korrelation zwischen der Ritzhärte nach Mohs und der (Mikro-)Härteprüfung nach Vickers.[Gil09]

Gängige Prüfverfahren der Härte basieren entweder auf Ritz- (Mohshärte) und Schleiftests (Schleifhärte nach Rosiwal), Eindringversuchen (Eindringhärte) sowie der weniger verbreiteten Methode der dynamischen Härtemessung mittels Rückprallversuchen (Leeb- bzw. Shore-Härte). Die insbesondere in der mineralogischen Feldarbeit eingesetzte Härteprüfung nach Mohs klassifiziert die Härte eines Materials qualitativ auf Grundlage einer Referenzskala aus natürlich vorkommenden Mineralen zwischen 1 (weich, Talk) und 10 (hart, Diamant). Die Bewertung erfolgt dabei anhand der Fähigkeit des Materials ein Referenzmineral zu ritzen. Die meisten industriellen Hartwerkstoffe ordnen sich auf der

nicht-linear abgestuften Ordinalskala nach Mohs (siehe Abbildung 2.1) zwischen 8 (Topas) und 10 (Diamant) ein und lassen sich damit nur unzureichend voneinander abgrenzen. Darüber hinaus liefert die Methode nur relative Werte zur Härte. Die Schleifhärte nach Rosiwal bestimmt dagegen den Schleifabrieb nach einem definierten Abschleifverfahren und vermittelt so einen genaueren, quantitativen Eindruck der tatsächlichen Härteverhältnisse.

Bei dem für Hartwerkstoffe bedeutendsten Härteprüfverfahren mittels Eindringversuchen wird ein Prüfkörper (Indenter) bei einer definierten Prüflast in das Material eingedrückt

und aus der Bestimmung des Verhältnisses der Last zur Abmessung der projizierten Fläche des resultierenden Eindrucks die plastische Deformation quantifiziert. In Abhängigkeit von den zu untersuchenden Materialien bzw. des Prüfverfahrens kommen bei der Eindringmethode Indenter verschiedener Geometrien und Zusammensetzungen zum Einsatz. Darunter sind u. a. Kugeln aus gehärtetem Stahl oder Hartmetall (Rockwell- und Brinellhärte) sowie Diamantpyramiden mit quadratischer (Vickershärte), rhomboedrischer (Knoophärte) und dreiseitiger Grundfläche (Nanohärtemessungen mit Berkovichindenter). Die Charakterisierung von Hartwerkstoffen (Härte  $> 10$  GPa) erfolgt dabei bevorzugt mittels des Vickers- oder Knoopindenters. Aufgrund unterschiedlicher Abmessungen der Prüfkörper resultieren für vergleichsweise harte Materialien (bei identischer Prüflast) generell geringere Härten aus der Knoop- gegenüber der Vickershärtemessung während wiederum weichere Materialien eine höhere Knoophärte aufweisen [Chi07].

Neben der Geometrie des Indenters ist die auf Basis von Eindringversuchen ermittelte Härte maßgeblich durch die Prüflast bestimmt. So konnte eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen nachweisen, dass die ermittelte Härte beim Unterschreiten einer kritischen Prüflast mit abnehmender Prüflast bzw. abnehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers zunimmt und damit keine Konstante darstellt. Dieses Phänomen wird meist als lastabhängige Härte bzw. indentation size effect (ISE) bezeichnet und deren Ursachen kontrovers diskutiert<sup>1</sup>. Wie Brazhkin et al. z. B. ausführen, resultieren zu geringe Prüflasten in einer Überbewertung der Härten um einen Faktor zwischen 2 und 10, da ein Großteil der eingebrachten Deformationsenergie bereits bei der elastischen Deformation, im Falle von spröden Materialien zusätzlich auch bei der Ausbildung neuer Oberflächen in Form von Mikrorissen, aufgebraucht werden kann [Bra02]. Für die Bestimmung von lastunabhängigen Vickershärten harter und spröder Materialien wird daher eine Prüflast  $\geq 10$  N (asymptotischer Härtebereich) empfohlen [Bra04, Kur11].

Die Vielzahl an möglichen Messmethoden und -parametern resultiert in unterschiedlichsten Härten für ein und dasselbe Material und begründet damit die Notwendigkeit einer

---

<sup>1</sup> Mögliche Erklärungsansätze zur Lastabhängigkeit der Härte unterteilen sich in a) experimentelle Faktoren wie z. B. der Reibung zwischen Prüfkörper und der Probenoberfläche, der Limitierung des Auflösungsvermögens der optischen Mikroskope, einer unzureichenden Genauigkeit der Kraftmesszelle, der oberflächennahen Härtung der Materialien im Zuge der Probenvorbereitung (Oberflächenpolitur) sowie b) in strukturelle Faktoren wie z. B. der Kaltverfestigung, einer proportional höhere elastische Erholung des Prüfkörpereindrucks bei geringeren Lasten oder der Behinderung von Versetzungsbewegungen durch Verunreinigungen [siehe u.a. Büc71, Ios96, Gon99, Sah08].

exakten Definition der Messbedingungen für deren Bewertung. Weiterhin ist die Härte eines Materials maßgeblich durch dessen Struktur bestimmt. So lassen sich verschiedene Kristallebenen einkristalliner Materialien unterschiedlich stark plastisch verformen. In polykristallinen Materialien kann die Härte durch die Restporosität, Korngröße, Textur und Restspannung sowie möglichen Verstärkungsphasen und der Zusammensetzung und Struktur der Korngrenzen in weiten Bereichen variieren [Rie00]. Infolgedessen hebt sich die Härte polykristalliner Materialien meist deutlich von der der einzelnen Komponenten ab.

### 2.2 Superharte Materialien

Superharte Materialien sind durch eine Härte  $\geq 40$  GPa charakterisiert. Als ultrahart werden dagegen Materialien bezeichnet, die eine Härte vergleichbar und größer der von kubischem Bornitrid (ca. 48 GPa) bzw. Diamant (ca. 90 – 100 GPa) aufweisen<sup>2</sup> [Sun96, Rie00, Sol04, Moh11].

Die Entwicklung neuer superharter Materialien verfolgt zwei grundlegend verschiedene Ansätze: die systematische Suche nach intrinsisch superharten Materialien anhand theoretischer Vorhersagen und experimenteller Versuche sowie die Entwicklung extrinsisch superharter Werkstoffe durch die gezielte Strukturierung der Gefüge polykristalliner Materialien (Nanostrukturierung). Eine Übersicht zur Härte und weiteren Eigenschaften ausgewählter, intrinsisch superharter Verbindungen stellt Tabelle 2.1 zusammen.

Die Voraussetzung einer hohen interatomaren Bindungsstärke bedingt, dass nachweislich und potentiell intrinsisch superharte Materialien überwiegend auf Verbindungen der leichten Elemente Kohlenstoff, Bor, Stickstoff und Sauerstoff basieren. Mit einem sehr kurzen kovalenten Bindungsabstand von 0,154 nm ( $sp^3$ -Kohlenstoff) gilt die kubische und metastabile Hochdruckmodifikation des Kohlenstoffs, der Diamant, meist als härteste bekannte Substanz. Für die Vickershärte von Diamant werden Werte im Bereich von 60 – 150 GPa (gängiger Wert 90 – 100 GPa) [Bra02] abhängig vom Kristalltyp bzw. den Verunreinigungen durch Fremdatome (N, B), der Kristallorientierung und der Testme-

---

<sup>2</sup> Tatsächlich hat sich bisher keine einheitliche Klassifizierung der Härte durchgesetzt. So wird die Bezeichnung »ultrahart« teilweise auch für Materialien mit Härten  $> 40$  GPa verwendet [Rie00] Gilman et al. bezeichnen (hypothetische) Materialien mit einer Härte größer der von Diamant als »super-hard« [Gil06]. Problematisch ist weiterhin, die bei der Verwendung dieser Begriffe häufig fehlende Definition des Prüfverfahrens.

thode berichtet. Darüber hinaus zeichnet sich Diamant durch sehr hohe elastische Konstanten (E: 1143 GPa [Kle93], K: 445 GPa [Nun12], G: 478 GPa [McS72]) sowie einer außergewöhnlich niedrigen Querkontraktionszahl von 0,07 [Kle93] aus.

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften ausgewählter, intrinsisch superharter Materialien.

Phase	Raumgruppe	Härte, GPa	E, GPa	G, GPa	K, GPa	K <sub>IC</sub> , MPa√m	Dichte, g/cm <sup>3</sup>
C, Diamant	Fd-3m	60 - 150 (variabel) [Bra02]	1143 [Kle93]	478 [McS72]	445 [Nun12]	5,0 [Nov91]	3,51
c-BN	F-43m	48 (HV <sub>0,1</sub> ) [HeD02a]	909 [Kur11]	398 [Zha11a]	400 [Mir97]	2,8 [Mir97]	3,45
BC <sub>2</sub> N	Fd-3m	62 - 76 (HV <sub>0,2-1</sub> ) [Sol01, Zha02]	980 [Sol01]	445 [Tet98]	420 [Sol01]	4,5 [Sol01]	3,48
BC <sub>5</sub>	Fd3m	71 (HV <sub>0,2-2</sub> ) [Sol09a]	-	-	335 [Sol09a]	9,5 [Sol09a]	3,26
γ-B <sub>28</sub>	Pnmm	50 (HV <sub>0,1-2</sub> ) [Sol08a]	524 [Jia09]	236 [Jia09]	237 [God09]	-	2,54
α-B <sub>12</sub>	R-3m	27 - 42 (HV <sub>k, A.</sub> ) [Hol86, Muk10]	469 - 480 [*]	209 [Zho11]	207 - 229 [Pol08, Zho11]	-	2,45
B <sub>6</sub> O	R-3m	45 (HV <sub>0,1</sub> ) [HeD02a]	445 - 489 [*]	204 [Tet98]	181 - 270 [Nie04, HeD02a, HeD04]	4,5 [HeD02a]	2,58
B <sub>4</sub> C	R-3m	45 (NH <sub>k, A.</sub> ) [Dom00]	441 - 472 [Dom11]	188 - 200 [Dom11]	199 - 247 [Dom11]	3 - 4 [Wit84]	2,52
ReB <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	30 - 48 (HV <sub>0,05-0,1</sub> ) [Chu07, GuQ08, Ota09]	712 [Chu08]	302 [Chu08]	360 [Chu07]	-	12,7

\* - Fehlende Angaben zum Elastizitätsmodul E berechnet nach  $E = 9KG/(3K + G)$ .

Die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten und Strukturen des Kohlenstoffs eröffnen eine ganze Gruppe weiterer potentiell superharter Materialien. So wird das hexagonale Kohlenstoffallotrop Lonsdaleit gar als 58 % härter als Diamant erachtet [Pan09]. Wie Pan et al. annehmen, beruht die außergewöhnlich hohe Härte dabei auf einer durch Kompression induzierten Phasenumwandlung, bei der Atombindungen unter Erhaltung des Zellvolumens umklappen. Die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung von Kohlenstoff weist gegenüber dem sp<sup>3</sup>-Hybrid einen nochmals kürzeren Bindungsabstand von 0,141 nm auf und begründet damit das hohe Interesse an graphen(mono)lagenbasierten Strukturen wie Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen als Präkursoren für neuartige, superharte Kohlenstoffwerkstoffe [Bra98, Bur00, Wan04, Dub05, Yam06, BrS07, Bra07]. Amorpher, diamantähnlicher Kohlenstoff (diamond-like carbon, DLC) ist durch eine Mischung aus sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoff und eine Nanohärte von bis zu 88 GPa charakterisiert [Rob02]. Auch wenn die Anwendung von DLC herstellungsbedingt auf dünne Schichten beschränkt ist, weisen diese Materialien insbesondere aufgrund eines niedrigen Reibkoeffizienten ≤ 0,2 [Erd06] ein hohes Potential für verschleißresistente Beschichtungen auf.

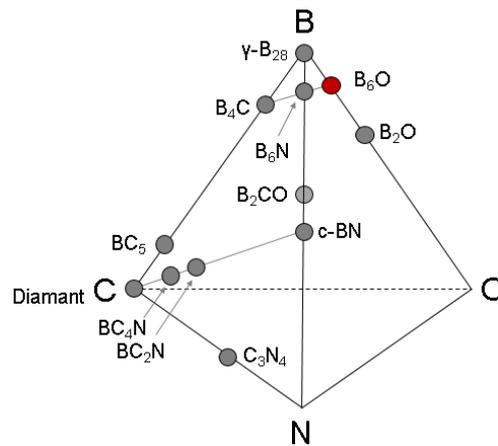


Abbildung 2.2: Superharte Phasen im quaternären Stoffsystem B-C-N-O.

Eine Vielzahl weiterer hypothetischer Strukturen von Kohlenstoff mit Dichten teilweise über der des Diamanten lassen neue Härterekorde als möglich erscheinen, wurden bisher jedoch weder direkt unter Hochdruckbedingung noch als metastabile Phasen unter Normaldruckbedingungen nachgewiesen [siehe u. a. Rie00, Bra02, HeD12].

Die Substitution der Kohlenstoffatome in der Diamantstruktur jeweils zur Hälfte durch Bor und Stickstoff resultiert in der kubischen und ausschließlich synthetisch vorkommenden Hochdruckmodifikation des Bornitrids (c-BN). Die dabei zusätzlich eingeführten ionischen Bindungsanteile reduzieren die Härte der Struktur auf etwa 48 GPa ( $HV_{0,1}$ ) [HeD02a], den E-Modul, Kompressions- und Schermodul auf jeweils 909 GPa [Kur11], 400 GPa [Mir97] und 398 GPa [Zha11a]. Damit wird kubisches Bornitrid aus kommerzieller Sicht meist als zweithärteste Verbindung nach Diamant erachtet. Trotz der geringeren Härte findet c-BN aufgrund einer im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen deutlich gesteigerten chemischen und thermischen Stabilität (c-BN: 1650 K; Diamant: 950 K [Sol92, Dub07]) vor allem bei der maschinellen Bearbeitung von eisenhaltigen Materialien Anwendung. Dem zum Lonsdaleit isostrukturellen wurztitischen Bornitrid (w-BN) wird eine Härte vergleichbar der von Diamant zugesprochen [Pan09].

Weitere superharte binäre und ternäre Verbindungen mit einer gegenüber Diamant gesteigerten thermischen und chemischen Stabilität werden insbesondere im quaternären Stoffsystem B-C-N-O erwartet (Abbildung 2.2). Die Voraussetzung einer hohen Bindungsdichte für eine hohe Härte prädestiniert hierfür insbesondere hochdrucksynthetisierte Phasen auf Basis der Diamantstruktur wie  $BC_xN$  und  $BC_x$ . So werden für die ternäre kubische Verbindung c- $BC_2N$  Mikrohärtens von 62 – 67 GPa ( $HV_{0,2-1}$ ) [Sol01, Zha02], für die Zusammensetzung c- $BC_4N$  eine Mikrohärtens von 68 GPa ( $HV_1$ ) [Zha02] berichtet.

Damit ordnet sich sowohl die Härte, wie auch der von Solozhenko et al. am  $\text{BC}_2\text{N}$  ermittelte Kompressionsmodul von 420 GPa, der E-Modul von 980 GPa sowie die Bruchzähigkeit von  $4,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [Sol01] zwischen den Werten von c-BN und Diamant ein (Tabelle 2.1). Theoretische Berechnungen deuten auch für die orthorhombische [Mat01], rhomboedrische [Li09], tetragonale [Zho09] und wurztitische Modifikation [Wu10] von  $\text{BC}_2\text{N}$  superharte Eigenschaften an (60 – 79 GPa). Für stöchiometrisches, diamantähnliches c- $\text{BC}_5$  bestimmten Solozhenko et al. eine Vickershärte von 71 GPa ( $\text{HV}_{0,2-2}$ ) und eine thermische Stabilität von 1900 K, die die von Diamant deutlich übersteigt [Sol09a]. Der Kompressionsmodul der Phase fällt mit 335 GPa infolge der schwächeren B-C- im Vergleich zur C-C- und B-N-Bindungen jedoch geringer als der von Diamant bzw. c-BN aus. Gleichzeitig stellen Sie eine für superharte Materialien ungewöhnlich hohe Bruchzähigkeit von  $9,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  für c- $\text{BC}_5$  fest. Postuliert und teilweise bereits synthetisiert wurden andere binäre  $\text{BC}_x$ -Verbindungen mit  $x = 1, 2, 3, 4$  und  $7$  denen ebenfalls überwiegend superharte Eigenschaften zugesprochen werden [Low05, Zin07, Min10, Xu10, Don11, Liu11, Xu11]. Von Interesse ist  $\text{BC}_x$  insbesondere auch aufgrund seiner supraleitenden Eigenschaften. Wie verschiedene Autoren sowohl für c- $\text{BC}_x\text{N}$ - als auch c- $\text{BC}_x$ -Verbindungen einschränkend anmerken, handelt es sich bei den untersuchten Hochdrucksynthesematerialien möglicherweise um Komposite aus (glasgebundenen) nanokristallinen Phasen deren Nanostrukturierung einen signifikanten Anteil an den auf Grundlage von experimentellen Untersuchungen ermittelten hohen Härten haben könnte [Zha05, Moh11, Vep11].

Eine zweite Gruppe superharte Phasen im Stoffsystem B-C-N-O stellen die borreichen Verbindungen dar, welche sich durch ihren einzigartigen Aufbau auf Basis eines rigiden Netzwerks aus Bor-Ikosaedern von anderen Strukturen abheben. So setzt sich das hochdrucksynthetisierte, orthorhombische  $\gamma$ - $\text{B}_{28}$  aus Clustern von  $\text{B}_{12}$ -Ikosaedern und gepaarten B-Atome zusammen, die in einer Art NaCl-Struktur miteinander verknüpft sind [Oga09]. Mit einer experimentell bestimmten Vickershärte von 50 GPa ( $\text{HV}_{0,1-2}$ ) gilt die partiell ionische Verbindung als härteste Modifikationen des Bors<sup>3</sup> [Sol08a]. Anderen borreichen Boriden auf Basis der rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{B}_{12}$ -Struktur, wie Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ), Borsubnitrid ( $\text{B}_6\text{N}$ ) und Borsuboxid ( $\text{B}_6\text{O}$ ), werden Härten im Bereich von 40 bis 45 GPa

---

<sup>3</sup> Derzeit allgemein akzeptierte Modifikationen des Bors umfassen  $\alpha$ - und  $\beta$ -rhomboedrisches,  $\gamma$ -orthorhombisches sowie amorphes Bor. Die häufig zusätzlich angeführten tetragonalen Modifikationen I (t-I) und II (t-II) werden dagegen als verunreinigungsstabilisierte Borverbindungen erachtet [Alb09].

zugesprochen und ordnen sich damit am unteren Definitionsbereich superharter Verbindungen ein. Das dennoch gesteigerte Interesse an diesen Phasen begründet sich insbesondere auf der möglichen Synthese unter Normaldruck. So können zwar alle angeführten hochdrucksynthetisierten, diamantstrukturbasierten Verbindungen als auch  $\gamma$ -B<sub>28</sub> zu Normaldruckbedingungen dekomprimiert werden, jedoch limitiert die resultierende Metastabilität der Phasen ihre Leistungsfähigkeit insbesondere unter thermischer Beanspruchung. Wie Brazhkin et al. darüber hinaus herausstellen ist der wirtschaftliche Nutzen der Hochdruckphasen infolge der geringen nutzbaren Volumen bei deren Synthese, insbesondere bei Drücken > 10 GPa, eingeschränkt (mit Ausnahme der Schockwellensynthese) [Bra02]. Eine detailliertere Darstellung der Struktur und Eigenschaften von  $\alpha$ -Bor-basierenden Verbindungen, wie sie für diese Arbeit relevant sind, ist am Beispiel von Borsuboxid im nachfolgenden Abschnitt 2.3 gegeben.

Als weitere potentiell superharte Phasen im System B-C-N-O werden auch B<sub>2</sub>O [End87, Li11a], B<sub>2</sub>CO [Li11b] sowie verschiedene Polymorphe von C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Tet96, HeJ06, Zha06, Lya11] erachtet, sind jedoch experimentell bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen.

Übergangsmetallverbindungen mit leichten Elementen in Form von Boriden, Carbiden, Nitriden und Oxiden sind infolge einer großen Anzahl von Valenzelektronen und Anteilen an gerichteten kovalenten Bindungen ebenfalls für hohe Härten prädestiniert. Werte > 40 GPa treten dabei jedoch nur vereinzelt auf und sind experimentell bisher nur für einige Boride der schweren Übergangsmetalle, wie ReB<sub>2</sub> (30 – 48 GPa, HV<sub>0,05-0,1</sub>) [Chu07, GuQ08, Ota09] und WB<sub>4</sub> (43 – 46 GPa, HV<sub>0,5</sub>) [GuQ08, Lev09, Moh11], nachgewiesen. Auch wenn sich OsB<sub>2</sub> mit einer Härte von maximal 37 GPa (HV<sub>0,1</sub>) [Heb06] nicht als superhart klassifiziert, wird insbesondere an dessen Beispiel deutlich, dass eine geringe Kompressibilität eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für eine hohe Härte darstellt. So weist metallisches Os aufgrund seiner hohen Valenzelektronendichte einen extrem hohen Kompressionsmodul von 462 GPa und damit Werte vergleichbar derer von Diamant auf, ist jedoch infolge von schwachen, ungerichteten metallischen Bindungen nur durch eine geringe Härte von 4 GPa (BHN) charakterisiert [Cyn02, Sah05, Chu08]. Die hohe Plastizität und resultierende hohe Härte von OsB<sub>2</sub> geht daher auf die Einführung starker gerichteter kovalenter Bindungen bei gleichzeitig nur geringfügiger Abnahme des Kompressionsmoduls auf 453 GPa [GuQ08] über den Einbau von kovalenten Os-B und B-B Bindungen zurück [Fri11]. Auf Basis theoretischer Berechnungen wurden weitere potentiell superharte Übergangsmetallverbindungen, darunter u. a. auf der

Pyrit-Struktur basierende Nitride  $XN_2$  mit  $X = Pd, Hf, Pt, Ti, Ni$  sowie Carbide mit Zinkblende-Struktur in Form von  $FeC$  und  $RuC$  mit Härten von bis zu 79 GPa postuliert [Tia12].

Alle bisher aufgeführten Verbindungen sind der Gruppe der intrinsisch superharten Materialien zuzuordnen, deren hohe Härte kristallchemisch begründet ist. »Superhärte« kann allerdings auch extrinsisch über eine Strukturierung der Materialien erreicht werden. So wirken Korngrenzen in Polykristallen der Vervielfältigung und Bewegung von Versetzungen und damit der plastischen Deformation entgegen. In Anlehnung an die Hall-Petch Beziehung [Hal51] ist die Härte polykristalliner Materialien daher invers mit der Wurzel der Korngröße korreliert. Die gleichzeitig zunehmende Tendenz des Korngrenzgleitens mit abnehmender Korngröße (inverser Hall-Petch Effekt) [Sie95, Hah97, Yip98, Yip04, Shi05, Arg06, Gig06, Lan06, Tre08] führt dazu, dass für viele Materialien eine ideale Korngröße von 10 – 20 nm existiert für die sich die Härte annähernd verdoppeln lässt (»strongest size«) [Sie95, Vep99, Yip04, Dub07]. Auf dieser Grundlage lassen sich z. B. c-BN-Materialien designen, die bei einer Korngröße von 14 nm mit 85 GPa (lastunabhängige Vickershärte) eine Härte annähernd der von Diamanteinkristallen aufweisen [Dub07]. Eine weitere Verringerung der Plastizität verspricht die Entwicklung von polykristallinen Nanokompositen auf Basis von Heterostrukturen (Übergittern), in welchen die periodische Anordnung, nanometergroßer, epitaxialer Schichten den Mechanismus des Korngrenzgleitens blockiert [Vep95, Vep99]. So versprechen z. B. theoretische Berechnungen eine Härte von bis zu 158 GPa für nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Materialien (nc- nanokristallin, a - amorph) [Vep09] und damit ein Vielfaches der Härte der einzelnen Nitride (TiN: 22 GPa, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 17 GPa [Hol86]). Tatsächlich konnten experimentelle Untersuchungen für diese Materialien bisher jedoch nur Härten von maximal 50 GPa nachweisen [Shi92, Vep96, Vep99]. Die hohe Differenz zu den theoretischen Erwartungen wird dabei auf Verunreinigung (insbesondere Sauerstoff) sowie die Friedel-Oszillation der Valenzelektronendichte zurückzuführen [Vep99, Zha09a,b].

## 2.3 Eigenschaften und Herstellung von Borsuboxid

### 2.3.1 Struktur und Eigenschaften

Borsuboxid kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe R-3m (166). Die in Abbildung 2.3b dargestellte Kristallstruktur steht in enger Verwandtschaft zu der des Borcarbids ( $B_4C$ ) (Abbildung 2.3c) und lässt sich wie diese aus der  $\alpha$ -Bor-Struktur (Abbildung

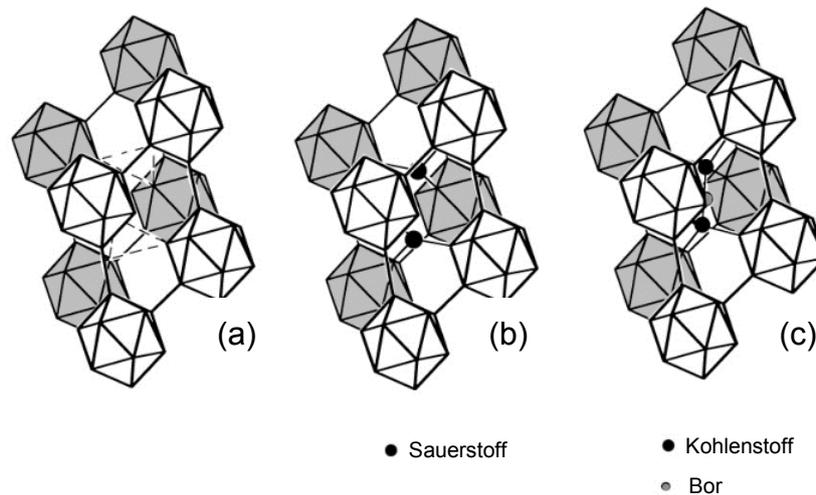


Abbildung 2.3: Kristallstruktur in rhomboedrischer Aufstellung von a)  $\alpha$ -Bor und den daraus abgeleitenden Strukturen von b)  $B_6O$  mit Sauerstoff auf der interikosaedrischen 6c Position sowie c) Borcarbid der Zusammensetzung  $B_{13}C_2$  mit einer interikosaedrischen Kette aus Kohlenstoff (6c-Position) und Bor (3b-Position). [Hub97]

2.3a) ableiten [Bol91, Lun97b, Hub98a, Ab09]. Die kleinsten Struktureinheiten bilden geringfügig verzerrte  $B_{12}$ -Ikosaeder, welche in Form einer kubisch dichtesten Kugelpackung so angeordnet sind, dass jedes  $B_{12}$ -Ikosaeder durch 12 weitere Ikosaeder koordiniert ist. Entlang der rhomboedrischen Raumdiagonalen [111] befinden sich drei Atompositionen, von denen die zwei kristallographisch äquivalenten 6c-Positionen in  $B_6O$  durch Sauerstoff besetzt und durch jeweils drei  $B_{12}$ -Ikosaeder koordiniert sind. Die in der Mitte der rhomboedrischen Elementarzelle liegende dritte Atomposition 3b bleibt im  $B_6O$  unbesetzt [Kwa90]. Die aus diesem Strukturmodell resultierende Strukturformel  $B_{12}O_2$  wird nur für unter Hochdruck synthetisiertes  $B_6O$  (annähernd) erreicht. Für die Synthese bei Normaldruck [Olo97] bzw. niedrigem Druck  $< 4$  GPa [Hub98a] werden dagegen unterstöchiometrische Zusammensetzungen unter Ausbildung von Sauerstoffleerstellen berichtet. Die Strukturformel von Borsuboxid wird daher allgemein als  $B_6O_x$  bzw.  $B_6O_{1-z}$  formuliert. Auf Grundlage von Untersuchungen mittels Rietveldmethode oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) werden für  $x$  bzw.  $(1-z)$  Werte im Bereich von 0,72 – 0,98 berichtet [Kob93, Lun94, Lun96, Olo97, Hub98a, HeD02a, Nie04, Sol09b, Jia11].

He et al. [HeD02a] bestimmten für annähernd stöchiometrisch zusammengesetztes  $B_6O_{0,98}$  auf Basis von XRD-Einkristallmessungen Gitterkonstanten von  $a_h = 0,53974$  nm,  $c_h = 1,23173$  nm und ein Elementarzellvolumen  $V_{EZ}$  von  $0,31075$  nm<sup>3</sup>. Abbildung 2.4 stellt weitere in der Literatur berichtete Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Sauerstoffstoffbesetzung  $x$  in  $B_6O_x$  dar, beschränkt sich jedoch auf publizierte Untersuchungen

in denen der Sauerstoffgehalt mittels EELS oder Rietveldmethode bestimmt wurde. Datensätze bei denen der Sauerstoffgehalt nasschemisch bestimmt wurde [Pet73, Bil76, Kha02] sind dabei aus der Darstellung aufgrund einer zu erwartenden geringen Genauigkeit ausgenommen.

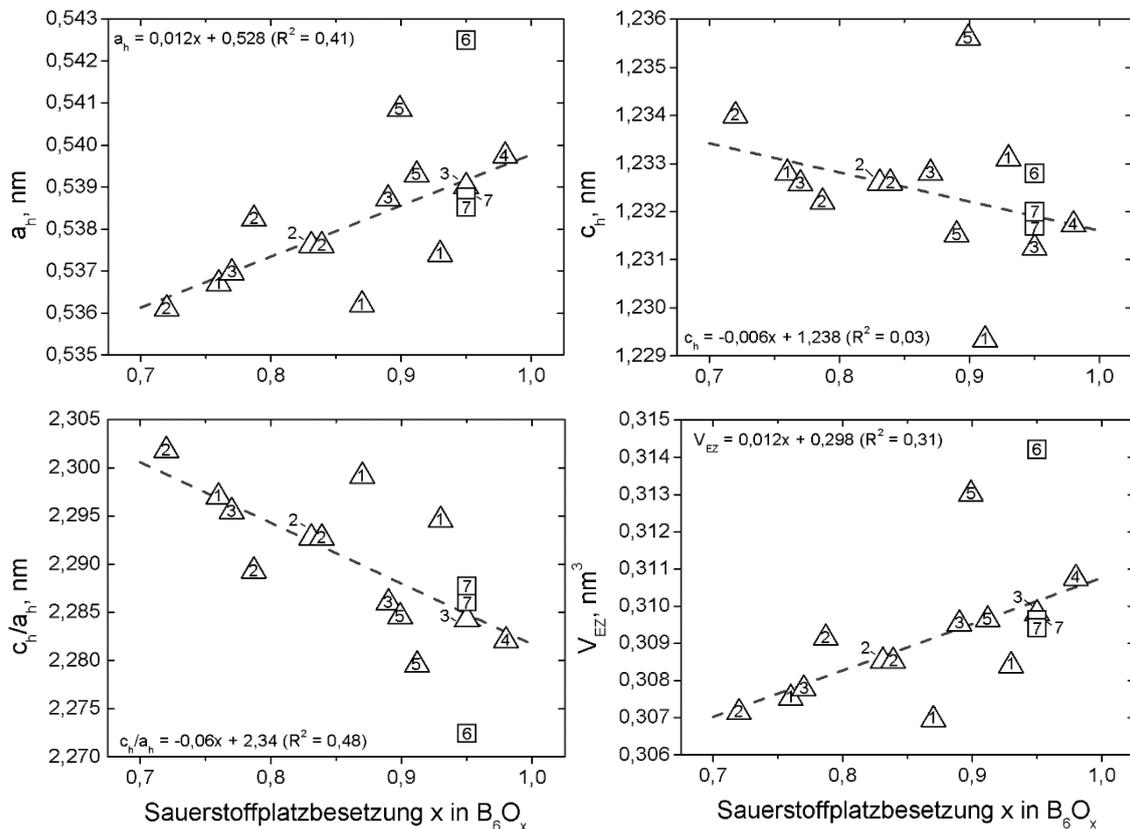


Abbildung 2.4: Literaturdaten und lineare Interpolation von  $B_6O$ -Gitterkonstanten und dem  $c_h/a_h$ -Verhältnis als Funktion der Sauerstoffplatzbesetzung  $x$  in  $B_6O_x$ . (1 - [Kob93], 2 - [Lun96], 3 - [Hub98a], 4 - [HeD02a], 5 - [Jia11], 6 - [Nie04], 7 - [Sol09a]). Für den linearen Fit unberücksichtigt sind Werte von Nieto-Sanz et al. [Nie04] und Solozhenko et al. [Sol09b] aufgrund einer fehlenden experimentellen Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie. Da letztere Materialien allerdings als »annähernd stöchiometrisch« beschrieben werden, wurden diese dennoch und unter Berücksichtigung eines typischen Fehlers von 0,1 bei der Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie mittels EELS/Rietveldmethode mit einem  $x$ -Wert von 0,95 in die Darstellung einbezogen. Berichtete Messunsicherheiten bei der Gitterkonstantenbestimmung liegen im Bereich der Symbolgröße.

Deutlich wird eine annähernd lineare Korrelation der Gitterparameter mit der Konzentration an Sauerstoffleerstellen mit  $da_h/dx = 0,012 \pm 0,004$  nm,  $dc_h/dx = -0,006 \pm 0,005$  nm,  $d(c_h/a_h)/dx = -0,06 \pm 0,02$  und  $dV_{Ez}/dx = 0,012 \pm 0,005$  nm<sup>3</sup>, wie sie bereits von Bills und Lewis vermutet [Bil76] und von Hubert et al. nachgewiesen wurde [Hub98a]. Die lineare Regression der Gitterkonstanten resultiert allerdings in relativ geringen R-Werten ( $< 0,5$ ) ( $a_h$ : 0,41;  $c_h$ : 0,03;  $c_h/a_h$ : 0,48;  $V_{Ez}$ : 0,31) und spiegelt damit die generellen Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie auf Basis von EELS und

der Rietveldmethode wider. Wie Solozhenko et al. ausführen, lässt sich so z. B. mittels XRD-Messungen selbst für hinreichend kristallines  $B_6O$  die Konzentration der Sauerstofflückenstellen nur unzureichend genau bestimmen, da geringe Änderungen in der Intensität der Beugungsreflexe entweder im Gesamtfehler der Rietveldmethode untergehen oder auch durch eine Verschiebung der Atompositionen kompensiert werden [Sol09b]. Im Vergleich zur  $\alpha$ -Bor-Struktur führt die Besetzung der 6c-Position durch Sauerstoff in Borsuboxid zu einer sukzessiven Zunahme des Elementarzellvolumens unter gleichzeitiger Verringerung des  $c_h/a_h$ -Verhältnisses. Das aus der linearen Extrapolation auf Grundlage der Literaturdaten in Abbildung 2.4 für einen Sauerstoffgehalt von  $x = 0$  resultierende Zellvolumen von  $0,298 \pm 0,005 \text{ nm}^3$  ( $a_h = 0,528 \pm 0,003 \text{ nm}$ ,  $c_h = 1,238 \pm 0,005 \text{ nm}$ ,  $c_h/a_h = 2,34 \pm 0,02$ ) übersteigt jedoch den für  $\alpha$ -Bor bestimmten Literaturwert von  $0,262 \text{ nm}^3$  deutlich (Tabelle 2.2). Auch die experimentell ermittelten Gitterkonstanten für als annähernd stöchiometrisch erachtetes  $B_6O$  fallen deutlich höher aus als die auf Basis von theoretischen Berechnungen für stöchiometrisch zusammengesetztes  $B_6O$  prognostizierten Werte [Lu09, Let11].

Tabelle 2.2: Gitterkonstanten und berechnete Anzahl von Atomen pro Elementarzelle (EZ) ausgewählter  $\alpha$ -Bor basierender Verbindungen im System B-C-O.

Phase	Gitterparameter der hex. Elementarzelle				Atome/EZ	Quelle
	$a_h, \text{ nm}$	$c_h, \text{ nm}$	$c_h/a_h$	$V_{EZ}, \text{ nm}^3$		
$\alpha$ -Bor	0,4908(3)	1,2567(7)	2,561	0,2622*	36,00	[Dec59]
$B_6O_{0,72}$	0,5361(1)	1,2340(1)	2,302	0,3071	40,32	[Lun94]
$B_6O_{0,98}$	0,53974	1,23125	2,282	0,3108	41,88	[HeD02a]
$B_6O$ theoretisch	0,5331	1,2124	2,274	0,2984*	42,00	[Lu09]
$B_6C_{1,1}O_{0,33}$	0,5570(2)	1,2117(3)	2,175	0,3255	42,86	[Hub97]
$B_4C$	0,560	1,207	2,155	0,3280	45,00	[Ase92]

\* - berechnet

Diese Diskrepanzen deuten an, dass die Gitterkonstanten von  $B_6O$  nicht ausschließlich über die Sauerstoffstöchiometrie determiniert sind. So kann die Abmessung der Elementarzelle neben der Leerstellensubstitution auch über eine Substitution von Fremdatomen sowie der zusätzlichen Besetzung der zentralen 3b-Position in weiten Bereichen variieren. Gladkaya et al. postulieren z. B. eine mögliche Substitution von Bor durch Sauerstoff auf der 6c-Position [Gla01]. Darüber hinaus erlaubt die  $\alpha$ -Bor Struktur neben der Aufnahme von Sauerstoff den Einbau einer Vielzahl weiterer Elemente wie C, N, S, As, Si, Se und P sowie geringeren Mengen an Al, Be und Li [Alb09]. Die vollständige Besetzung der 6c-Position und 1/6 der polaren Atompositionen der  $B_{12}$ -Ikosaeder mit Kohlenstoff

und der gleichzeitige Einbau von Bor auf der zentralen 3b-Position resultiert z. B. in einer nominellen Zusammensetzung von  $B_{11}C(CBC)$  bzw. der technologisch bedeutenden (hypothetischen)<sup>4</sup> Verbindung Borcarbid ( $B_4C$ ). Im Vergleich zum  $B_6O$  erhöht sich dabei das Zellvolumen unter gleichzeitiger Verringerung des  $c_h/a_h$ -Verhältnisses (Tabelle 2.2). Experimentelle Untersuchungen deuten auf eine ausgedehnte Mischkristallreihe zwischen  $B_6O$  und  $B_4C$  hin [Gar97, Gla01, Hub97]. Die ermittelten Zellparameter der von Hubert et al. [Hub97] synthetisierten ternären Verbindung  $B_6C_{1,1}O_{0,33}$  in Tabelle 2.2 ordnen sich dementsprechend zwischen den Werten von annähernd stöchiometrischen  $B_6O_{0,98}$  und einem kohlenstoffreichen Borcarbid ein.

Die Integration von Sauerstoff in die  $\alpha$ -Bor-Struktur erhöht die Dichte von  $2,45 \text{ g/cm}^3$  für  $\alpha$ -Bor auf  $2,58 \text{ g/cm}^3$  für stöchiometrisches  $B_6O$  und führt zu einem Austausch der vergleichsweise schwachen Dreizentrenbindung zwischen äquatorialen B-Atomen benachbarter  $B_{12}$ -Ikosaeder durch starke Zweizentrenbindung mit Sauerstoff. Die resultierende Strukturstabilisierung wird häufig als wesentliche Ursache für eine gesteigerte Härte von  $B_6O$  und anderen  $\alpha$ -Bor-basierenden Strukturen wie  $B_4C$  oder  $B_{13}N_2$  gegenüber  $\alpha$ -Bor angeführt [Rie00, Nie04]. So zeigten Vickersindentionsversuche von He et al. für annähernd stöchiometrisch zusammengesetztes  $B_6O_{0,98}$  eine Einkristallhärte von 45 GPa ( $HV_{0,1}$ ) ähnlich der von kubischem Bornitrid (Abbildung 2.5) [HeD02a]. Für die Härte von  $\alpha$ -Bor werden dagegen geringere Werte im Bereich von 27 – 42 GPa ( $HV_{k. A.}$ ) berichtet [Hol86, Muk10]. Damit klassifiziert sich  $B_6O$  als superharte Phase und gilt als derzeit härteste oxidische Verbindung. Die ebenfalls von He et al. anhand der initiierten Risse bei der Vickersindention (IF-Methode) bestimmte Bruchzähigkeit von  $4,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [HeD02a] übersteigt den Wert von  $2,8 \text{ MPa}\sqrt{m}$  für c-BN [Mir97] und ordnet sich knapp unterhalb von  $5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  für Diamanteinkristalle [Nov91] ein.

Deutlich geringere Vickershärten für  $B_6O < 40 \text{ GPa}$  wurden dagegen theoretisch auf Basis der thermodynamischen [Muk10] und elastischen Eigenschaften [Chen11] sowie über ab initio Molekularsimulationen [Zha11b] prognostiziert. So bestimmten Mukhanov et al. einen Wert von 47 GPa für die  $\alpha$ -Bor Struktur, welcher sich mit der Integration von leichten, nicht-metallischen Elementen auf 45 GPa für  $B_4C$ , 39,9 GPa für  $B_{13}N_2$  und 37,3 GPa

<sup>4</sup> Die exakte kristallchemische Beschreibung von Borcarbid ist noch immer Gegenstand zahlreicher Debatten [Dom11]. Diskutiert wird z. B. eine Zusammensetzung von  $B_{4,3}C$  als mögliches kohlenstoffreichstes Endglied des Borcarbids mit einer statistischen Verteilung von 81% interikosaedrischen CBC- und 19% CBB-Ketten sowie 100 %  $B_{11}C$ - und 0 %  $B_{12}$ -Struktureinheiten [Sch91, Kuh92].

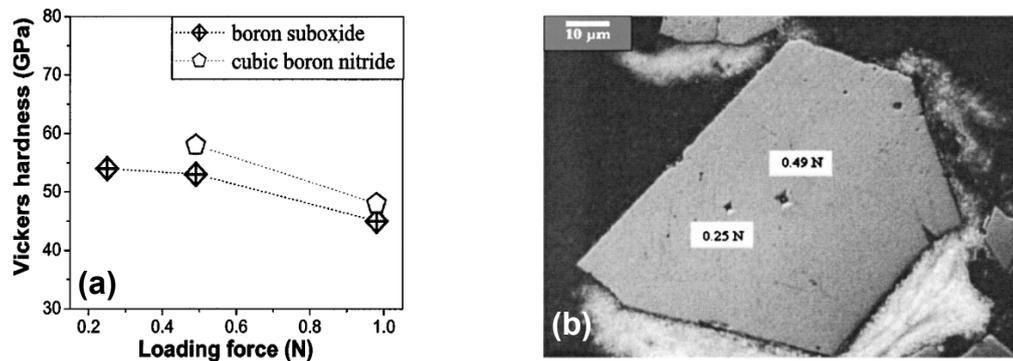


Abbildung 2.5: a) Vickers-Einkristallhärte von hochdrucksynthetisierten  $B_6O$  als Funktion der Prüflast im Vergleich zu c-BN mit b) zugehöriger lichtmikroskopischer Aufnahme der resultierenden Vickersindereindrücke bei verschiedenen Prüflasten.[HeD02a]

für  $B_6O$  verringert und als Effekt einer zunehmenden Ionizität der interikosaedrischen Bindung interpretiert wird [Muk10]. Die auf Basis von zuvor berichteten experimentellen Werten für den Kompressionsmodul von 228 GPa [HeD02a] und den Schubmodul von 204 GPa [Tet98] von Chen et al. berechnete Härte von 36,4 GPa fällt deutlich höher als die ebenfalls ermittelte Härte von  $B_4C$  (32,8 GPa) aus [Che11]. Unter Berücksichtigung weiterer in der Literatur berichteter Werte zur Kompressibilität von  $B_6O$  ( $K = 181$ – $270$  GPa [Nie04, HeD04]) kann unter Anwendung der von Chen et al. postulierten Beziehung der Härte zu den elastischen Eigenschaften [Che11] bei gleichem Schubmodul ein Härtebereich von 29 – 49 GPa für  $B_6O$  berechnet werden<sup>5</sup>. Zhang et al. modellierten eine Härte von 38 GPa und stellen hinsichtlich der Scherfestigkeit der Bindungen eine hohe Isotropie der Struktur fest, was sie als wesentliche Ursache für die hohe Härte von  $B_6O$  trotz der vergleichsweise geringen elastischen Eigenschaften erachten [Zha11b].

Insgesamt wird deutlich, dass die theoretischen Modelle und experimentellen Daten bisher kein konsistentes Bild zum Einfluss der interikosaedrischen Bindung auf die Härte von  $\alpha$ - $B_{12}$ -basierenden Strukturen ergeben und das Bindungsverhalten und die korrelierenden Eigenschaften ikosaederischer Strukturen damit noch nicht vollständig verstanden sind. Weitestgehend ungeklärt ist daher auch der Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie von  $B_6O$  auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Theoretische und auf das thermodynamische Modell von Mukhanov et al. [Muk10] aufbauende Untersuchungen von Kurakevych und Solozhenko deuten jedoch an, dass die Leerstellenkonzentration in  $B_6O$  die Härte nur geringfügig beeinflusst [Kur11]. So nimmt die Härte selbst bei einer

<sup>5</sup>  $HV = 2(k^2G)^{0,585} - 3$  mit  $k = G/K$

Sauerstoffunterstöchiometrie von 50 % nur um etwa 10 % gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung ab. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen ab initio Molekularsimulationen von Letsoalo und Lowther, welche ausgehend von theoretischen Werten für den Kompressions-, Schub- und E-Moduls von  $K = 243$  GPa,  $G = 213$  GPa und  $E = 501$  GPa nur eine geringfügige Reduktion der elastischen Eigenschaften von jeweils etwa 5 % für die Substitution der Hälfte der Sauerstoffatome durch Leerstellen feststellten [Let11]. Für die Substitution gleicher Gehalte an Sauerstoff durch Fremdatome wie N und C fällt die Abnahme der elastischen Eigenschaften nochmals geringer aus (mit geringerer Atomgröße der Substituenten abnehmend).

Mit einer Bandlücke von etwa 2 – 2,4 eV [Lee91, Li96] klassifiziert sich  $B_6O$  als Halbleiter und ist durch eine orangefarbene Farbe charakterisiert. Eine vergleichende Zusammenstellung ausgewählter mechanischer Eigenschaften von  $B_6O$  gegenüber anderen superharten Materialien fasst Tabelle 2.1 auf Seite 9 zusammen.

### 2.3.2 Synthese

Gängige Verfahren zur Synthese von Borsuboxid basieren auf der Oxidation von (amorphem) Bor mit Bortrioxid ( $B_2O_3$ ) [Riz62, Goo74, Bad88, Bol91, Sri91, Ell92, Lun96, Lun97a, Olo97, Hub98a,b, Ito98, McM99, Ito00a,b, Sas01, HeD02a,b, Sha07, And08a,b, Jia10, Gra12] bzw. Metalloxiden auf Basis von z. B. Zn und anderen Oxidanten wie Borsäure ( $H_3BO_3$ ) oder  $Li_2B_4O_7$  [Hol72, Bro86, Ell92, Kob93, Liu95, Lun96, Kay99] entsprechend der Reaktionsgleichung:



bzw.



mit  $M = Mg, Cu, Zn, Cd, Sn...$

Bei der  $B_6O$ -Synthese auf Basis von B/ $B_2O_3$ -Mischungen wird meist ein Überschuss von  $B_2O_3$  eingesetzt um im Zuge der Wärmebehandlung evaporierendes  $B_2O_3$  zu kompensieren und so die Stöchiometrie der Zusammensetzung zu gewährleisten. Die  $B_6O$ -Synthese mittels Metalloxiden erfordert einen zusätzlichen Prozessschritt zur Entfernung der metallischen Syntheserückstände und ist daher nur von untergeordneter Bedeutung.

Im Gegensatz zu derzeit verbreiteten, metastabilen Hartwerkstoffen auf Basis von Diamant und c-BN kann die Herstellung von  $B_6O$  unter Normaldruckbedingungen erfolgen

[Riz62, Hol72, Kaw90, Sri91, Kob93, Lun96, Lun97a, Olo97, Yu00, Kha01, Sas01, Sha07, And08a,b]. Anhand von Differenzthermoanalysen wiesen Kharlamov et al. nach, dass sich stöchiometrische Zusammensetzungen von kristallinen  $\beta$ -Bor und  $B_2O_3$  bei einer Heizrate von 10 K/min ab etwa 1420 °C sowohl im Vakuum und als auch unter Inertgas zu  $B_6O$  umsetzen [Kha02]. Dabei ist die Synthese im Vakuum infolge einer höheren Reaktionsrate (stärkere Exothermie) bereits bei geringeren Temperaturen abgeschlossen. Wie sie betonen verschieben sich die beobachteten Temperaturen für abweichende Heizraten. Damit begründet sich auch der weite Bereich an in der Literatur berichteter Synthesetemperaturen im Bereich von 1200 – 1550 °C.

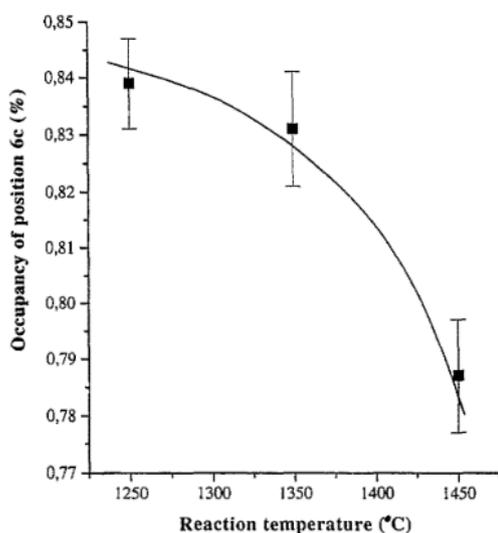


Abbildung 2.6: Sauerstoffbesetzung der 6c-Position in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur für normaldrucksynthetisiertes  $B_6O$  (1 Atm., Ar). [Olo97]

men an, dass sich dabei die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im  $B_6O$  mit steigender Synthesetemperatur erhöht (Abbildung 2.6) [Olo97]. Die Synthesen auf Basis unterschiedlicher Edukte (amorphes oder kristallines Bor) sowie Inkonsistenzen bei den bestimmten Temperaturfaktoren der für die Ermittlung der Sauerstoffplatzbesetzung durchgeführten Rietveldverfeinerungen schränken die Verlässlichkeit der von Oloffson et al. aufgestellten Strukturmodelle und der postulierten Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffstöchiometrie jedoch ein<sup>6</sup>.

Darüber hinaus wird anstelle von kristallinem Bor auch amorphes Bor als Ausgangsprodukt eingesetzt, was nach Oloffson et al. zwar von einer Verringerung der Kristallinität des Syntheseprodukts begleitet ist, gleichzeitig jedoch die Reaktionsrate deutlich erhöht [Olo97]. Neben einer vergleichsweise geringen Kristallinität und Korngrößen  $< 1 - 5 \mu m$  ist das aus der Normaldrucksynthese resultierende  $B_6O$  durch eine unterstöchiometrische Zusammensetzung charakterisiert. Oloffson et al. nehmen an,

<sup>6</sup> Tatsächlich wurde ausschließlich für das bei 1450 °C synthetisierte Material eine signifikant abweichende Sauerstoffplatzbesetzung ermittelt. Entgegen der Ergebnisse der Synthesen bei niedrigerer Temperatur basiert dieses Material allerdings auf amorphem Bor und zeigt deutlich erhöhte Temperaturfaktoren im Vergleich zu den bei geringerer Temperatur hergestellten Materialien auf Basis von kristallinem  $\alpha$ -Bor.

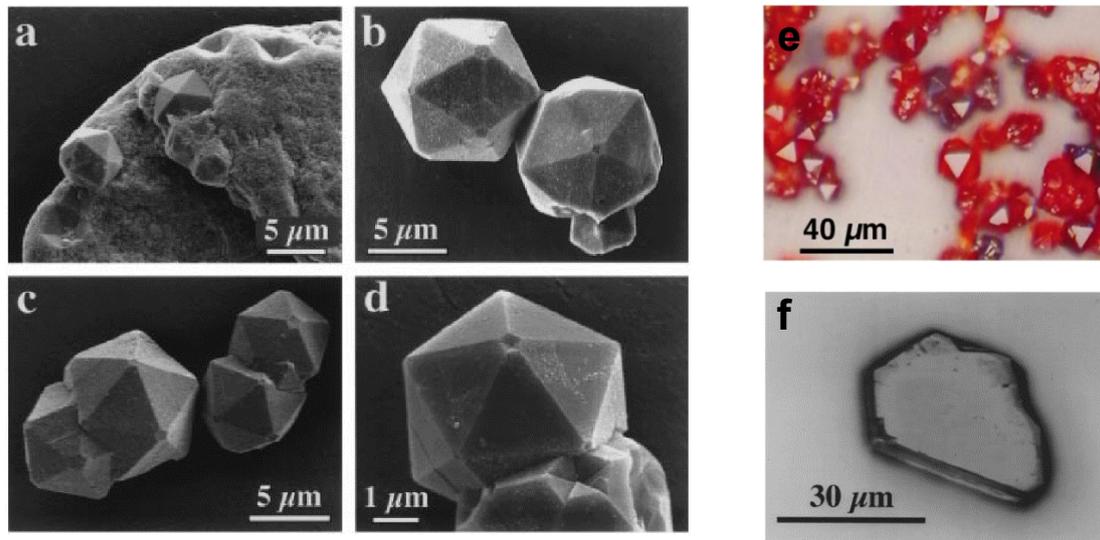


Abbildung 2.7: a-d) SEM-Aufnahmen und e,f) lichtmikroskopische Aufnahmen von a-e) teilweise miteinander verwachsenen, ikosaederischen  $B_6O$ -Partikeln und f) einem hypidiomorphen  $B_6O$ -Partikel jeweils aus der Hochdrucksynthese auf Basis von  $B/B_2O_3$ -Mischungen bei a-e) 5,5 GPa/1700 °C und f) 4 GPa/1200 °C. [a-d, f: Hub98a; e: Hub98b]

Im Gegensatz zur Normaldrucksynthese resultiert die Synthese unter Hochdruckbedingungen bei 2,5 – 10 GPa und Temperaturen von 1200 – 2100 °C in annähernd stöchiometrischem und gut kristallisiertem  $B_6O$  mit Korngrößen von bis zu 40 µm [Liu95, Hub98a,b, McM99, Gla01, HeD02a,b]. Die höchsten erreichten Stöchiometrien werden für Synthesen bei 5,5 GPa und 2100 °C in einer modifizierten Belt-Apparatur ( $B_6O_{0,98}$ , [HeD02a,b]), bzw. bei 5,5 GPa und 1700 °C unter Verwendung einer Vielstempelhochdruckpresse (multi-anvil press) ( $B_6O_{0,95}$ , [Hub98a]) berichtet. Neuere Untersuchungen von Solozhenko et al. deuten an, dass die Herstellung von annähernd stöchiometrischen  $B_6O$  bereits bei einem Druck von 1 GPa möglich ist, wenn kristallines  $\beta$ -Bor anstelle des üblicherweise verwendeten amorphen Bors als Ausgangsmaterial eingesetzt wird [Sol08b]. Das Hochdrucksyntheseprodukt von Hubert et al. in Abbildung 2.7 zeigt die Ausbildung von mikrometergroßen und teilweise miteinander verwachsenen ikosaederischen  $B_6O$ -Partikeln mit fünfzähliger Symmetrie, die meist in einer feinkörnigen und versinterten  $B_6O/B_2O_3$ -Grundmasse eingebettet (Abbildung 2.7a) und lichtmikroskopisch durch eine orange-rote Farbe charakterisiert sind (Abbildung 2.7e) [Hub98a,b]. Anhand transmissionselektronenmikroskopischer (TEM) Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den  $B_6O$ -Ikosaedern um vielfach verzwilligte Partikel aus insgesamt 20 leicht verzerrten tetraedrischen Individuen handelt, deren Genese auf die Bildung sogenannter Mackay-Ikosaeder [Mac62] auf Basis einer dichtesten Packung der

$B_{12}$ -Struktureinheiten zurückgeht. Auf Grundlage der derzeit veröffentlichten Untersuchungen scheint das Wachstum von  $B_6O$ -Ikosaedern auf ein vergleichsweise schmales Synthesefenster um 5 GPa und 1300 – 1700 °C beschränkt zu sein. McMillan et al. postulieren daher einen Zusammenhang mit der Sauerstoffplatzbesetzung bei dem nur annähernd stöchiometrische Zusammensetzungen mit einem geringen  $c_h/a_h$ -Verhältnis im Bereich von 2,26 die notwendige Verzerrung der tetraedrischen Individuen (Apikalwinkel nahe 63,4°) für die Bildung eines vollständigen Mackay-Ikosaeders gewährleisten [McM99]. Daneben verringert auch ein hoher Synthesedruck infolge der Kompression der Einheitszelle das  $c_h/a_h$ -Verhältnis [HeD04, Lu09] und kann damit den Bildungsbereich von  $B_6O$ -Ikosaedern zu höherem Druck zusätzlich einschränken. Für Synthesebedingungen ober- und unterhalb von 5 GPa sowie Temperaturen > 1700 °C treten bevorzugt Kristalle mit idio- bis hypidiomorphen (trigonalen) (Abbildung 2.7f) sowie xenomorphen Habitus auf [Hub98a, HeD02b, Jia11]. Insbesondere die Verringerung des Synthesedrucks ist dabei von einer deutlichen Reduktion der  $B_6O$ -Korngröße begleitet. So ist das von Jia et al. bei einem Druck von 0,5 – 2 GPa und 1200 – 1400 °C mittels einer Piston-Zylinder-Apparatur synthetisierte  $B_6O$  durch eine Partikelgröße von maximal 100 nm charakterisiert [Jia11].

Zusätzlich zur Rolle des Synthesedrucks wird die Kristallisation von  $B_6O$  aus stöchiometrischen Zusammensetzungen von Bor und  $B_2O_3$  und insbesondere auch das Wachstum großer  $B_6O$ -Kristalle als begünstigt erachtet, wenn  $B_2O_3$  im geschmolzenen Zustand vorliegt und damit B in der Schmelze gelöst werden kann [McM99, HeD02b, Nie04, Sol08b]. So weisen Nieto-Sanz et al. experimentell nach, dass die Reaktionskinetik bei 6 GPa deutlich geringer als bei einem Synthesedruck von 3 GPa ist [Nie04]. Das auf Basis von in situ Hochdruckstudien mittels Röntgenbeugung und thermodynamischen Berechnungen konstruierte Gleichgewichtsphasendiagramm bei einem Druck von 5 GPa des Systems B- $B_2O_3$  unter Einbeziehung von  $B_6O$  von Solozhenko et al. [Sol08b] stellt Abbildung 2.8 dar. Die Untersuchungen belegen, dass  $B_6O$  bei einem Druck von 5 GPa bei etwa 2400 °C kongruent schmilzt und zwei eutektische Systeme mit  $\alpha$ - $B_2O_3$  ( $T_E \approx 1000$  °C) und  $\beta$ -Bor ( $T_E \approx 2150$  °C) bildet. Die Schmelztemperatur von  $B_2O_3$  steigt mit zunehmendem Druck von etwa 450 °C bei Normaldruck sukzessive auf 960 °C bei 2,5 GPa bzw. 1040 °C bei 5 GPa an. Zwar zeigen Experimente in der Diamantstempelzelle (DAC), dass die Bildung von  $B_6O$  auch im Subsolidus-Bereich bei einem Druck von

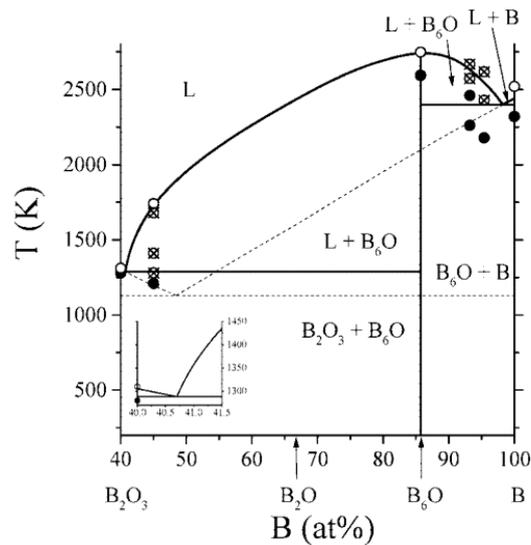


Abbildung 2.8: Gleichgewichts- (durchgezogene Linie) und metastabiles Phasendiagramm (gestrichelte Linie) des Systems  $B_2O_3$ -B bei einem Druck von 5 GPa nach Solozhenko et al. [Sol08b]. Experimentelle Ergebnisse zum Zustand des Systems sind in Form von Punkten dargestellt: ausgefüllte Kreise - fest, gekreuzte Kreise - koexistierende Flüssig- und Festphase, ungefüllte Kreise - vollständig aufgeschmolzener Zustand

bis mindestens 21 GPa und 2200 °C stattfindet, jedoch setzt sich das resultierende Syntheseprodukt dann aus sehr feinen und versinterten kristallinen Partikeln aus  $B_6O$  und  $B_2O_3$  zusammen [Nie04]. Außergewöhnlich große  $B_6O$ -Kristalle von bis zu 140  $\mu m$  konnten He et al. herstellen, indem sie anstelle von homogenen Mischungen aus kristallinem Bor und  $B_2O_3$  ein Boragglomerat mit umgebenen  $B_2O_3$  bei 2100 °C und 5,5 GPa tempern und so eine Übersättigung der ionisch-kovalenten  $B_2O_3$ - $B_6O$  Schmelze an  $B_6O$  über eine kontinuierliche Lösung von Bor(-Clustern) aufrecht erhalten [HeD02b].

## 2.4 Keramische Werkstoffe auf Basis von Borsuboxid

Materialien auf Basis von Borsuboxid finden derzeit keine kommerzielle Verwendung. Ursache hierfür ist zunächst die problematische Verdichtung polykristalliner  $B_6O$ -Materialien, da aus der stark kovalenten Bindung von  $B_6O$  eine geringe Sinteraktivität resultiert und diese aufgrund des allgemein hohen Dampfdrucks von Boroxiden auch nicht ohne Weiteres durch eine Erhöhung der Sintertemperatur kompensiert werden kann. Insbesondere auch das unter atmosphärischen Bedingungen stets oberflächennah gebildete  $B_2O_3$  wirkt mit dessen Abdampfen bei Temperaturen oberhalb von etwa 1000 °C einer vollständigen Verdichtung entgegen. Borsuboxid selbst zersetzt sich unter Normaldruck ab 1760 °C [Riz62]. Thermodynamische Berechnungen von Andrews et al. zeigten, dass sich die volatilen Zersetzungsprodukte dabei überwiegend aus  $(BO)_2$  zusammensetzen

[And08a,b]. Infolgedessen erfordert die Verdichtung von Borsuboxid generell druckunterstützte Sintertechnologien. Anderenfalls resultieren poröse Materialien mit damit verbundenen niedrigen mechanischen Eigenschaften.

Eine Übersicht wesentlicher in der Literatur berichteter keramischer  $B_6O$ -Materialien, einschließlich ihren Herstellungsbedingungen und Eigenschaften ist in Tabelle 2.3 am Ende dieses Abschnitts auf Seite 34 zusammengestellt. Verfahren zur (additivfreien) Sinterung von  $B_6O$  umfassen die Hochdruckverdichtung bei 1500 – 1800 °C und 3 – 5 GPa [Sri91, Itoh98, Itoh00], das Heißpressen bei 1600 – 2200 °C und 14 – 80 MPa [Pet73, Goo74, Ruh75, Bai79, Bro86, Sri91, Ell92, Kay99, Kha02, Sha08, And08a,b], die Verdichtung mittels FAST/SPS bei 1850 – 1900 °C und 50 MPa [Her09a,b] sowie die Explosions- bzw. Schockwellenverdichtung [Kay99]. Als Alternative zur Verdichtung von vorsynthetisierten  $B_6O$  [Bai79, Bro86, Ito98, Kay99, Kha02, Sha08, And08a,b] werden dabei bevorzugt Mischungen auf Basis von  $B/B_2O_3$  [Pet73, Goo74, Ruh75, Bro86, Sri91, Ell92], vereinzelt auch  $ZnO/B_2O_3$  [Hol72] reaktiv gesintert. Durch den Verzicht einer zusätzlichen Pulversynthese hat dies insbesondere präparative bzw. ökonomische Vorteile. Ein möglicher positiver Einfluss auf das Verdichtungsverhalten ist dagegen bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen. Brodhag und Thevenot zeigten, dass sich  $B_6O$  beim reaktiven Heißpressen bei einem Druck von 20 – 29 MPa unter deutlicher Zunahme der Verdichtungsgeschwindigkeit bei etwa 1200 °C bildet, die eigentliche Sinterung jedoch erst bei 1800 °C und damit einer etwa 200 °C höheren Temperatur als für eine nicht-reaktives Ausgangsmaterial einsetzt [Bro86]. Das deutlich bessere Sinterverhalten der nicht-reaktiven Zusammensetzung führen Sie auf mögliche Rückstände von Zink im Synthesematerial zurück. Ähnliche Temperaturen von 1750 – 1800 °C für das Einsetzen der Sinterung bei der reaktiven Verdichtung berichteten auch Petrak et al. für das Heißpressen bei etwa 40 MPa [Pet73]. Neuere Untersuchungen zum Heißpressen zeigen, dass vorsynthetisiertes  $B_6O$  bei einem Druck von 50 MPa bei Sintertemperaturen im Bereich von 1900 °C annähernd vollständig verdichtet werden kann ( $2.48 - 2.50 \text{ g/cm}^3$ , 97 %tD) [Sha08]. Geringere Temperaturen von 1700 °C bzw. 1800 °C resultieren dagegen in einer relativen Dichte von 70 bzw. 80 %tD.

Neben der schwierigen Verdichtung wirkt insbesondere die resultierende hohe Sprödeheit polykristalliner  $B_6O$ -Materialien einer kommerziellen Anwendung entgegen. So zeichnen sich die Materialien zwar überwiegend durch sehr hohe Mikrohärtens von 30 – 38 GPa

aus, weisen allerdings gleichzeitig nur sehr geringe und anhand der Indentermethode infolge des Ausbrechens der Eindrücke nicht quantifizierbare Bruchzähigkeiten auf [Hol172, Goo74, Bai79, Sri91, Ell92, Ito98]. Auch Bemühungen den Risswiderstand über die Herstellung von Kompositen mit anderen ultra- und superharten Verbindungen wie Diamant [Sas01], kubischen Bornitrid [Ito00a] oder Borcarbid [Ito00b] zu erhöhen, führten nur zu Werkstoffen mit sehr hohen Härten ( $HV_{0,2}$ ) von 46 GPa (40 Vol.-% c-BN bzw. 30 Vol.-%  $B_4C$ ) bis 57 GPa (60 Vol.-% Diamant), deren Bruchzähigkeit jedoch  $1 - 1,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  nicht übersteigt. Einen Wert von  $8,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei einer gleichzeitig hohen Härte von 41 GPa ( $HV_{0,1}$ ) und die damit mit Abstand höchste erreichte Bruchzähigkeit für  $B_6O$ -Werkstoffe berichten Kayhan und Inal aus 3-Punkt-Biegeversuchen (SENB Methode) für Al-infiltriertes  $B_6O$  [Kay99]. Da zum einen bereits ihr vorgesintertes, poröses  $B_6O$ -Ausgangsmaterial (Dichte  $2,39 \text{ g/cm}^3$ ) durch eine ungewöhnlich hohe Bruchzähigkeit von  $6,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  und eine Härte von 37 GPa ( $HV_{0,1}$ ) charakterisiert ist, und zum anderen aus den ebenfalls ermittelten Festigkeiten unterhalb von 90 MPa Defektgrößen von annähernd 1 cm resultieren<sup>7</sup>, bleibt die Verlässlichkeit der ermittelten Werte allerdings fragwürdig.

Aktuelle Forschungsansätze konzentrieren sich daher auf die Verwendung flüssigphasenbildender Sinteradditive zur Steigerung des Verdichtungsverhaltens und der Bruchzähigkeit von  $B_6O$ -Werkstoffen. Experimentelle Untersuchungen zum Einsatz von Al- und  $Al_2O_3$ -Sinteradditiven belegen, dass  $B_6O$  bei einer Temperatur von 1900 °C und einem vergleichsweise geringen Druck von 50 MPa im Heißpressverfahren bereits bei geringen Gesamtadditivgehalten vollständig verdichtet [And08a,b, Kle08, Sha08]. Die so hergestellten Materialien weisen im Vergleich zu additivfrei gesintertem  $B_6O$  eine mit zunehmendem Additivgehalt geringfügig steigende Bruchzähigkeit bei gleichzeitig moderatem Rückgang der Härte auf. Werte von bis zu  $3,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei einer Härte von 28 GPa ( $HV_5$ ) für die Verwendung von 5,6 Ma.-% Al [Sha08] und  $3,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei 29 GPa ( $HV_5$ ) bzw.  $4,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei 26 – 24 GPa ( $HV_{0,5-5}$ ) für 5,6 bzw. 7,2 Ma.-%  $Al_2O_3$  [And08a, Kle08] werden berichtet. Gefügeuntersuchungen konnten zeigen, dass sowohl Sinteradditive auf Basis von Al als auch  $Al_2O_3$  zusammen mit dem stets vorhandenen  $B_2O_3$  der  $B_6O$ -Oberfläche eine Flüssigphase bilden und im verdichteten Material eine teilkristallisierte und homogen in den  $B_6O$ -Kornzwickeln verteilte oxidische Sekundärphase bilden

<sup>7</sup>  $a = Y(K_{IC}/\sigma)^2$  mit a - Defektgröße, Y - Geometriefaktor ( $\approx 1$ ),  $K_{IC}$  - Bruchzähigkeit,  $\sigma$  - Festigkeit

(Abbildung 2.9a) [And08a, Kle08, Sha08]. Infolge der Volumendifferenz ist die Kristallisation der amorphen Phase von der Ausbildung benachbarter Mikroporen begleitet (Abbildung 2.9b), welche als sogenannte »Crack-Arresting-Sites« als mögliche Ursache für die Steigerung der Bruchzähigkeit erachtet werden [Kle08].

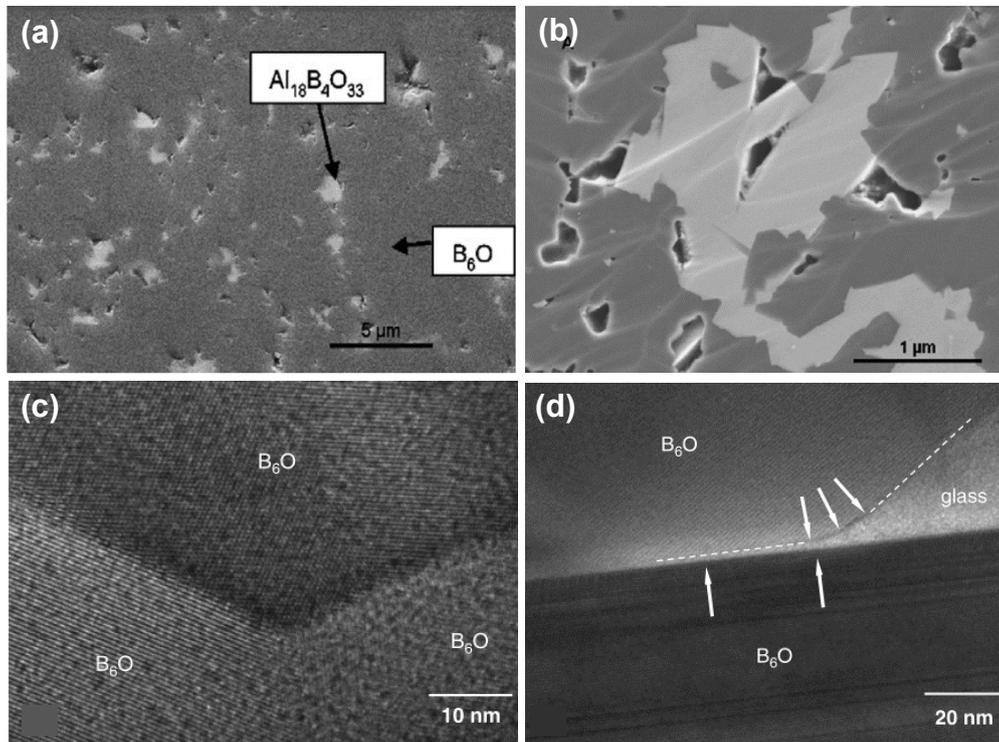


Abbildung 2.9: Gefügeaufnahmen von heißgepresstem  $B_6O$  mit  $Al_2O_3$ -Sinteradditiven. a) Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme mit homogen verteiltem sekundärem Al-Borat in einer Matrix aus  $B_6O$  und b) Detailaufnahme des kristallisierten Al-Borats (hell) im Kontakt zur  $B_6O$ -Matrix (mittelgrau) mit angrenzender Mikroporosität (dunkel) aus Andrews et al. [And08a]. c) TEM-Aufnahme des typisch auftretenden nicht-benetzen, additivfreien sowie d) eines selten auftretenden partiell durch die amorphe Phase benetzten  $B_6O$ -Kornkontakts [Kle08].

Die Präsenz einer (vergleichsweise schwachen) intergranularen Phase zwischen den  $B_6O$ -Körnern als Voraussetzung für bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen, wie Rissablenkung oder -überbrückung konnte dagegen anhand von TEM-Untersuchungen nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden [Kle08, Sha08]. Zwar beobachteten Kleebe et al. in einem Fall einen durch die amorphe Phase partiell benetzten  $B_6O$ -Kornkontakt (Abbildung 2.9d), merkten jedoch an, dass die Mehrzahl der Korngrenzen, wie auch für additivfrei verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe nicht-benetzt und frei von Nebenphasen ist (Abbildung 2.9c) [Kle08]. Darüber hinaus verdeutlichten die Untersuchungen, dass  $B_6O$  im verdichteten Werkstoff typischerweise durch eine hohe Anzahl von Stapelfehlern charakterisiert ist.

Das im Vergleich zur additivfreien Sinterung gesteigerte Verdichtungsverhalten der Materialien wird neben den typischen flüssigphasenunterstützten Sintermechanismen, wie der Partikelumordnung und einem gesteigerten Materialtransport über die Flüssigphase insbesondere auf die Bindung von  $B_2O_3$  in der Flüssigphase zurückgeführt. So zeigten thermodynamische Berechnungen von Andrews et al. zwar einen hohen Partialdruck von volatilen und damit der Verdichtungen entgegenwirkenden BO-Verbindungen auch bei der Sinterung mittels  $Al_2O_3$ -Sinteradditiven (Partialdruck  $(BO)_2$  bei  $1900\text{ °C} = 10^{-2}\text{ atm.}$ ) belegen jedoch insgesamt eine um einen Faktor von zwei geringere Aktivität gegenüber additivfreien Zusammensetzungen [And08a]. Die von Kleebe et al. beobachtete Zunahme der  $B_6O$ -Korngröße weist auf eine mögliche Löslichkeit von  $B_6O$  in der oxidischen Flüssigphase und stattfindende Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse hin [Kle08]. Auch in Hochdruckexperimenten von Solozhenko et al. konnte eine Löslichkeit von  $B_6O$  in  $B_2O_3$  nachgewiesen werden [Sol08b].

Aus der Charakterisierung von  $B_6O$ -Werkstoffen mit variablen Gehalten an Al-Sinteradditiven mittels Impulserregungstechnik (IET) berichteten Shabalala et al. elastische Eigenschaften im Bereich von  $420 - 510\text{ GPa}$  für den E-Modul und  $180 - 220\text{ GPa}$  bzw.  $210 - 260\text{ GPa}$  für den Scher- und Kompressionsmodul [Sha08]. Höhere Werte korrelieren dabei infolge der geringeren elastischen Eigenschaften der Sekundärphasen (Al-Borat, Glas) mit geringeren Gesamtadditivgehalten. Die zusätzlich für additivfrei, heißgepresstes  $B_6O$  gemessenen Werte übersteigen mit  $E = 540\text{ GPa}$ ,  $G = 230\text{ GPa}$  und  $K = 300\text{ GPa}$  deutlich die zuvor veröffentlichten elastischen Eigenschaften von  $E = 440 - 480\text{ GPa}$  [Bai87, Goo74, Pet73],  $G = 210\text{ GPa}$  und  $K = 230\text{ GPa}$  [Pet73], was insbesondere auf eine unterschiedliche Restporosität und abweichende Prüfmethode zurückzuführen ist. Shabalala et al. erachten darüber hinaus unterschiedliche Restgehalte an  $B_2O_3$  sowie eine unterschiedliche Sauerstoffstöchiometrie von  $B_6O$  als mögliche Ursachen für die abweichenden elastischen Eigenschaften [Sha08].

Die Eignung anderer oxidischer Sinteradditive für die flüssigphasenunterstützte Verdichtung von  $B_6O$ -Materialien untersuchten Herrmann et al. [Her09a] auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen unter Verwendung von zuvor veröffentlichten Datenätzen von Makarov und Ugai [Mak86] und Tsagareishvili et al. [Tsa91]. Die graphische Darstellung der Ergebnisse zur Wechselwirkung verschiedener Elementoxide ( $MO_x$ ) mit  $B_6O$

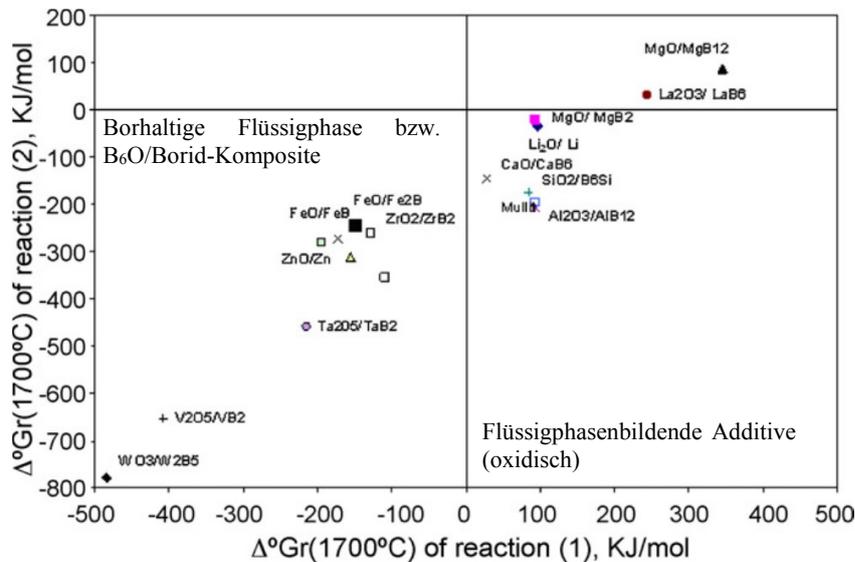
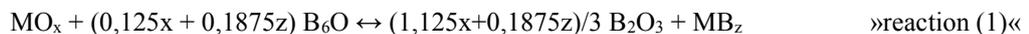


Abbildung 2.10: Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  der Wechselwirkung von B bzw.  $B_2O_3$  mit verschiedenen Elementoxiden ( $MO_x$ ) bei 1700 °C entsprechend der Reaktionsgleichungen:



Gekennzeichnet sind Ausgangszusammensetzung und resultierende metallische bzw. boridische Reaktionsprodukte. [Her09a]

in Abbildung 2.10 zeigt, dass Oxide aus der ersten bis vierten Hauptgruppe sowie Elementoxide auf Basis von Seltenerdelementen stabil neben  $B_6O$  vorliegen und unter den vorgegebenen Sinterparametern mit  $B_2O_3$  eine flüssige Phase ausbilden können. Übergangsmetalloxide der vierten bis achten Nebengruppe reagieren dagegen mit  $B_6O$  bzw. Bor und bilden Boride von denen nur einige unter Sinterbedingungen flüssig sind (Fe, Co, Ni). Wie Andrews experimentell nachwies, trifft letzteres auch auf die Platingruppenelemente zu [And08b]. Herrmann et al. betonen, dass insbesondere der Grenzbereich zwischen stabilen oxidischen und boridischen Phasen einer gewissen Unsicherheit unterworfen ist, da bei der Berechnung der Phasengleichgewichte feste sowie flüssige Mischphasen aufgrund des Fehlens thermodynamischen Daten nicht berücksichtigt werden konnten [Her09a]. Darüber hinaus findet auch die charakteristische Unterstöchiometrie von  $B_6O$  keine Beachtung.

Die in dieser und späteren Arbeiten von Herrmann et al. zur Validierung der theoretischen Voraussagen durchgeführten experimentellen Untersuchungen stützen sich vorwiegend auf das FAST/SPS-Verfahren, welches infolge der kurzen Prozesszyklen die thermische Zersetzung der Sintermaterialien im Vergleich zur konventionellen Heißpresstechnologie

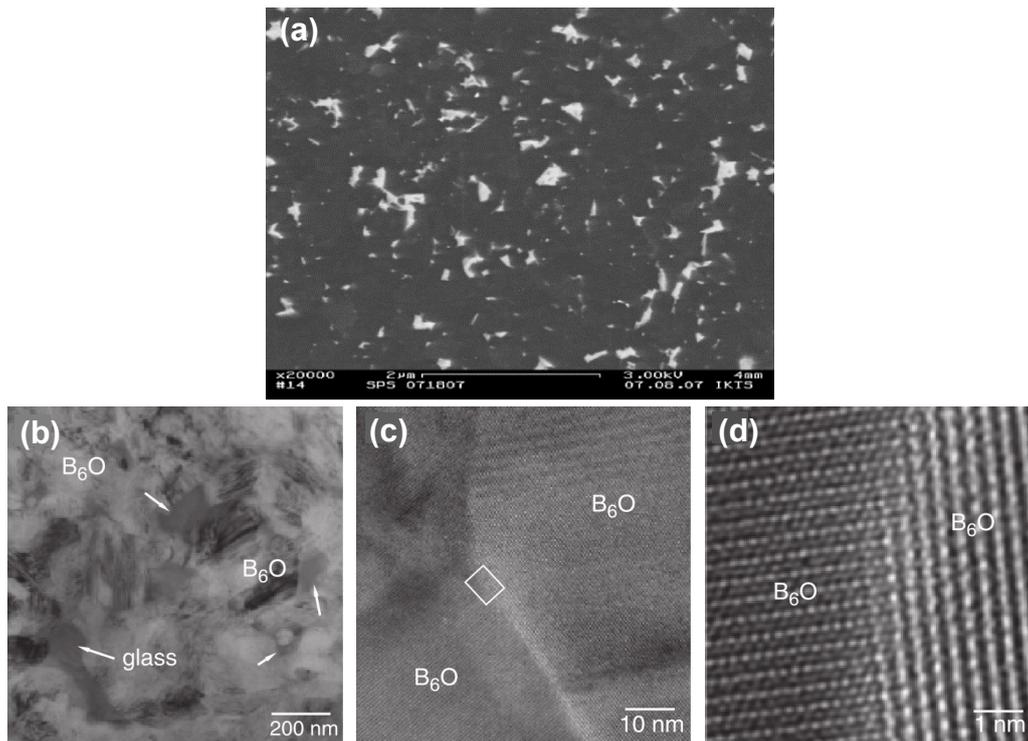


Abbildung 2.11: Gefügeaufnahmen von FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven. a) Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme mit homogener verteilter Al-Y-B-O-Glasphase in einer Matrix aus  $B_6O$  [Her09a]. b) TEM-Übersichtsaufnahme und c, d) Detailaufnahmen mit typisch auftretenden nicht-benetzten  $B_6O$ -Kornkontakten [Her09b].

verringert und damit insbesondere der Degradation der mechanischen Eigenschaften entgegenwirkt [Her09a,b]. Für verschiedene oxidische Additive und Additivkombinationen auf Basis von  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  und  $WO_3$  konnte eine Phasenbildung entsprechend den theoretischen Vorrausagen nachgewiesen und vollständig verdichtete Materialien im Vergleich zu additivfreien  $B_6O$  meist bei 50 K niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt werden. Eine Erhöhung des Pressdrucks von 50 auf 115 MPa begünstigt die Verdichtung und ermöglicht so beim Einsatz oxidischer Sinteradditive eine Absenkung der Sintertemperatur um mindestens 150 K bei ähnlicher Dichte. Härten im Bereich von 31 – 37 GPa und eine Bruchzähigkeit von bis zu  $4,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  werden berichtet. Die exemplarisch gemessene Biegefestigkeit von 510 MPa an FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$  mit 5,6 Ma.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (ca. 3 Vol.-%) übersteigt die Werte von heißgepressten Materialien gleicher Zusammensetzung (280 MPa [Her09b]) sowie zuvor berichtete Werte für heißgepresstes additivfreies  $B_6O$  (350 MPa [Pet73]) und Al-infiltriertes  $B_6O$  ( $< 90 \text{ MPa}$  [Kay99]) infolge einer geringeren Restporosität deutlich.

Die Phasen- und Gefügeanalyse zeigt, dass FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe durch eine Mikrostruktur ähnlich der von heißgepressten Materialien charakterisiert sind

(Abbildung 2.11). Für den Einsatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven mit einem molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 68:32 konnte die Bildung einer amorphen Al-Y-B-O-Phase nachgewiesen werden, die sich homogen im Gefüge aus 200 – 400 nm großen  $\text{B}_6\text{O}$ -Körnern verteilt und die Korngrenzen nicht benetzt [Her09a,b]. Andrews berichtet daneben von einer vereinzelt Kristallisation der amorphen Phase und Bildung von  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  in heißgepressten Materialien ähnlicher Zusammensetzung [And08b].

Die anhand der thermodynamischen Berechnungen vorausgesagte Bildung von Boriden aus der Wechselwirkung von Übergangsmetallen und -metalloxiden mit  $\text{B}_6\text{O}$  bzw. Bor demonstrieren Herrmann et al. am Beispiel von Ti [Her09a]. So konnten  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite unabhängig von der Ausgangszusammensetzung sowohl anhand einer nicht-reaktiven Sinterung von  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{TiB}_2$  als auch auf Basis von reaktiven  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiH}_2$ - sowie  $\text{B}/\text{TiO}_2$ -Mischung unter Verwendung der FAST/SPS bei Sintertemperaturen im Bereich von 1850 – 1900 °C hergestellt werden. Signifikante Effekte auf das Verdichtungsverhalten treten dabei weder für die Zugabe von 10 Ma.-%  $\text{TiB}_2$  (ca. 6 Vol.-%) noch für 4 Ma.-%  $\text{TiH}_2$  zu einer Mischung aus  $\text{B}_6\text{O}$  mit 4 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  bzw. 2 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber Ti-freien Zusammensetzungen auf. Die resultierenden Gefüge zeichnen sich durch eine weitestgehend homogene Verteilung von  $\text{TiB}_2$  in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$  und einer amorphen, oxidischen Phase in den  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornwickeln aus (Abbildung 2.12).

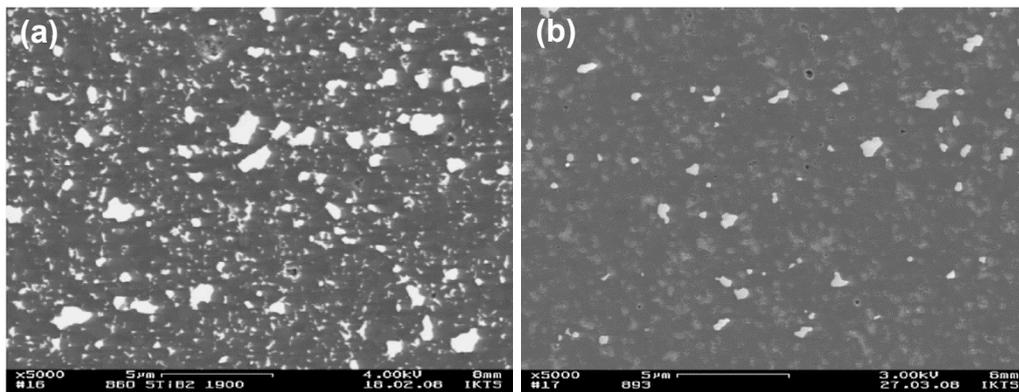
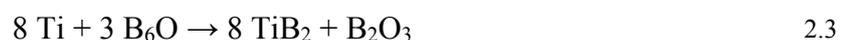


Abbildung 2.12: Gefügeaufnahmen von FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen mit homogen verteiltem  $\text{TiB}_2$  (hell) in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$  (dunkel) und amorphen Sekundärphasen (hellgrau) [Her09a]. a) Nicht-reaktive Herstellungsroutine mit 6 Ma.-%  $\text{TiB}_2$  sowie 4 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven, b) reaktive Sinterung mittels 4 Ma.-%  $\text{TiH}_2$  und 2 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bei der reaktiven Sinterung mit  $\text{TiH}_2$  ist die Glasphase infolge der  $\text{TiB}_2$ -Bildung entsprechend der Reaktionsgleichung:



vergleichsweise stark mit  $B_2O_3$  angereichert, was von einer Verringerung der physikalisch/chemischen Stabilität der Phase begleitet ist [Cha86]. Das Verdichtungsverhalten der reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen hebt sich durch ein gesteigertes Verdichtungsverhalten im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1600 °C deutlich von dem der anderen untersuchten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite ab. Der Bildung von TiB<sub>2</sub> und B<sub>6</sub>O auf Grundlage der Reaktionsgleichung:



weisen Herrmann et al. eine Temperatur unterhalb von 1500 – 1600 °C zu [Her09a]. Dabei stützen Sie sich insbesondere auf die phasenanalytische Charakterisierung des Materials, welche für einen bei 1600 °C abgebrochenen Sinterzyklus eine Zusammensetzung aus TiB<sub>2</sub> und einem gestörten nanokristallinen B<sub>6</sub>O zeigt. Die Härte (HV<sub>0,4</sub>) der nicht-reaktiven Zusammensetzung mit 10 Ma.-% TiB<sub>2</sub> wurde mit 37 GPa, die der reaktiv verdichteten B<sub>6</sub>O/TiH<sub>2</sub>-Mischung mit 34 GPa bestimmt. Mechanische Eigenschaften und Ergebnisse der Analyse der finalen Gefüge der reaktiv verdichteten B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen werden dagegen nicht berichtet. Auch Messungen der Bruchzähigkeit für B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite liegen derzeit noch nicht vor.

Auf diese Untersuchungen aufbauend, beschäftigten sich Johnson et al. mit dem Heißpressen von B<sub>6</sub>O mittels Übergangsmetallen sowie Übergangsmetalloxiden und -boriden auf Basis von Co und Ni und stellen ebenfalls in allen Fällen die Bildung boridischer Sekundärphasen fest [Joh10a,b, Joh12]. Ähnlich wie für den Einsatz oxidischer Sinteradditive reduziert sich die benötigte Sintertemperatur für die vollständige Verdichtung im Vergleich zu additivfreien Zusammensetzungen um bis zu 100 K und resultiert in Materialien mit einer gesteigerten Bruchzähigkeit von bis zu 4,3 MPa√m bei gleichzeitig nur geringfügig verringerten Härten im Bereich von 25 – 31 GPa (HV<sub>5</sub>). Infiltrationsversuche am Beispiel von Ni deuten dabei auf eine Benetzung von B<sub>6</sub>O durch die boridische Schmelze sowie intensive Lösungs- und Ausscheidungsprozesse und damit auf flüssigphasenunterstützte Sinterprozesse als wesentlicher Ursache für das verbesserte Verdichtungsverhalten dieser Werkstoffe hin [Joh10b]. Bereits Benetzungsversuche von Kharlamov et al. zeigten eine gute Benetzung von B<sub>6</sub>O durch Übergangsmetalle wie Ni ( $\theta^{1300\text{ °C}} = 25^\circ$ ) und Fe ( $\theta^{1300\text{ °C}} = 18^\circ$ ) während für Cu ( $\theta^{1100\text{ °C}} = 150^\circ$ ) und Sn ( $\theta^{900\text{ °C}} = 150^\circ$ ) praktisch keine Benetzung stattfindet [Kha02].

Motiviert durch die potentielle Verwendung von B<sub>6</sub>O-Materialien für Schneid- und Verschleißanwendungen widmen sich einzelne Untersuchungen auch den Hochtemperatureigenschaften von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen. So messen Bairamashvili et al. die Hochtemperaturmikrohärte von heißgepresstem B<sub>6</sub>O mit einer Dichte von 2,40 g/cm<sup>3</sup> und stellen eine annähernd lineare Abnahme der Härte von 32 GPa bei Raumtemperatur auf 20 GPa bei 900 °C fest (HK<sub>1-2</sub>, Last nicht exakt spezifiziert) [Bai87]. Damit ordnen sich die Werte im gesamten Temperaturbereich zwischen denen von ebenfalls untersuchtem B<sub>4</sub>C (2,4 g/cm<sup>3</sup>, HK<sup>RT</sup> = 35; HK<sup>900°C</sup> = 24 GPa) und SiB<sub>4</sub> (2,35 g/cm<sup>3</sup>, HK<sup>RT</sup> = 27; HK<sup>900°C</sup> = 14 GPa) ein. Die darüber hinaus durchgeführte Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von (porösem) B<sub>6</sub>O zeigt eine sukzessive Abnahme der thermischen Leitfähigkeit von 10,2 W/mK bei 100 °C auf 8,1 W/mK bei 1000 °C. Der ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient von 5,5×10<sup>-6</sup>/K bis 1000 °C ist in guter Übereinstimmung mit dem zuvor von Petrak et al. berichteten Wert von 5,69×10<sup>-6</sup>/K bis 900 °C für annähernd vollständig mittels Heißpressen verdichtetes B<sub>6</sub>O [Pet73].

Untersuchungen zur thermischen Stabilität von heißgepresstem B<sub>6</sub>O [Ito98] sowie B<sub>6</sub>O-Pulvern [Kha02] unter Luft zeigen einen hohen Oxidationswiderstand bis 1000 °C infolge der Ausbildung einer (flüssigen) Oberflächenschicht aus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb von etwa 600 °C entsprechend der Reaktionsgleichung:



Dabei belegen die unter identischen Bedingungen durchgeführten DTA/TG-Analysen an Referenzmaterialien eine geringere Oxidationsrate von B<sub>6</sub>O sowohl gegenüber gesinterter B<sub>4</sub>C [Ito98] als auch kristallinem β-Bor Pulver [Kha02]. Neuere und in Teilen auch im Rahmen dieser Dissertationsarbeit entstandene, jedoch hier nicht dargestellte Ergebnisse von Herrmann et al. zeigen, dass die Oxidationsbeständigkeit von B<sub>6</sub>O maßgeblich durch die Stabilität und Eigenschaften der amorphen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberflächenschicht bestimmt ist [Herr11a]. So erhöht die Stabilisierung der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht durch oxidische Sinteradditive für FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe die Oxidationsbeständigkeit gegenüber der additivfreien Zusammensetzung um bis zu 20 %. Im Vergleich zu einer wasserfreien Atmosphäre verschiebt sich der Oxidationsmechanismus von B<sub>6</sub>O in feuchter Umgebung von einem (durch die schützende B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht) passiven (diffusionskontrollierten) zu einem aktiven Oxidationsprozess und intensiviert damit die Oxidation aufgrund der zusätzlichen Bildung volatiler Borsäuren (insbesondere H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HBO<sub>2</sub>). Eine unter identischen Bedingungen in dieser Arbeit untersuchte kommerzielle c-BN-Schneidkeramik (AMB90©,

Element Six Ltd) ist durch eine bis zu 5-fach höhere Oxidationsbeständigkeit als die der FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$ -Werkstoffe charakterisiert.

Freemantle et al. beschäftigten sich mit der Wechselwirkung von  $B_6O$  mit Gusseisen (mit Vermiculargraphit) und stellten eine hohe chemische Stabilität bis 900 °C fest [Fre11]. Temperaturen oberhalb von 900 °C begünstigten die Bildung von Fe-Boriden und Borcarbid im Kontaktbereich.

Aus der vorliegenden Literatur wird insgesamt deutlich, dass es sich bei Borsuboxid aufgrund seines Eigenschaftsprofils um einen vielversprechenden Kandidaten für die Entwicklung neuer, superharter Werkstoffe für verschleißintensive Anwendungen handelt. Mit dem Einsatz von oxidischen Sinteradditiven als auch dem FAST/SPS-Verfahren scheinen mögliche und insbesondere kosteneffektive Ansätze gefunden  $B_6O$  vollständig zu verdichten und gleichzeitig die Zähigkeit von  $B_6O$ -Werkstoffen signifikant zu steigern. Dennoch gestattet der derzeitige Kenntnisstand noch keine abschließende Bewertung des Anwendungspotentials  $B_6O$ -basierter Werkstoffe oder gar die mögliche Überführung in kommerzielle Produkte und erfordert einerseits weitere systematische Untersuchungen zur Rolle verschiedener Verdichtungstechnologien und der Sinteradditive auf die Gefügeentwicklung und die resultierenden Eigenschaften sowie anwendungsnahe Untersuchungen zum tatsächlichen Verschleißverhalten.

Tabelle 2.3: Übersicht zur Ausgangszusammensetzung, Sinterbedingungen, Dichte, Phasenbildung und resultierende mechanischen Eigenschaften ausgewählter in der Literatur berichteter keramischer B<sub>6</sub>O-Werkstoffe. HDV – Hochdruckverdichtung, HP – Heißpressen, FAST/SPS – Feld-aktivierte Sinter-technologie/Spark Plasma Sintern

Ausgangszusammensetzung	Gesamtadditiv-gehalt	Sinterbedingungen	Härte, GPa	Bruchzähigkeit, MPa√m	Dichte, g/cm <sup>3</sup>	Kristalline Phasen nach Verdichtung	Weitere Eigenschaften	Quelle
B <sub>6</sub> O	-	HDV, 3 – 5 GPa, 1500 – 1800 °C	31 – 33 (HV <sub>0,2</sub> )	< 1 (IF)	k. A.	B <sub>6</sub> O	-	[Ito98, Ito00a]
	-	HP, 1800 – 2000 °C, 50 – 80 MPa	30 – 38 (HV <sub>1-0,1</sub> ) 31 – 35 (HK <sub>0,5-2</sub> )	spröde	≤ 2,51	B <sub>6</sub> O	E: 540 GPa G/K: 230/300 GPa	[Bai87, Kha02 And08a, Kle08, Sha08]
	-	FAST/SPS, 1850 – 1900 °C, 50 MPa	34 (HV <sub>0,4</sub> )	spröde	2,36 – 2,50	B <sub>6</sub> O	-	[Her09a,b]
B+2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ZnO+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	HP, 1600 – 2200 °C, 14 – 50 MPa	30 – 38 (HK <sub>0,1</sub> ) 30 (HV <sub>0,1</sub> )	spröde	2,46 – 2,60; 2,80	B <sub>6</sub> O, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (B), (Zn)	E: 440 – 480 GPa G/K: 210/230 GPa μ: 0,155; σ: 350 MPa	[Hol72, Pet73, Ruh75, Goo74, Bro86, Sri91, Ell92]
B <sub>6</sub> O/Diamant	20 – 60 Vol.-%	HD, 3 – 5 GPa, 1400–1800 °C	≤ 60 (HV <sub>0,2</sub> )	≤ 1 (IF)	k. A.	B <sub>6</sub> O, Diamant	-	[Sas01]
B <sub>6</sub> O/c-BN	10 – 80 Vol.-%	HD, 4 – 6 GPa, 1500–1800 °C	≤ 46 (HV <sub>0,2</sub> )	≤ 1,8 (IF)	k. A.	B <sub>6</sub> O, c-BN	-	[Ito00a]
B <sub>6</sub> O/B <sub>4</sub> C	10 – 40 Vol.-%	HD, 3 – 5 GPa, 1500–1800 °C	≤ 46 (HV <sub>0,2</sub> )	≤ 1 (IF)	k. A.	B <sub>6</sub> O, B <sub>4</sub> C	-	[Ito00b]
B <sub>6</sub> O/Al	k. A.	Infiltration, 1100 – 1250 °C	25 – 41 (HV <sub>0,1</sub> )	5,0 – 8,7 (SENB)	2,48 – 2,55	B <sub>6</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>1,67</sub> B <sub>22</sub>	σ: ≤ 90 MPa	[Kay99]
B <sub>6</sub> O + Al	2,2 – 5,6 Ma.-%	HP, 1900 °C, 50 MPa	28 – 29 (HV <sub>5</sub> ) 26 – 30 (HK <sub>0,5</sub> )	3,1 – 3,4 (IF)	2,35 – 2,52	B <sub>6</sub> O, Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> , (Al <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ), (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	E: 420 – 510 GPa G: 180 – 220 GPa K: 210 – 260 GPa	[And08, Sha08]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2 – 7,2 Ma.-%	HP, 1900 °C, 50 MPa	26 – 35 (HV <sub>0,5</sub> ) 25 – 29 (HV <sub>5</sub> )	3,1 – 4,3 (IF)	2,37 – 2,52	B <sub>6</sub> O, Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub>	-	[And08, Kle08]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3 Ma.-%	HP, 1900 °C, 30 MPa	29 (HV <sub>0,4</sub> )	3,6 (SEVNB)	2,46	B <sub>6</sub> O	σ: 280 MPa	[Her09b]
		FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	31 (HV <sub>0,4</sub> )	-	2,56	B <sub>6</sub> O	-	[Her09a,b]
		FAST/SPS, 1800 °C, 80 MPa	33 (HV <sub>0,4</sub> )	4,0 (SEVNB)	2,60	B <sub>6</sub> O	σ: 510 MPa	[Her09a,b]
		FAST/SPS, 1700 °C, 115 MPa	33 (HV <sub>0,4</sub> )	-	2,61	B <sub>6</sub> O	-	[Her09b]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 Ma.-%	FAST/SPS, 1900 °C, 50 MPa	37 (HV <sub>0,4</sub> )	-	2,57	B <sub>6</sub> O, ZrB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HfO <sub>2</sub>	6 Ma.-%	FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	-	-	2,52	B <sub>6</sub> O, HfB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub>	8 Ma.-%	FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	-	-	2,62	B <sub>6</sub> O, W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	-	[Her09a]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiH <sub>2</sub>	6 Ma.-%	FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	34 (HV <sub>0,4</sub> )	-	2,51	B <sub>6</sub> O, TiB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
B <sub>6</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiB <sub>2</sub>	14 Ma.-% (6 Vol.-% TiB <sub>2</sub> )	FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	-	-	2,64	B <sub>6</sub> O, TiB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
		FAST/SPS, 1900 °C, 50 MPa	37 (HV <sub>0,4</sub> )	-	2,68	B <sub>6</sub> O, TiB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
B+TiO <sub>2</sub>	-	FAST/SPS, 1850 °C, 50 MPa	-	-	2,79	B <sub>6</sub> O, TiB <sub>2</sub>	-	[Her09a]
B <sub>6</sub> O + Co	0,5 – 5 Vol.-%	HP, 1850 °C, 50 MPa	24 – 30 (HV <sub>1</sub> )	3,5 – 4,3 (IF)	2,49 – 2,67	B <sub>6</sub> O, CoB	-	[Joh10a,b; Joh12]
	1,3 – 3,4 Ma.-%		25 – 29 (HV <sub>5</sub> )	-				
B <sub>6</sub> O + Co <sub>2</sub> B	2,1 Ma.-%	HP, 1850 °C, 50 MPa	26 (HV <sub>5</sub> )	3,9 (IF)	2,51	B <sub>6</sub> O, CoB	-	[Joh10a]
B <sub>6</sub> O + CoO	2,7 Ma.-%	HP, 1850 °C, 50 MPa	24 (HV <sub>5</sub> )	3,4 (IF)	2,55	B <sub>6</sub> O, CoB	-	[Joh10a]
B <sub>6</sub> O + Ni	3,4 – 3,7 Ma.-%	HP, 1850 °C, 50 MPa	28 – 31 (HV <sub>5</sub> )	3,4 – 3,8 (IF)	2,53 – 2,56	B <sub>6</sub> O, NiB	-	[Joh10b]

### 3 Experimentelle Durchführung

Den Rahmen dieser Arbeit bildete die Materialentwicklung, -herstellung und Charakterisierung von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mit drei grundlegend verschiedenen Zusammensetzungen:

- Additivfrei verdichtete B<sub>6</sub>O-Werkstoffe
- B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven
- B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite

Variable Parameter waren dabei insbesondere die Ausgangszusammensetzung in Bezug auf die verwendeten Additive/Additivgehalte sowie die für die Verdichtung verwendeten Sintertechnologien und -parameter. Neben einer nicht-reaktiven Probenpräparation nach keramischen Standardmethoden auf Basis eines zuvor synthetisierten B<sub>6</sub>O-Pulvers wurde darüber hinaus eine reaktive Präparationsroutine für die Herstellung von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen evaluiert.

Dieses Kapitel stellt das methodische Vorgehen bei der Materialherstellung und der Charakterisierung vor.

#### 3.1 Ausgangsrohstoffe und Referenzmaterialien

Eine Übersicht der verwendeten Rohstoffe ist in Tabelle 3.1 gegeben. Tabelle 3.2 listet verschiedene Referenzmaterialien auf, welche zu Vergleichszwecken charakterisiert aber nicht im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden.

Tabelle 3.1: Übersicht der pulverförmigen und flüssigen Ausgangsrohstoffe für die Materialherstellung.

Komponente	Produkt, Hersteller	Angaben zur Reinheit	Partikelgröße
B, amorph	Grade I, H.C. Starck	min. 95 % B; 0,8 % Mg	1 – 2 µm (d <sub>50</sub> )
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	analysenrein, Merck KGaA	99,95 %	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AKP50, Sumitomo Chemical	99,9 %	< 0,3 µm (d <sub>50</sub> )
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Grade C, H.C. Starck	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SEE-oxid <sup>tot</sup> > 99,95 %	< 0,9 µm (d <sub>50</sub> )
TiO <sub>2</sub>	Aeroxide P25, Degussa (Evonik)	99,5 %	0,02 µm (d <sub>50</sub> )
TiB <sub>2</sub>	Grade F, ABCR GmbH & Co. KG	99,9 %	< 2 µm, verteilt 3 – 4 µm*
Ethanol	-	-	-
HCl	analysenrein, 37 %, Merck KGaA	99,95 %	-
Destilliertes H <sub>2</sub> O	-	-	-

\* Eigenbestimmung aus FESEM-Pulvercharakterisierung

Tabelle 3.2: Übersicht der keramischen Referenzmaterialien.

Material	Produkt, Hersteller	Herstellungsbedingungen	Zusammensetzung
Borcarbid, B <sub>4</sub> C	Tetrabor©, ESK	Heißpressen	B <sub>4</sub> C/Graphit-Komposit
Kub. Bornitrid, c-BN	DBC50©, Element Six Ltd.	Hochdruck(-Flüssigphasen)sintern	TiC gebundenes c-BN (50 Vol.-%)
B <sub>6</sub> O mit oxid. Additiven	1153, IKTS Dresden	FAST/SPS; 1850 °C; 5 min HZ, 50 K/min; 50 MPa; Vakuum; Werkzeug d <sub>innen</sub> = 70 mm	2,6 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Additive (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,61); abnormales Kornwachstum

Die kommerziell erhältliche Borcarbid-Keramik mit der Handelsbezeichnung Tetrabor© (ESK Ceramics GmbH & Co. KG) wurde wegen seiner strukturellen Ähnlichkeit zu B<sub>6</sub>O für eine Gegenüberstellung der mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie für Untersuchungen zum Widerstand gegen abrasiven Verschleiß herangezogen. Kubisches Bornitrid in Form eines c-BN/TiC Komposits mit der Handelsbezeichnung DBC50© (Element Six Ltd.) ist als klassischer Vertreter der Schneidwerkstoffe für die vergleichende Charakterisierung der (Hochtemperatur-)Härte genutzt worden. An dem aus früheren Untersuchungen zu B<sub>6</sub>O-Werkstoffen des IKTS stammenden keramischen Material »1153« sind Messungen zur B<sub>6</sub>O-Einkristallhärte durchgeführt worden. Eine phasen- und gefügeanalytische Charakterisierung dieser Werkstoffe ist im Abschnitt 4.4 zu finden.

### 3.2 B<sub>6</sub>O-Synthese

Grundlage und Hauptkomponente für alle nicht-reaktiv verdichteten Materialien war ein unter Normaldruckbedingungen synthetisiertes Borsuboxidpulver. Aufbauend auf Methoden, wie Sie in der Literatur berichtet werden, erfolgte dessen Herstellung über die Oxidation von Bor mit Bortrioxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf Basis von Reaktionsgleichung 2.1 (S. 19).

Amorphes Bor und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden hierfür im molaren Verhältnis von 16:1,03 für 1 h auf der Rollerbank unter Verwendung von Stahlkugeln (Ø 20 mm) trocken durchmischt und anschließend in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln bei 1300 °C und einer isothermalen Haltezeit von 3 h unter strömender Argon-Atmosphäre in einem Ofen mit Wolframheizern (FSW 315/400-1600-NE, FCT Systeme GmbH) getempert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 3 K/min, abgekühlt wurde mit 5 K/min. Der Überschuss in der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einwaage von 3 % sollte dabei abdampfendes B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompensieren und so die stöchiometrische Zusammensetzung der Pulvermischung während der Wärmebehandlung gewährleisten. Im Anschluss an die Synthese wurde das agglomerierte Reaktionsprodukt in mehreren Schritten zunächst mit

einem Backenbrecher, dann für 3 min bei 200 U/min mit einer Planetenkugelmühle (Pulverisette, Fritsch GmbH) mit Stahlauskleidung der Mahltöpfe und Stahlmahlkugeln ( $\varnothing$  8 mm) vorzerkleinert. Die daraus resultierende Partikelgröße  $< 0,5$  mm erlaubte dann den abschließenden Einsatz einer Fließbettgegenstrahlmühle (100AFG, Hosokawa-Alpine AG). Durch das Mahlprinzip wird neben einer effektiven Zerkleinerung von Hartstoffen insbesondere die Wechselwirkung des Mahlgutes mit der Mahlgarnitur und damit eine Verunreinigung des Materials mit Mahlabrieb minimiert. Das Resultat waren zwei verschiedene Pulverfraktionen: ein größeres Hauptprodukt (Bezeichnung  $B_6O$ -H) und eine geringere Menge an Feinfraktion, welche in einem Filter gesammelt wurde (Bezeichnung  $B_6O$ -F).

Im Anschluss an die Zerkleinerung ist etwaig vorhandenes, überschüssiges  $B_2O_3$ , welches während der Synthese nicht zu  $B_6O$  umgesetzt wurde, über zweimaliges Waschen des  $B_6O$ -Syntheseprodukts in Ethanol entfernt worden. Der erste, einstündige Waschgang erfolgte unter Rühren in auf  $60$  °C erwärmten Ethanol, welches nach der Sedimentation des Mahlgutes dekantiert wurde. Den zweiten Waschvorgang ohne Temperaturzufuhr schloss die Trocknung des Pulvers zunächst in einem Rotationsverdampfer (Laborota 4001 efficient, Heidolph Instruments GmbH), dann in einem Vakuumtrockenschrank bei  $60$  °C bzw.  $130$  °C und  $30 - 50$  mbar ab. Abschließend wurde das getrocknete Pulver mit einem  $400$   $\mu$ m Sieb granuliert.

Die in dieser Arbeit verwendeten  $B_6O$ -Ausgangspulver mit der Bezeichnung » $B_6O$ -H« sowie » $B_6O$ -F« unterscheiden sich geringfügig in ihrer Korngrößenverteilung sowie der Menge an Verunreinigung (siehe Kapitel 4.1). Generell basieren alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten  $B_6O$ -Materialien mit oxidischen Sinteradditiven, mit Ausnahme des Materials mit ausschließlicher Zugabe von  $Y_2O_3$  als Sinteradditiv, auf dem  $B_6O$ -Syntheseprodukt  $B_6O$ -H. Dagegen wurden alle nicht-reaktiven  $B_6O/TiB_2$ -Komposite sowie  $B_6O$  mit ausschließlichem  $Y_2O_3$ -Additivzusatz auf Grundlage des feineren Filterprodukts  $B_6O$ -F hergestellt. Für die additivfreie Verdichtung von  $B_6O$  ist sowohl  $B_6O$ -H als auch  $B_6O$ -F verwendet worden. Eine Zusammenfassung der  $B_6O$ -Ausgangspulver für die jeweiligen Werkstoffzusammensetzungen stellt Tabelle 3.3 dar.

Tabelle 3.3: Verwendete B<sub>6</sub>O-Synthesepulver für die Materialherstellung.

Zusammensetzung	B <sub>6</sub> O-H (Hauptprodukt)	B <sub>6</sub> O-F (Feinfraktion)
<b>Additivfreie Materialien</b>	x	x
<b>B<sub>6</sub>O mit 2 – 15 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ≥ 0,29	x	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,05	-	x
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite</b>	-	x

### 3.3 Versatzherstellung

#### 3.3.1 Pulveraufbereitung für die additivfreie Verdichtung

Für die nicht-reaktive Herstellung von additivfreien B<sub>6</sub>O-Werkstoffen wurde das synthetisierte B<sub>6</sub>O-Pulver (B<sub>6</sub>O-H oder B<sub>6</sub>O-F) in einem wassergekühlten Attritor (PE075, NETZSCH-Feinmahltechnik) ausgestattet mit Polyethylen Mahlbehälter und Rührwerk bei 1000 U/min mit Stahlmahlkugeln (Ø 2,5 mm) und Ethanol als Mahlmedium für weitere 4 h gemahlen. Dieser zusätzliche Mahlschritt ist im Wesentlichen durch eine weitere Reduktion der Korngröße motiviert, um sowohl das Verdichtungsverhalten als auch die resultierenden mechanischen Eigenschaften zu fördern. Des Weiteren sollte die Ausgangskorngröße, im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit des Sinterverhaltens und der resultierenden Materialeigenschaften, in Bereiche derer von Materialien mit oxidischen Sinteradditiven gebracht werden, welche ebenfalls über eine Mischmahlung aufbereitet wurden.

Im Anschluss an den Mahlvorgang sind die Mahlkugeln aus der Suspension abgetrennt und das Pulver in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C und unter Vakuum bei einem Partialdruck von 30 – 50 mbar getrocknet worden. Der Eintrag an Stahlverunreinigungen durch die Mahlprozedur (insbesondere Eisen und Chrom) wurde durch anschließendes Waschen des Pulvers in 80 °C warmer 1 M HCl Lösung entfernt. Hierfür wurde das Pulver zunächst bei etwa 80 °C über 1 h gerührt und nach Absetzen des Pulver der anfangs deutlich gelbliche Überstand dekantiert. Mehrere weitere Waschgänge in destilliertem Wasser mit jeweiligem Abziehen des Überstands von dem Sediment sollten das vollständige Entfernen der gelösten Metallchloride sicherstellen. Die Prozedur wurde so lange wiederholt bis die Leitfähigkeit der Suspension unter 30 – 60 µs lag (Messgerät Dist WP, Hanna Instruments) bzw. die Sedimentation von B<sub>6</sub>O stark vermindert war. Das Pulver ist dann im Trockenschrank getrocknet und abschließend analog zur Reinigung bei der

B<sub>6</sub>O-Synthese in Ethanol gewaschen worden um während der Prozedur in Form von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufoxidiertes B<sub>6</sub>O zu entfernen.

Die aufbereiteten d.h. stahlgemahlene und HCl-gewaschene B<sub>6</sub>O-Synthesepulver als Ausgangsprodukt für die additivfreie Sinterung von B<sub>6</sub>O werden im Folgenden als »B<sub>6</sub>O-H\*« bzw. »B<sub>6</sub>O-F\*« bezeichnet.

### 3.3.2 B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven

Untersuchungen zum Einfluss oxidischer Sinteradditive auf das Verdichtungsverhalten und die resultierenden physikalischen Eigenschaften von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen wurden mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additivzusätzen durchgeführt. Die Wahl der Ausgangszusammensetzungen orientierte sich dabei an charakteristischen Zusammensetzungen im binären System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Mah und Petry [Mah92], wie es in Abbildung 3.1 dargestellt ist. B<sub>6</sub>O-Pulvermischungen mit molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzungen zwischen 1 und 0,05 wurden hergestellt. Der Gesamtadditivanteil ist zwischen 2 und 15 Vol.-% variiert worden. Hohe Additivgehalte von 15 Vol.-% sollten dabei insbesondere die Charakterisierung der Sekundärphasenbildung unterstützen.

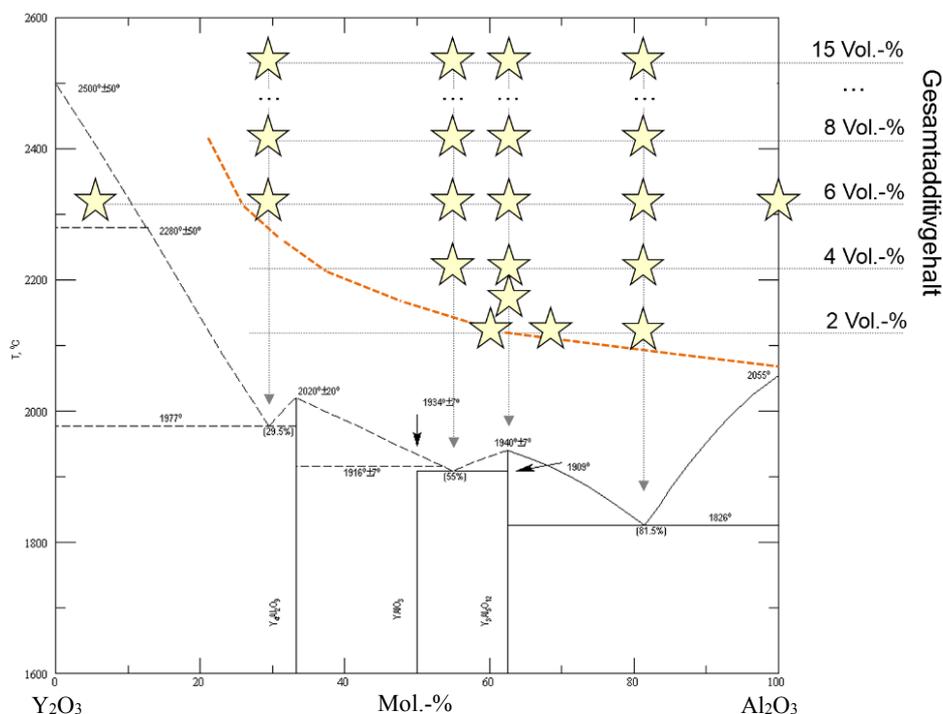


Abbildung 3.1: Übersicht der untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additivzusammensetzungen (Sterne) im binären System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Mah und Petry [Mah92]. Die gestrichelte Linie kennzeichnet das geringstmögliche molare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Verhältnis als Funktion des Gesamtadditivgehalts, welches über die verwendete Versatzaufbereitung im Attritor mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mahlkugeln und einem B<sub>6</sub>O-Pulver mit 0,49 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verunreinigung bei gegebener Versatzgröße hergestellt werden kann.

Mit Ausnahme der Y-reichen Zusammensetzung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,05$  erfolgte die Homogenisierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit dem  $\text{B}_6\text{O}$ -Pulver ( $\text{B}_6\text{O}$ -H) nach dem Prinzip der Mischmahlung im Attritor (PE075, NETZSCH-Feinmahltechnik) mit Polyethylen Mahlbehälter und Rührwerk bei 1000 U/min unter Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln ( $\varnothing 1 - 2$  mm, 99.6 % Reinheit) und Ethanol als Mahlmedium. Nach einer Mahldauer von 6 h sind die Mahlkerne aus der Suspension abgetrennt und das Pulver in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C und 30 – 50 mbar getrocknet worden. Das Mahlgut wurde dann mit einem 400  $\mu\text{m}$  Sieb granuliert und abschließend weitere 24 h in einem Vakuumtrockenschrank bei 130 °C getrocknet.

Die Mahlkerne sind vor und nach der Mischmahlung gewogen und der so ermittelte Mahlabrieb für die Berechnung der resultierenden Materialzusammensetzung berücksichtigt worden. Trotz der vorherigen Korrektur der Einwaage mit dem statistisch ermittelten Wert des zu erwartenden zusätzlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Eintrags durch den Mahlabrieb, weicht die tatsächlich erreichte Zusammensetzung leicht vom Versuchsplan ab. Der Fehlerbereich liegt für die molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung im Bereich von  $\pm 0,01$  (selten auch bis  $\pm 0,03$ ), für den Gesamtadditivgehalt bei  $\pm 0,1$  Vol.-%. Eine Übersicht aller untersuchten Zusammensetzungen unter Berücksichtigung des zusätzlichen Eintrags an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch den Mahlabrieb sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen im  $\text{B}_6\text{O}$ -Ausgangsmaterial stellt Tabelle 3.4 dar.

Der zusätzliche Eintrag an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch den Mahlkörperabrieb als auch Verunreinigungen im  $\text{B}_6\text{O}$ -Ausgangspulver bestimmt die Mindestmenge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den hergestellten Versätzen. Daher können Zusammensetzungen mit niedrigen absoluten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten d.h. Mischungen mit niedrigen molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnissen und gleichzeitig geringem Gesamtadditivgehalt mit dem verwendeten Homogenisierungsverfahren nicht aufbereitet werden. Die geringste mögliche molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Additivzusammensetzung als Funktion der Gesamtadditivmenge bei der Mischmahlung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln, gegebener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung des  $\text{B}_6\text{O}$ -Ausgangspulvers und definierter Versatzgröße (150 g) ist in Abbildung 3.1 gekennzeichnet. Aus diesem Grund wurde die Y-reiche Zusammensetzung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,05$  und einem Gesamtadditivgehalt von 6 Vol.-% durch etwa einstündiges manuelles Homogenisieren von  $\text{B}_6\text{O}$  ( $\text{B}_6\text{O}$ -F) und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  unter Verwendung eines Achat-Mörsers und Ethanol als Lösungsmittel hergestellt.

Tabelle 3.4: Probenbezeichnung und Zusammensetzung der untersuchten Pulvermischungen für die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven.

Versatzbezeichnung	Einwaage, Ma.-%			Zusammensetzung (inkl. Mahlabrieb)		Theoretische Dichte, g/cm <sup>3</sup>
	B <sub>6</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), mol. Verhältnis	Additivgehalt, Vol.-%	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1</b>						
AIY06100	90,8	9,2	-	1,00	6,1	2,64
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,81 (± 0,01)</b>						
AIY02081	96,7	2,2	1,1	0,81	2,0	2,58
AIY04081	93,5	4,3	2,2	0,81	4,0	2,62
AIY06081	90,4	6,4	3,2	0,81	6,0	2,65
AIY08081	87,3	8,4	4,3	0,81	7,9	2,69
AIY15082	77,1	15,2	7,7	0,82	15,0	2,81
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,68 – 0,60</b>						
AIY02068	96,5	1,7	1,8	0,68	2,0	2,59
AIY02060	96,7	1,3	2,0	0,60	1,9	2,59
AIY03064	94,7	2,3	3,0	0,64	3,1	2,61
AIY04063	93,0	3,1	3,9	0,63	4,1	2,63
AIY06063	89,7	4,5	5,8	0,63	6,1	2,67
AIY08063	86,6	5,8	7,6	0,63	8,0	2,71
AIY15063	76,2	10,2	13,6	0,63	15,0	2,85
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,55 (± 0,02)</b>						
AIY04057	92,8	2,7	4,5	0,57	4,1	2,63
AIY06055	89,7	3,6	6,7	0,55	6,0	2,67
AIY08054	86,5	4,7	8,8	0,54	7,9	2,71
AIY15055	75,8	8,6	15,6	0,55	15,0	2,86
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,29</b>						
AIY06029	89,2	1,7	9,1	0,29	6,0	2,69
AIY08029	85,9	2,2	11,9	0,29	8,0	2,73
AIY15029	74,9	4,0	21,1	0,29	15,0	2,89
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,05</b>						
AIY06005	88,9	0,2 <sup>a</sup>	10,9	0,05	6,0	2,70

<sup>a</sup> - Eintrag aus Verunreinigung des B<sub>6</sub>O-Synthesepulvers

### 3.3.3 B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite

Für die Herstellung von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen wurden zwei verschiedene Konzepte verfolgt: eine nicht-reaktive und eine reaktive Herstellungsroutine jeweils mit und ohne den Einsatz zusätzlicher oxidischer Sinteradditive. Eine Auflistung aller hergestellten Zusammensetzungen ist in Tabelle 3.5 bzw. Tabelle 3.6 gegeben.

In der nicht-reaktiven Herstellungsroutine wurde das vorreagierte B<sub>6</sub>O-Synthesematerial (B<sub>6</sub>O-F) nach keramischen Standardmethoden mit variablen TiB<sub>2</sub>-Anteilen zwischen 6,2 Vol.-% und 56,9 Vol.-% bzw. TiB<sub>2</sub>/(B<sub>6</sub>O+TiB<sub>2</sub>) Volumenverhältnissen von 0,06 bis 0,57 vermischt.

Grundlage für die reaktive Präparationsmethode war das Reaktionssintern von Mischungen aus 1 Mol  $\text{TiO}_2$  und 14 Mol B bei dem  $\text{TiO}_2$  borothermisch reduziert und entsprechend der Reaktionsgleichung 2.4 (S. 31) ein Komposit aus  $\text{B}_6\text{O}$  und  $\text{TiB}_2$  gebildet wird. Ausgehend von einer Dichte von  $2,55 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{B}_6\text{O}$  und  $4,52 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{TiB}_2$  resultiert eine vollständig ablaufende Reaktion in einer theoretischen Materialzusammensetzung aus 80,5 Vol.-%  $\text{B}_6\text{O}$  und 19,5 Vol.-%  $\text{TiB}_2$ . Die Variation des  $\text{TiB}_2$ -Anteils ist über eine zusätzliche Einwaage von vorreagiertem  $\text{B}_6\text{O}$  möglich. Hierfür wurde der unreaktierten B/ $\text{TiO}_2$ -Pulvermischung zusätzlich teilweise  $\text{B}_6\text{O}$ -Pulver ( $\text{B}_6\text{O-F}$ ) beigemischt, welches zuvor im Attritor für 6 h mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln vorgemahlen wurde.

Neben Zusammensetzungen, welche ausschließlich auf  $\text{B}_6\text{O}$  und  $\text{TiB}_2$  basieren, wurden sowohl mittels nicht-reaktiver als auch reaktiver Herstellungsroutine Komposite mit 4,4 – 4,8 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additivzusätzen mit einem molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis von 0,6 hergestellt.

Darüber hinaus sind für die Untersuchung der Rolle einer reduzierten Sauerstoffstöchiometrie auf die Phasenbildung bei der reaktiven Kompositherstellung, nicht-stöchiometrische B/ $\text{TiO}_2$ -Pulvermischungen mit etwa 12 Ma.-% Überschuss in der Bor-Einwaage untersucht worden.

Die Aufbereitung aller Pulvermischungen erfolgte im Attritor (PE075, NETZSCH-Feinmahltechnik) mit Ethanol als Lösungsmittel. Dabei sind für Zusammensetzungen ohne zusätzliche oxidische Additive WC-10Co-Mahlkugeln ( $\varnothing 1,6 \text{ mm}$ ) und für Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln ( $\varnothing 1 - 2 \text{ mm}$ ) verwendet worden. Alle reaktiven B/ $\text{TiO}_2$ -Mischungen sowie nicht-reaktive Zusammensetzungen mit einem  $\text{TiB}_2/(\text{B}_6\text{O}+\text{TiB}_2)$  Verhältnis  $> 0,20$  wurden für 2 h bei 1000 U/min gemahlen. Nicht-reaktive  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Mischungen mit einem  $\text{TiB}_2/(\text{B}_6\text{O}+\text{TiB}_2)$ -Verhältnis  $\leq 0,2$  sind für 6 h aufbereitet worden. Nach der Mischmahlung sind die Mahl­kugeln entfernt und das Pulver zunächst in einem Rotationsverdampfer, abschließend in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 bzw. 130 °C getrocknet worden. Der ermittelte Mahl­kugelabrieb ist in der Gesamtkalkulation der Zusammensetzungen in nachfolgenden Tabelle 3.5 bzw. Tabelle 3.6 berücksichtigt worden.

Tabelle 3.5: Probenbezeichnung, Mahldauer und Zusammensetzung (inkl. Mahlabrieb) von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen, welche über eine nicht-reaktive Herstellungsroutine hergestellt wurden.

	BT20	BT36	BT57	BT20a	BT06a
<b>Versatzaufbereitung</b>					
Mahldauer, <i>h</i>	6	2	2	6	6
<b>Einwaage, Ma.-%</b>					
B <sub>6</sub> O	65,9	47,6	28,9	66,6	85,2
TiB <sub>2</sub>	28,4	47,7	67,5	28,7	10,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	2,1	2,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	2,6	2,8
WC	5,5 <sup>b</sup>	4,6 <sup>b</sup>	3,5 <sup>b</sup>	-	-
<b>Additivzusammensetzung</b>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), <i>molares Verhältnis</i>	1,00	1,00	1,00	0,64	0,61
<b>Zusammensetzung (ohne Additive)</b>					
B <sub>6</sub> O, <i>Vol.-%</i>	80,4	63,9	43,1	80,5	93,8
TiB <sub>2</sub> , <i>Vol.-%</i>	19,6	36,1	56,9	19,5	6,2
TiB <sub>2</sub> /(TiB <sub>2</sub> +B <sub>6</sub> O), <i>Volumenverhältnis</i>	0,20	0,36	0,57	0,20	0,06
<b>Dichte</b>					
theoretische Dichte, <i>g/cm<sup>3</sup></i>	3,08	3,39	3,77	2,98	2,73

<sup>a</sup> - Eintrag aus Verunreinigung des B<sub>6</sub>O-Synthesepulvers, <sup>b</sup> - Eintrag aus Mahlabrieb

Tabelle 3.6: Probenbezeichnung, Aufbereitung und Zusammensetzung (inkl. Mahlabrieb) von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen, welche über eine reaktive Herstellungsroutine hergestellt wurden. In den angegebenen resultierenden Volumengehalten sind sowohl die B<sub>6</sub>O-Unterstöchiometrie als auch eine mögliche Interaktion mit WC und/oder den oxidischen Sinteradditiven unberücksichtigt.

	r-BT20	r-BT20e	r-BT20a	r-BT11a	r-BT20ae
<b>Versatzaufbereitung</b>					
Mahldauer, <i>h</i>	2	2	2	2	2
<b>Einwaage, Ma.-%</b>					
B	64,4	69,0	62,4	37,5	66,7
(davon B <sup>Exzess</sup> )	-	(12,1)	-	-	(12,5)
TiO <sub>2</sub>	34,0	29,6	32,9	19,8	28,6
B <sub>6</sub> O (B <sub>6</sub> O-F, vorgemahlen)	-	-	-	38,3	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2,1	1,8	2,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2,6	2,6	2,6
WC	1,6 <sup>b</sup>	1,4 <sup>b</sup>	-	-	-
<b>Additivzusammensetzung</b>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), <i>mol. Verhältnis</i>	-	-	0,64	0,59	0,64
<b>Postreaktive Zusammensetzung nach TiO<sub>2</sub> + 14 B = TiB<sub>2</sub> + 2 B<sub>6</sub>O (ohne Additive)</b>					
B <sub>6</sub> O, <i>Vol.-%</i>	80,5	80,5	80,5	89,0	80,5
TiB <sub>2</sub> , <i>Vol.-%</i>	19,5	19,5	19,5	11,0	19,5
TiB <sub>2</sub> /(TiB <sub>2</sub> +B <sub>6</sub> O), <i>Volumenverhältnis</i>	0,20	0,20	0,20	0,11	0,20
<b>Dichte</b>					
theoretische Dichte, <i>g/cm<sup>3</sup></i>	2,98	2,88	2,98	2,82	2,89

<sup>b</sup> - Eintrag aus Mahlabrieb

### 3.4 Wärmebehandlung

Als Standardverfahren für die Verdichtung aller hergestellten Pulvermischungen wurde die feldaktivierte Sinter-technologie bzw. das Spark Plasma Sintern (FAST/SPS) verwendet. Daneben sind zu Vergleichszwecken additivfreie sowie ausgewählte Zusammensetzungen mit oxidischen Sinterhilfsmitteln sowohl mittels einer heißisostatischen Presse (HIP) als auch unter Hochdruckbedingungen in einer kubischen Vielstempel-Pressen (KVP) verdichtet worden. Eine vergleichende Übersicht der Sinterbedingungen ist in Tabelle 3.7 gegeben.

Tabelle 3.7: Vergleichende Übersicht der verwendeten Sinterparametern für die Probenverdichtung mittels feldaktiviertem Sinterverfahren/Spark Plasma Sintern (FAST/SPS), heißisostatischen Pressen (HIP) und kubischer Vielstempelhochdruckpresse (KVP).

Sinterparameter	FAST/SPS	HIP	KVP
Temperatur, °C	750 - 2100	1800	ca. 1680
Heizrate, K/min	50 – 300	5	< 300
Haltezeit, min	0 – 10	60	20
Last, MPa	30 – 80	180	ca. 8000
	uniaxial	isostatisch	quasi-isostatisch
Abkühlrate, K/min	frei	3	frei
Atmosphäre	Vakuum	Argon	-
Netto Probenvolumen (dicht), cm <sup>3</sup>	< 30	< 20	< 0,5

#### 3.4.1 Feldaktiviertes Sintern (FAST/SPS)

Die Verdichtung mittels FAST/SPS wurde in einem HP D25 Ofen (FCT Systeme GmbH) unter Verwendung von Graphitpresswerkzeugen und gepulster Gleichspannung in Vakuum durchgeführt. Den verwendeten Werkzeugaufbau stellt Abbildung 3.2 dar.

Das Probenmaterial wurde mit Graphitfolien vom Presswerkzeug getrennt. An den Stempelflächen im Kontakt zum Probenmaterial ist diese mit hexagonalem Bornitrid (hBN) beschichtet worden, um eine mögliche und unerwünschte Reduktion von B<sub>6</sub>O zu Bor bzw. B<sub>4</sub>C unter höheren Sintertemperaturen zu minimieren. Da hBN elektrisch isolierend ist, unterbindet die partielle Beschichtung gleichzeitig einen möglichen direkten Stromfluss durch das Probenmaterial. Die Aufheizung des Probenmaterials ist demnach auf die joulesche Erwärmung der umgebenen Graphitmatrize beschränkt, wodurch der Prozess mehr Ähnlichkeiten mit einem schnellen Heißpressen als einem »Spark Plasma Sintern« aufweist. Die Temperaturmessung und -reglung erfolgte ab 450 °C über ein optisches



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des verwendeten Werkzeugaufbaus zur Materialverdichtung mittels FAST/SPS. [Quelle: Fraunhofer IKTS, Jan Räthel, bisher unveröffentlicht]

Pyrometer, welches über eine Bohrung im oberen Stempel die Temperatur nahe des Probenmaterials im Zentrum des Presswerkzeugs erfasst (Pyro A, Abbildung 3.2). Die Beheizung der Probe unterhalb der Arbeitstemperatur des Pyrometers im Temperaturbereich  $< 450\text{ °C}$  erfolgte dagegen leistungskontrolliert und kann mit etwa 50 bis 100 K/min abgeschätzt werden. Zusätzlich zum Regelpyrometer stand ein zweites Kontrollpyrometer zur Messung der Temperatur an der Werkzeugaußenseite zur Verfügung (Pyro B, Abbildung 3.2).

Neben der prozessbegleitenden Temperaturaufzeichnung wurden die Heizleistung, der Gaspartialdruck in der Probenkammer und insbesondere der aufgezeichnete relative Stempelweg für die Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens des Probenmaterials herangezogen. Der Stempelweg korreliert mit der Schwindung des Probenmaterials, beinhaltet allerdings gleichzeitig auch einen Beitrag aus der thermischen Dehnung des Werkzeugsetups. Über eine anschließende Sinterfahrt mit identischen Sinterparametern und Werkzeugaufbau, aber bereits verdichteter Probe, kann letzterer Anteil isoliert erfasst und die Sinterkurve hinsichtlich der Werkzeugdehnung korrigiert werden. Dies wurde exemplarisch für ausgewählte Proben durchgeführt. Für die Darstellung und vergleichende Gegenüberstellung des Verdichtungsverhaltens als Funktion der Sintertemperatur/-zeit wurde der aufgezeichnete Stempelweg mit der aus Dichtemessungen bzw. Gefügeuntersuchungen ermittelten relativen Dichte der Probe am Ende der Haltezeit normiert.

Für die Probenherstellung wurden überwiegend vergleichsweise große Presswerkzeuge mit einem Innendurchmesser von 60 mm eingesetzt (Bezeichnung d60). Deren Einsatz ist insbesondere durch die mögliche Präparation von geeigneten Geometrien für die DIN-konforme Charakterisierung der Materialien mittels 4-Punkt-Biegeversuch motiviert. Kleinere Sinterwerkzeuge mit Innendurchmessern von 20, 30, 40 oder 50 mm (Bezeichnung d20, d30, d40, d50) wurden dagegen vor allem für die Untersuchung der Rolle verschiedener Sinterparameter eingesetzt. Die Verwendung unterschiedlicher Presswerkzeuggeometrien für die Materialherstellung mittels FAST/SPS stellte sich im Verlauf dieser Arbeit als kritischer Parameter für das Verdichtungsverhalten von  $B_6O$ -Materialien heraus. Aus diesem Grund findet die Definition des eingesetzten Werkzeugs bei der Darstellung der Ergebnisse gesonderte Beachtung. Zur Verringerung von Wärmeverlusten sowie zur Steigerung der Temperaturhomogenität im Werkzeug wurden alle Presswerkzeuge entsprechend der Darstellung in Abbildung 3.2 mit einem etwa 10 mm starken Kohlefilz ummantelt.

Für die generelle Charakterisierung des Gefüges und der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften erfolgte die Probenherstellung aller  $B_6O$ -Werkstoffe bei Sintertemperaturen zwischen 1725 °C und 1900 °C und 5 min isothermaler Haltezeit sowie einer Last von 50 MPa, welche zwischen 900 und 1000 °C aufgebracht wurde. Geheizt wurde mit 50 K/min. Die Abkühlung am Ende der isothermalen Haltezeit erfolgte ungeregelt, woraus Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 400 K/min ( $1850\text{ °C} > T > 1000\text{ °C}$ ) und 200 - 250 K/min ( $450\text{ °C} < T < 1000\text{ °C}$ ) resultieren (Sinterwerkzeug d60 mit Kohlenstofffilzisolierung). Für additivfreie  $B_6O$ -Werkstoffe sowie Zusammensetzungen mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven sind dabei mit Ausnahme der Y-reichen Additivzusammensetzung mit  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3) = 0,05$  (AlY06005) ausschließlich Sinterwerkzeuge mit 60 mm Innendurchmesser eingesetzt worden. Die Verdichtung der Y-reichen Zusammensetzung (AlY06005) ist aufgrund einer geringen Probenmenge in einem Werkzeug mit 30 mm Innendurchmesser durchgeführt worden. Auch  $B_6O/TiB_2$ -Komposite sind überwiegend in kleineren Werkzeugen mit 30 mm Innendurchmesser und nur vereinzelt mittels größerer Presswerkzeugen mit 50 oder 60 mm Innendurchmesser verdichtet worden.

Hierzu abweichende Sinterparameter sind für die Evaluierung der Rolle des Sinterregimes auf das Sinterverhalten bzw. die Materialverdichtung verwendet worden und bei der Darstellung der Ergebnisse gesondert gekennzeichnet. So wurde für exemplarische

Zusammensetzungen neben der Größe des Sinterwerkzeugs, die Sintertemperatur (750 – 2100 °C) und Heizrate (50 – 300 K/min), der Pressdruck (30 – 70 MPa) sowie die Dauer der isothermalen Haltezeit bei maximaler Sintertemperatur (0 – 10 min) variiert. Insbesondere zur Untersuchung der Phasen- und Gefügeausbildung als Funktion der Temperatur sind dabei aufbauend auf vorherigen DTA/TG-Analysen Abbruchfahrten, d. h. Sinterfahrten ohne isothermale Haltezeit, bei variablen Temperaturen für B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% oxidischen Additiven (AIY06063; 1300 – 2100 °C) sowie für eine reaktive B/TiO<sub>2</sub>-Mischung aus 64,4 Ma.-% Bor, 34,0 Ma.-% TiO<sub>2</sub> und 1,6 Ma.-% WC (entsprechend Zusammensetzung r-BT20; 750 – 1470 °C) durchgeführt worden.

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen zur Rolle unterschiedlicher Sinterwerkzeuggeometrien auf die Verdichtung von B<sub>6</sub>O-Materialien mittels FAST/SPS wurden Berechnungen zur Temperaturverteilung in Anlehnung an die in Rätzel et al. [Rät08] beschriebene Methode auf Grundlage eines Finite-Element-Modells (FEM) für additivfreies B<sub>6</sub>O bei einer Sintertemperatur von etwa 1850 °C durchgeführt. Die verwendeten thermischen (spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit) und elektrischen Eigenschaften (elektrischer Widerstand) von B<sub>6</sub>O sowie dessen Dichte als Funktion der Temperatur wurde zuvor bis zu einer Temperatur von 1000 °C für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O experimentell und entsprechend der in dieser Arbeit dargestellten Methodik bestimmt. Darüber hinaus ist eine abgeschätzte Emissivität von 0,75 für B<sub>6</sub>O in die Berechnung eingeflossen. Das resultierende Modell schließt mit Ausnahme der BN-Beschichtung den gesamten in Abbildung 3.2 dargestellten Werkzeugaufbau einschließlich Teile des wassergekühlten Metallstempels ein. Es wurden Temperaturverteilungen für Werkzeuge mit 20, 30 und 60 mm Innendurchmesser, wie sie auch für die Verdichtung in dieser Arbeit verwendet worden sind, sowie ein Werkzeug mit 70 mm Innendurchmesser, wie es für die Herstellung der Referenzprobe »1153« eingesetzt wurde, modelliert.

### 3.4.2 Heißisostatisches Pressen (HIP)

Für die heißisostatische Verdichtung wurde additivfreies B<sub>6</sub>O auf Basis des aufbereiteten Syntheseprodukts B<sub>6</sub>O-H sowie B<sub>6</sub>O mit 2 (AIY02060), 4 (AIY04063) und 6 Vol.-% (AIY06063) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven und vergleichbarer molarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,6 zunächst bei 250 MPa kalt-isostatisch vorverdichtet, mit hBN beschichtet und anschließend in einem Borosilikatglas (Duran, Schott AG) bei 750 °C unter Vakuum gekapselt/ingeschmolzen. Die Verdichtung erfolgte in einem Ofen der

Firma ABRA bei 1800 °C, einer Heizrate von 5 K/min, 60 min Haltezeit und einem Argon-Gasdruck von 1800 bar (Tabelle 3.7). Dabei wurde der Gasdruck zunächst bei 660 °C bei einer Haltezeit von 45 min auf 700 Bar aufgebaut und anschließend kontinuierlich bis 1800 °C auf den Arbeitsdruck erhöht. Im Gegensatz zur Verdichtung mittels FAST/SPS wurde mit 3 K/min geregelt abgekühlt.

#### **3.4.3 Hochdruckverdichtung (KVP)**

Versuche zur Hochdruckverdichtung von additivfreien B<sub>6</sub>O-Materialien (B<sub>6</sub>O-H\*) sowie B<sub>6</sub>O mit 3 (AIY03064) und 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY06063) wurden in einer industriellen kubischen Vielstempel-Hochdruckpresse unter Aufsicht von Element Six Ltd. in Springs, Südafrika durchgeführt. Das in einem Übergangsmetall gekapselte Probenmaterial ist in einem unter Sinterbedingungen viskosen Druckübertragungsmedium unter einem quasi-isostatischen Druck von etwa 8 GPa ( $\pm 0,4$  GPa), einer Sintertemperatur von ungefähr 1680 °C und einer Haltezeit von 20 min verdichtet worden. Die Aufgabe der Last erfolgte dabei noch vor dem Beheizen des Probenmaterials.

### **3.5 Phasen- und Gefügecharakterisierung**

#### **3.5.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung**

##### **3.5.1.1 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)**

Spurenelementkonzentrationen von Mg, Al, Fe im synthetisierten B<sub>6</sub>O-Pulver sowie Mg, Al, Fe, Cr im stahlgemahlenen, gewaschenen B<sub>6</sub>O-Ausgangsmaterial sind mit einem i-CAP 6000 ICP-OES Emissionsspektrometer (Thermo Scientific) bestimmt worden. Hierzu wurde etwa 0,1 g Material in einer Lösung aus HNO<sub>3</sub> (55%), HCl (32 %) und HF (40 %) im Verhältnis 3:2:3 mittels Mikrowellendruckaufschluss aufgeschlossen. Die dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte aus einer Doppelbestimmung.

##### **3.5.1.2 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts**

Der Gesamtkohlenstoffgehalt im B<sub>6</sub>O-Ausgangspulver sowie B<sub>6</sub>O, welches additivfrei und mit 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY04063) sowohl mittels FAST/SPS (additivfrei: 1900 °C/d60; AIY04063: 1850 °C/d60) als auch HIP (1800 °C) verdichtet wurde, ist in Anlehnung an die DIN EN ISO 9556 mit einem CS 230 Kohlenstoffanalysator (Leco Instrumente GmbH) bestimmt worden. Etwa 0,15 g Probenmaterial sind hierfür mit einer Mischung aus W-Sn Pulver und Fe-Plättchen vermengt, induktiv beheizt und der in Form

von CO/CO<sub>2</sub> freigesetzte Kohlenstoff infrarotspektroskopisch detektiert worden. Im Falle von gesinterten Materialien erfolgte zuvor eine Zerkleinerung in einem Stahlmörser. Dabei wurde jeweils Probenmaterial nahe des Probenzentrums eingesetzt und Randschichten zur Vermeidung von Kohlenstoffkontaminationen, welche insbesondere aus der Interaktion des Probenmaterials mit dem Sinterwerkzeug bei der FAST/SPS-Verdichtung resultieren, vor der Probenaufbereitung abgeschliffen. Es sind jeweils 3 bis 4 Einzelmessungen pro Material durchgeführt und Mittelwerte mit Standardabweichung ermittelt worden.

### 3.5.2 Partikelanalyse

Die Partikelgrößenverteilung des synthetisierten Borsuboxidpulvers (B<sub>6</sub>O-H, B<sub>6</sub>O-F) sowie Borsuboxid (B<sub>6</sub>O-H), welches für 4 h mit Stahlmahlkugeln bzw. für 6 h mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder WC/Co Mahlkugeln im Attritor aufbereitet wurde (entsprechend Standardaufbereitungsprozeduren), ist mit einem Mastersizer 2000 Laserbeugungs-Partikelmessgerät (Malvern Instruments Ltd.) charakterisiert worden. Für die Messung wurde das Material unter Einsatz einer Ultraschall-Sonotrode (Branson Ultrasonics Corporation) in einer wässrigen Lösung mit 0,05 Ma.-% Natriumhexametaphosphat (NHMP) dispergiert/stabilisiert. Die Berechnung der Partikelgröße erfolgte auf Grundlage der Mie-Theorie unter Verwendung von 2,432 für den Brechungsindex und 0,04 für den Absorptionskoeffizienten der B<sub>6</sub>O-Partikel.

Darüber hinaus sind für die Bestimmung der Partikelmorphologie und –zusammensetzung Streupräparate u. a. von Pulvern des B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukts auf polierten Aluminiumhaltern oder Kohlenstoffpads mit einem Ultra 55 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM, Carl Zeiss MicroImaging GmbH) untersucht worden.

### 3.5.3 Dichtebestimmung

Die Dichte und offene Porosität ist für alle über FAST/SPS sowie HIP verdichtete Werkstoffe über die Auftriebsmethode, wie sie u. a. in der ISO 18754:2003 beschrieben ist, bestimmt worden. Hierfür wurden die Trockenmasse des zuvor im Ultraschallbad gereinigten Materials, der Auftrieb des unter Vakuum mit destilliertem Wasser infiltrierten Materials im Wasserbad sowie die Feuchtmasse gemessen. Für eine erste Beurteilung der Verdichtung im Anschluss an die Sinterung ist die relative Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  herangezogen worden, welche sich aus dem Verhältnis der absoluten Dichte  $\rho_{\text{abs}}$  zur theoretischen Dichte

$\rho_{\text{theor}}$  ergibt. Dabei ist die theoretische Dichte auf Basis von nach Volumenanteilen  $v$  der Komponente  $i$  gewichteten Dichten der beteiligten Einzelkomponenten  $\rho_i$  entsprechend:

$$\rho_{th} = 1 / \sum \frac{v_i}{\rho_i} \quad 3.1$$

ermittelt worden. Die mögliche Bildung neuer Phasen im Zuge der Wärmebehandlung bleibt dabei unberücksichtigt. Eine Auflistung der verwendeten Dichten der Einzelkomponenten stellt Tabelle 3.8 dar.

Tabelle 3.8: Auflistung verwendeter Dichten.

Komponente	Dichte, g/cm <sup>3</sup>
B <sub>6</sub> O <sub>1-x</sub>	2,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,03
TiB <sub>2</sub>	4,52
B	2,35
WC	15,67

Unter Beachtung der charakteristischen Unterstöchiometrie ist für B<sub>6</sub>O eine theoretische Dichte von 2,55 g/cm<sup>3</sup> als Berechnungsgrundlage angenommen worden, die einer Zusammensetzung von B<sub>6</sub>O<sub>0.9</sub> entsprechen würde. Nicht einbezogen wurde die zu erwartende Ausbildung einer oberflächennahen Oxidationsschicht aus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter atmosphärischen Bedingungen, welche im Gegensatz zur Stöchiometrie die Dichte jedoch nur geringfügig beeinflusst (Fehler < 1 % bei Annahme von 1 – 2 Ma.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Für B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, welche nach einer reaktiven Herstellungsroutine auf Basis von B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen hergestellt wurden, erfolgte die Berechnung der theoretischen Dichte auf Grundlage der Anteile an B<sub>6</sub>O und TiB<sub>2</sub> im gesinterten Endprodukt.

### 3.5.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die qualitative Phasenanalyse wurden röntgendiffraktometrische Messungen (XRD) mit einem D8 Advance (Bruker AXS) oder einem XRD7 Diffraktometer (Seifert FPM) im Bereich von 10° bis 80° 2 $\theta$  bei einer Schrittweite von 0,03° – 0,05° 2 $\theta$ , einer Messzeit von 2 – 5 s pro Schritt und CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154$  nm) durchgeführt. Die Zuordnung der Reflexe kristalliner Phasen erfolgte auf Basis der ICDD Datenbank (Version 2011). Eine Liste aller in dieser Arbeit zugewiesener Phasen ist in Tabelle A1 (S. 201) gegeben. Pulverförmiges Material wurde in einem Achatmörser zerkleinert, auf 200  $\mu$ m gesiebt

und in Abhängigkeit von der verfügbaren Probenmenge entweder auf ein mit Vaseline bestrichenes Glasplättchen (geringe Probenmenge) oder in tiefen Al- oder Kunststoffhaltern (große Probenmengen) präpariert. Für gesinterte Materialien sind Messungen auf der Schnittfläche durchgeführt worden. Abbildung 3.3 skizziert den analysierten Bereich und dessen Einordnung in die Gesamtprobe für FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe.

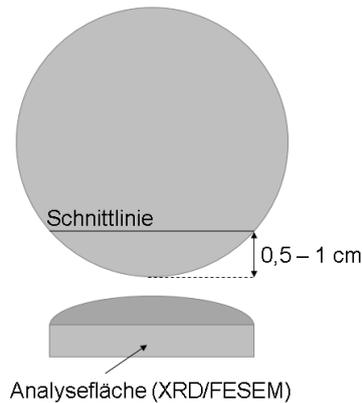


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung zur Einordnung der XRD/FESEM Analysebereiche in die Gesamtprobe für FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe.

Daneben wurden für ausgewählte Materialien die Gitterkonstanten von Borsuboxid auf Grundlage einer Linienprofilanpassung mit dem Softwarepaket DIFFRAC TOPAS (Bruker AXS) bestimmt. Die Peaklagen (Nullpunktverschiebung) sind mittels Zugabe von etwa 5 bis 7 Ma.-% Silicium als internen Standard korrigiert worden. Im Falle von nicht pulverförmigen, gesinterten Proben erfolgte hierfür eine vorherige Zerkleinerung des Materials mit einem Stahlwerkzeug (stoßend) und anschließende Siebung auf 200  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.5 Gefügedarstellung und –analyse

Insbesondere zur Beurteilung der Probenhomogenität sind keramographisch präparierte Anschliffe der gesinterten Werkstoffe zunächst mit einem Auflichtmikroskop (Axio Observer.Z1m, Carl Zeiss MicroImaging GmbH) untersucht worden.

Als Hauptinstrument für die phasen- und gefügeanalytische Charakterisierung stand ein Ultra 55 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM, Carl Zeiss MicroImaging GmbH) mit energiedispersivem Analysesystem (EDS, Oxford Instruments) zur Verfügung. Querschliffe der verdichteten Materialien wurden analog zur XRD-Analyse überwiegend von randnahen Probenbereichen entsprechend der Skizze für FAST/SPS-verdichtete Materialien in Abbildung 3.3 hergestellt. Die verwendete Standardpräparationsmethode umfasste dabei mehreren Läpp- und Schleifschritte mit einer abschließenden Oberflächenpolitur auf Basis einer 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste. Einzelne Materialien sind darüber

hinaus mit einer RES-101 Ionenstrahlätzenanlage (Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH ehemals Bal-Tec AG) nachpoliert worden um das Herauslösen/-brechen von schlecht angebunden Gefügebestandteilen während der mechanischen Politur zu vermeiden.

Darauf aufbauend ist eine Kombination aus erweiterten Methoden keramographischer Präparationsverfahren und verschiedener Detektoren für die rasterelektronenmikroskopische Bilderzeugung genutzt worden um wesentliche Charakteristiken im Gefüge der hergestellten  $B_6O$ -Materialien zu erfassen. Dabei bildeten sich im Verlauf der Arbeit für die untersuchten Materialien insbesondere folgende Schwerpunkte heraus:

- Darstellung von  $B_6O$ -Korngrenzen und Defektstrukturen
- Abbildung borreicher Sekundärphasen mit ähnlicher mittlerer Ordnungszahl, wie eine umgebene  $B_6O$ -Matrix
- Abgrenzung amorpher von kristallinen oxidischen Sekundärphasen

Tabelle A2 (S. 202) stellt exemplarisch die mittels Rasterelektronenmikroskopie erzeugten Phasenkontraste in Gefügen ausgewählter  $B_6O$ -Materialien in Abhängigkeit von der verwendeten Schliffpräparation und der Detektions-/Darstellungstechnik dar.

Wie die Gegenüberstellung verdeutlicht, hat sich für die Darstellung von  $B_6O$ -Korngrenzen insbesondere die Detektion niederenergetischer Sekundärelektronen (SE1) unter Verwendung eines Inlens-SE-Detektors und geringen Beschleunigungsspannungen  $\leq 2$  keV als geeignet erwiesen. Davon ausgeschlossen sind jedoch ionenstrahlpräparierte Materialien bei denen das resultierende charakteristische Oberflächenrelief der Korngrenzdarstellung entgegenwirkt.

Als alternative Methode sind darüber hinaus ausgewählte Materialien im Anschluss an die mechanische Standardpolitur einer Trockenätzbehandlung mit einem PT7150 Plasmaätzer (Bio-Rad Laboratoric GmbH) und einem  $CF_4/O_2$  Gasgemisch unterzogen worden. Geeignete Ätzparameter (RF-Leistung, Ätzdauer, Gaspartialdruck) sind zuvor in einer systematisch durchgeführten, gerätespezifischen Parameterstudie ermittelt worden. Der Ätzprozess ist selektiv und führt überwiegend zu einer Erosion von  $B_6O$  sowie untergeordnet auch einer  $B_2O_3$ -reichen amorphen Phase. Al-Y-reiche kristalline Nebenphasen werden dagegen nur wenig angegriffen. Die Erosion von  $B_6O$  ist sensitiv gegenüber planaren Defekten und ermöglicht so, neben der Visualisierung der Korngrenzen, teilweise auch eine Darstellung von Versetzungsstrukturen.

Die FESEM-Abbildungen in Tabelle A2 (S. 202) verdeutlichen, dass auf Basis von standardpräparierten Gefügen eine Differenzierung zwischen  $B_6O$  und einem borreichen (Al,Mg)-Borid aufgrund der sehr ähnlichen mittleren Ordnungszahl der Verbindungen ( $B_6O$ : 5,3;  $AlB_{31}$ : 5,4) nur mittels des Inlens-SE-Detektors, nicht aber mittels des verwendeten konventionellen (Outlens-)SE-Detektors (Everhart-Thornley-Detektor) oder des Rückstrahlelektronendetektors (BSE), ohne Weiteres möglich ist. Dagegen lassen sich Boride mit höherer mittlerer Ordnungszahl, wie das dargestellte Y-Borid, auch auf Basis des Ordnungszahlkontrasts im SE2- oder BSE-Modus visualisieren. Die Darstellung der Boride mittels Inlens-SE-Detektor führt im Vergleich zum SE2- und Rückstreuelektro-nenbild zu einer Kontrastumkehr, wodurch sich die Boride generell als dunkle Bereiche in einer helleren Matrix aus  $B_6O$  hervorheben. Dabei invertiert und verringert sich auch der Kontrast zwischen Y- und (Al,Mg)-Borid. Grund hierfür sind Unterschiede in der elektronischen Struktur der Phasen, wodurch die Elektronenausbeute an niederenergetischen SE1-Elektronen variiert [Ita10, Kum09, Suv07].

Alternativ zum Inlens-SE-Detektor ist eine qualitative Unterscheidung zwischen Boriden und einer umgebenen  $B_6O$ -Matrix auch auf Grundlage der selektiven Erosion in plasma-geätzten Gefügen mittels des Topographiekontrasts (SE-Detektor) möglich ist (Tabelle A2, S. 202),

Für die Abgrenzung amorpher von kristallinen Sekundärphasen im Gefüge wurden die mechanisch polierten Querschliffe teilweise in einem weiteren nass-chemischen Politurschritt mit einer alkalischen, kolloidalen Silicium-Suspension (pH 9,8) nachbehandelt. Neben dem Effekt einer höheren Oberflächengüte (Entfernung von Mikrokratzern), führt dies, aufgrund der geringeren chemischen Beständigkeit von Boratgläsern [Cha86], zu einem selektiven und partiellen Heraus- bzw. Anlösen amorpher Phasen. Das resultierende Relief erlaubt dann auf Basis von Topographiekontrasten die qualitative Zuordnung kristalliner und amorpher Sekundärphasen unter Verwendung konventioneller SE-Aufnahmen. Für  $B_6O/TiB_2$ -Kompositmaterialien führt die chemische Politur zur vollständigen Lösung von  $TiB_2$  und kann daher nur bedingt für die Präparation eingesetzt werden.

Darüber hinaus sind alternativ Inlens-SE-Gefügeaufnahmen zur Trennung amorpher von kristallinen Sekundärphasenbereichen herangezogen worden. Während die mit dem SE- oder auch BSE-Detektor erfassten Kontrastunterschiede zwischen einer Al-reichen kristallinen Nebenphase und einem Al-Y-Boratglas vergleichsweise gering ausfallen, emittiert die amorphe Phase weniger niederenergetische SE1-Elektronen als die kristallinen

oxidischen Phasen oder auch die  $B_6O$ -Matrix (Tabelle A2, S. 202). Daher stellen sich die amorphen Bestandteile mit dem Inlens-SE-Detektor vergleichsweise dunkel dar während die kristallinen oxidischen Phasen deutlich heller sind und unabhängig von der Zusammensetzung von einem hellen Rand gesäumt werden. Im Gegensatz zur Methode der selektiven Lösung mittels einer chemischen Politur eignet sich der Inlens-SE-Kontrast daher teilweise auch für eine quantitative Erfassung der amorphen Anteile.

Auf Basis der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Flächenanteile einzelner Gefügebestandteile mittels Grauwertsegmentierung unter Verwendung des AnalySIS Softwarepakets (Olympus Soft Imaging GmbH) semiquantitativ erfasst. Neben der Restporosität in den gesinterten Werkstoffen auf Basis von BSE-Bildern sind insbesondere Sekundärphasenanteile in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven sowie exemplarisch auch  $TiB_2$ -Gehalte in  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen bestimmt worden. Hierfür wurden in Abhängigkeit von der Phasenverteilung, der Gefügehomo- genität und der zu analysierenden Phase FESEM-Aufnahmen mit variablen Vergrößerungen zwischen 0,5kx und 3kx, unter Verwendung unterschiedlicher Detektoren und auf Basis unterschiedlicher Präparationsmethoden aufgenommen und bildanalytisch ausgewertet. Für die Bestimmung der Boridanteile sind dabei insbesondere Inlens-SE-Aufnahmen, für  $TiB_2$  auch BSE-Aufnahmen, herangezogen worden. Amorphe und kristalline oxidische Sekundärphasen sind zunächst auf Basis von BSE-Aufnahmen bei relativ geringer Vergrößerung in ihrer Gesamtheit erfasst und anschließend auf Grundlage des Verhältnisses von amorphen zu kristallinen Bestandteilen, welches unter Verwendung von Inlens-SE-Aufnahmen bzw. SE-Aufnahmen von chemisch polierten Proben bei höheren Vergrößerungen abgeschätzt wurde, quantitativ getrennt worden. Y-reiche kristalline oxidische Sekundärphasen konnten darüber hinaus teilweise auch direkt anhand des Phasenkontrasts separiert werden. Die Methode ermöglicht eine orientierende Abschätzung der relativen Phasenverhältnisse zueinander, jedoch nur für wenige Ausnahmezusammensetzungen eine quantitativ exakte Trennung von  $B_6O$  und Sekundärphasen und damit eine Bestimmung der Gesamtnebenphasengehalte. Problematisch sind dabei u. a. Zusammensetzungen mit (Al,Mg)-Boridbildung bei denen  $B_6O$  zwar von den Boriden mittels Inlens-SE-detektor getrennt werden kann, dann allerdings eine Grauwertsegmentation zwischen kristallinen, oxidischen Sekundärphasen und  $B_6O$  verhindert ist. Unter Verwendung des

Elementkontrasts mittels SE- bzw. BSE-Detektor können wiederum zwar oxidische Sekundärphasen vom  $B_6O$  jedoch nicht die borreiche Phase mit ähnlicher mittlerer Ordnungszahl bildanalytisch separiert werden.

Aufbauend auf Inlens-SE-Aufnahmen von standardpräparierten Materialien bzw. konventioneller SE-Aufnahmen von plasmageätzten Querschliffen wurde für ausgewählten Werkstoffe die  $B_6O$ -Korngröße quantitativ mittels manuell durchgeführter Linearanalyse auf Basis von Gefügebildungen mit einer Vergrößerung von 20kx (nicht-reaktive FAST/SPS- sowie HIP-Materialien) oder 25kx (reaktive  $B_6O/TiB_2$ -Komposite) erfasst. Für jede analysierte Probe wurden dabei mindestens 1000 Einzelkörner vermessen und die ermittelten Sehnenlängen anschließend entsprechend der Empfehlung für nicht-texturierte, polykristalline Materialien mit einem Faktor von 1,56 korrigiert [Men69].

## 3.6 Mechanische Eigenschaften

### 3.6.1 Härte unter Raum- und Hochtemperaturbedingungen

Die Härtebestimmung bei Raum- und unter Hochtemperaturbedingungen wurde nach Vickers entsprechend der DIN EN 843-4 mit einem Diamant-Indenter und variablen Prüflasten zwischen 0,10 N (0,01 kp) und 49,03 N (5 kp) durchgeführt. Für Messungen bei Raumtemperatur mit Prüflasten  $\leq 3,92$  N (0,4 kp,  $HV_{0,4}$ ) ist ein MHT-10 Mikrohärteprüfgerät (Anton Paar) verwendet worden. Raumtemperaturmessungen mit Prüflasten  $\geq 9,81$  N (1 kp,  $HV_1$ ) erfolgten auf Basis eines AVK 50 Härteprüfgerätes (Akashi). Für Hochtemperaturmessungen bis 1000 °C bei einer Prüflast von 49,03 N (5 kp,  $HV_5$ ) in Vakuum ist eine Geräteentwicklung aus der Zusammenarbeit des IKTS Dresden mit der Firma Hegewald & Peschke genutzt worden. Die Vickerseindrücke wurden jeweils mit einer Haltezeit bei höchster Last von 10 s (HT-Messungen sowie RT-Messungen mit Last  $\leq 3,92$  N) oder 15 s (RT-Messungen mit Last  $\geq 9,81$  N) in polierte Materialoberflächen gesetzt.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Härtewerte sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils 5 Einzelmessungen. Im Sinne einer besseren Einordnung der Werte in Literaturdaten erfolgt entgegen der Normvorgabe eine Angabe der ermittelten Härten in »GPa« ( $1000 \text{ kg/mm}^2 = 9,81 \text{ GPa}$ ).

### 3.6.2 Instrumentierter Eindringversuch (Nanoindentation)

Lastgesteuerte, instrumentierte Eindringversuche sind aufbauend auf Methoden von Oliver und Pharr [Oli92] und in Anlehnung an DIN EN ISO 14577 mit einem MTS Nanoindenter XP (MTS Nano Instruments) durchgeführt worden. Dabei wurde die Eindringhärte  $H_{IT}$  sowie der reduzierte Eindringmodul  $E_r$  auf Basis der registrierten Eindringtiefe als Funktion der Last mittels der bekannten Geometrie des verwendeten Berkovich Indenters ermittelt. Für die Berechnung des elastischen Eindringmoduls  $E_{IT}$  wurde eine Poisson-Zahl von 0,15 für alle untersuchten  $B_6O$ -basierten Materialien [Pet73] und 0,18 für das Borcarbid-Referenzmaterial [Esk13] angenommen. Jeweils 20 Messungen mit einer kontinuierlich aufgetragenen Maximallast von 700 mN wurden pro Material durchgeführt. Für die untersuchten Materialien entspricht dies einer maximalen Eindringtiefe von 1,1 bis 1,3  $\mu\text{m}$ .

### 3.6.3 Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  der gesinterten Materialien wurde auf der Basis der 4-Punkt-Biegung mit einer Universalprüfmaschine (INSTRON 8562, Stützweitenabstand 40/20 mm) und gekerbten Biegebruchproben (Kerbradius 20 - 30  $\mu\text{m}$ ) mit Abmessungen von 3x4x45 mm nach DIN CEN/TS 14425-5 bestimmt (SEVNB-Methode, single edge V-notched beam). Die in dieser Arbeit angegebenen Werte sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus durchschnittlich 3 Einzelmessungen pro Material.

Daneben wurden nach der IF-Indentermethode (indentation fracture) bei der Härteprüfung unter einer Prüflast von 49,03 N (5 kp,  $HV_5$ ) ausgebildete Oberflächenrisse mit einem Auflichtmikroskop vermessen und die Bruchzähigkeit nach [Ans81]:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{F}{c^{3/2}} \quad 3.2$$

mit  $F$  der Prüflast (in N),  $c$  der Risslänge von der Mitte des Härteeindrucks bis zur Risspitze (in m),  $E$  dem Elastizitätsmodul (in GPa) und  $H$  der Vickershärte (in GPa) berechnet. Für den  $E$ -Modul wurde dabei ein Wert von 480 GPa angenommen. Auf Basis von bis zu 10 Einzelmessungen ist für jede Probe ein Mittelwert mit Standardabweichung berechnet worden.

Wie mehrfach in der Literatur aufgegriffen, stellt die Bruchzähigkeitsmessung nach der IF-Methode keine geeignete Methode für die Bestimmung absoluter Werte dar und wird

teilweise selbst für eine qualitative Gegenüberstellung ähnlicher Materialien als ungeeignet erachtet [Qui07]. Aus diesem Grund stützt sich die Darstellung der Bruchzähigkeit für additivfreies  $B_6O$  und  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven standardmäßig auf die auf Basis der SEVNB-Methode ermittelten Werte.

### 3.6.4 Festigkeit und Elastizitätsmodul

Zur Ermittlung der Biegebruchfestigkeit  $\sigma$  und dem E-Modul  $E$  sind 4-Punkt-Biegeversuche mit einer Universalprüfmaschine (INSTRON 8562, Stützweitenabstand 40/20 mm) nach DIN EN 843-1 an zugseitig gefasteten Biegebruchstäben mit Abmessungen von 4x3x45 mm durchgeführt worden. Es wurden bis zu 3 Einzelmessungen/Material durchgeführt und daraus Mittelwerte mit Standardabweichung berechnet.

### 3.6.5 Verschleißtest

Der Abrasivverschleiß ausgewählter Materialien im Vergleich zu kommerziellem Borcarbid sowie Hartmetallschichten (WC-17Co) ist in Anlehnung an das nach ASTM G65-04 genormte Prüfverfahren mit einem Reibradtestgerät (TE 65, Phoenix Tribology Ltd.) und trockenem Quarzsand als Abrasivmedium untersucht worden. Wie Abbildung 3.4 schematisch dargestellt, wurde der Sand dabei unter einem konstanten Massestrom von 350 g/min in den Reibkontakt zwischen dem Testmaterial und einem rotierenden Gummirad eingebracht. Gemessen wurde an geschliffenen Proben nach der spezifizierten Prozedur »A« der ASTM G65-04 mit einem konstanten Anpressdruck der Probe von 140 N und einer Gesamtverschleißstrecke von 4309 m. Das Reibrad rotierte mit 200 U/min.

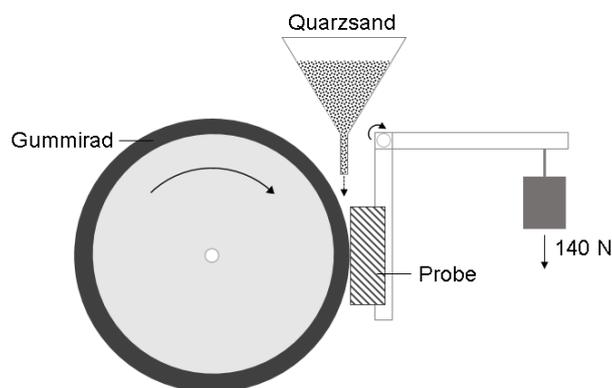


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Abrasivverschleißtests mit einem Gummirad und Quarzsand als Abrasivmedium nach ASTM G65-04.

Für die quantitative Beurteilung des Verschleißes wurde die Probe vor und nach der Prozedur gewogen und der Volumenverlust entsprechend der Prüfnorm aus dem Verhältnis von Masseverlust zu Dichte bestimmt.

## 3.7 Thermische Eigenschaften

### 3.7.1 Thermoanalyse

Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten von Borsuboxid mit oxidischen Sinteradditiven sowie einer reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung wurden mittels simultaner thermogravimetrischer/differenzkalorimetrischer Analyse (TGA/DTA) durchgeführt. Die Charakterisierung des Hochtemperaturverhaltens eines B<sub>6</sub>O-Versatzes mit oxidischen Sinteradditiven (AIY08063) erfolgte in einem STA 449 F1 Thermoanalysegerät (NETZSCH-Gerätebau GmbH) bei einer Heizrate von 20 K/min bis 1600 °C. Für die Analyse der reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung (äquivalent zur Zusammensetzung von Material r-BT20) bis 1500 °C bei einer Heizrate von 10 K/min ist ein STA 449 C Thermoanalysegerät (NETZSCH-Gerätebau GmbH) verwendet worden. Die Messungen wurden mit einer Gesamtprobenmenge von 50 mg (nicht-reaktive Probe) bzw. 250 mg (reaktive Probe) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln, unter Ar-Atmosphäre und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als inerte Referenzsubstanz durchgeführt.

### 3.7.2 Thermische Leitfähigkeit und -Ausdehnung

Die Wärmeleitfähigkeit ausgewählter B<sub>6</sub>O-Werkstoffe sowie dem Borcarbidreferenzmaterial ist als Funktion der Temperatur  $\lambda(T)$  auf Basis der thermischen Leitfähigkeit  $a(T)$ , der Wärmekapazität  $c_p(T)$  und der Dichte  $\rho(T)$  entsprechend der Beziehung:

$$\lambda(T) = a(T)c_p(T)\rho(T) \quad 3.3$$

mit einem approximierten relativen Gesamtfehler von 15 % ermittelt worden. Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bis 1000 °C erfolgte in Anlehnung an DIN EN 821-3 mit einem LFA 427 Laserflash Analysegerät (NETZSCH-Gerätebau GmbH) an planparallel geschliffenen Proben mit Abmessungen von 10x10x2 mm unter Ar-Atmosphäre. Messungen der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur zwischen Raumtemperatur und 1000 °C wurden ausschließlich für ein additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O-Material mit einem DSC 404 dynamischen Differenzkalorimeter (NETZSCH-Gerätebau GmbH) entsprechend DIN EN 821-3 bzw. DIN

51007 an einer scheibenförmigen Probe mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 1 mm durchgeführt. Darauf aufbauend ist die spezifische Wärmekapazität für B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite auf Grundlage der Mischungsregel unter Verwendung von Literaturdaten für TiB<sub>2</sub> [Mun00] und berechneten Volumenanteilen approximiert worden. Für B<sub>6</sub>O-Materialien mit oxidischen Additiven wurde die gemessene spezifische Wärmekapazität von additivfreien B<sub>6</sub>O unter Vernachlässigung der Sekundärphasenanteile verwendet. Die herangezogenen Werte zur Wärmekapazität von Borcarbid sind Ergebnis einer nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestimmung an additivfrei, FAST/SPS-verdichtetem Borcarbid [Fen11]. Die temperaturkorrigierte Dichte  $\rho(T)$  wurde über die Gleichung:

$$\rho(T) = \frac{\rho(298 \text{ K})}{(1 + \alpha(T)\Delta T)^3} \quad 3.4$$

ermittelt. Hierfür ist die thermische Ausdehnung als Funktion der Temperatur  $\alpha(T)$  nach DIN 51045 mit einem DIL402 Dilatometer (NETZSCH-Gerätebau GmbH) mit einer Heizrate von 2 K/min bis zu einer Temperatur von 850 °C unter He-Atmosphäre an Prüfkörpern mit Abmessungen von 4x4x20 mm bestimmt und anschließend bis 1000 °C extrapoliert worden.

Zusätzlich und exemplarisch wurden Wärmeleitfähigkeiten nahe Raumtemperatur direkt mit einem TCT 416 (NETZSCH-Gerätebau GmbH) entsprechend der DIN 51908 an stabförmigen Proben mit Abmessungen von 5x5x35mm ermittelt. Dabei lag die Messtemperatur bei 48 °C. Die angegebenen Werte stellen das Mittel aus jeweils 3 Messungen/Seite (6 Werte) dar. Der relative Messfehler der Methode ist kleiner 5 %.

### 3.8 Elektrische Eigenschaften

Messungen des elektrischen Widerstands an verdichteten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur wurden auf Grundlage der 4-Punkt-Messung bzw. Vierleitermessung durchgeführt. Wie Abbildung 3.5 veranschaulicht, wurden hierfür die geschliffenen Oberflächen von B<sub>6</sub>O-Stäben mit einer Abmessung 3x3x20 mm mit 4 Golddrähten (2 Stirnfläche = Stromspeisung, 2 Oberseite = hochohmige Spannungsmessung) unter Verwendung einer Paste aus Silber- und Palladiumpartikeln kontaktiert. Die Materialien wurden anschließend in einem Ofen unter Luft auf einem Probenträger aus Quarzglas mit 3 K/min bis 815 °C bzw. 630 °C (Referenzmaterial

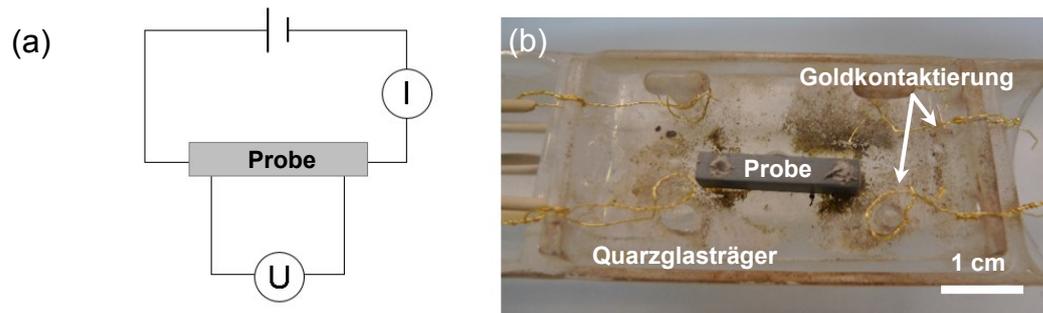


Abbildung 3.5: a) Schematische Messanordnung und b) fotografischer Messaufbau für die Bestimmung des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur mittels 4-Punkt-Messmethode.

»1153«) erwärmt und über zwei Kontakte ein bekannter elektrischer Strom  $I$  an die Probe angelegt (Sourcemeater, Keithley 2611A). Der elektrische Widerstand  $R$  ist dann nach dem ohmschen Gesetz über die Messung der abfallenden Spannung  $U$  mit einem Multi-meter (2700, Keithley Instruments) bestimmt worden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Synthese und Aufbereitung von Borsuboxidpulver

#### 4.1.1 B<sub>6</sub>O-Pulversynthese

Aus der Borsuboxidsynthese resultiert ein agglomeriertes Produkt, welches durch eine rotbraune Farbe charakterisiert ist. Das exemplarische XRD-Diffraktogramm des gewaschenen und gemahlten Syntheseprodukts B<sub>6</sub>O-H in Abbildung 4.1 zeigt eine Zusammensetzung des Materials aus B<sub>6</sub>O und vereinzelt vorkommende, geringe Mengen an Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>, welches aus der partiellen Reaktion des Synthesematerials mit dem verwendeten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel hervorgeht. Neben den generell verhältnismäßig breiten B<sub>6</sub>O-Reflexen deutet insbesondere die charakteristische Untergrunderhöhung um 22° sowie 37° 2θ im Diffraktogramm auf eine eingeschränkte Kristallinität des Materials hin. Die ermittelten Gitterkonstanten für die verschiedenen Pulverfraktionen der Synthese sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

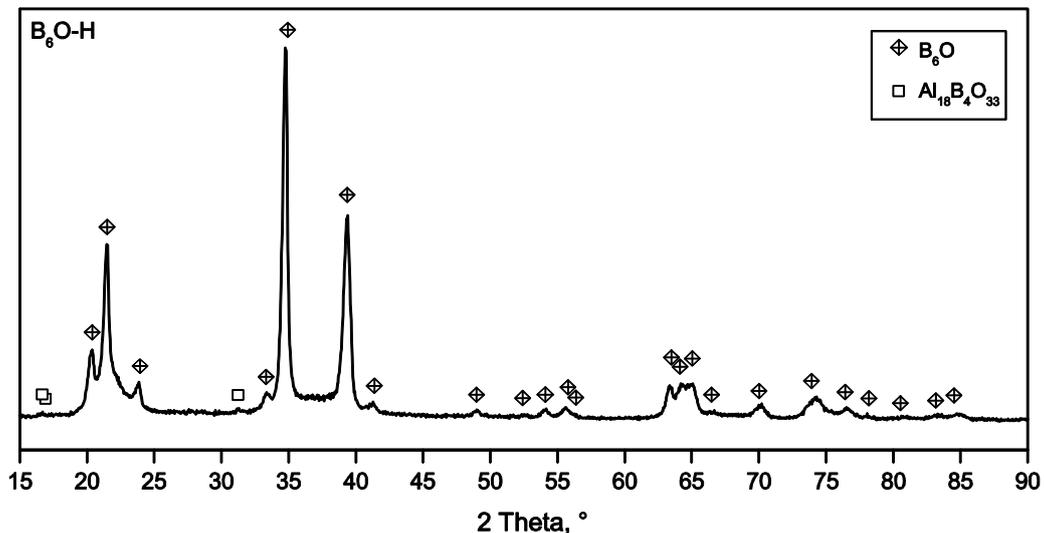


Abbildung 4.1: Röntgenbeugungsdiffraktogramm des B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukts (B<sub>6</sub>O-H) im Anschluss an die Strahlmahlung und Waschung in Ethanol.

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten und c/a-Verhältnis des unbehandelten B<sub>6</sub>O-Synthesepulvers (B<sub>6</sub>O-H) sowie des stahlgemahlten und gewaschenen Syntheseprodukts (B<sub>6</sub>O-F\*).

B <sub>6</sub> O-Ausgangsmaterial	B <sub>6</sub> O-Gitterparameter			
	a, nm	c, nm	c/a	V, nm <sup>3</sup>
B <sub>6</sub> O-H	0,5354(1)	1,2339(2)	2,3046(4)	0,3063(5)
B <sub>6</sub> O-F*	0,5355(1)	1,2341(2)	2,3046(3)	0,3065(5)

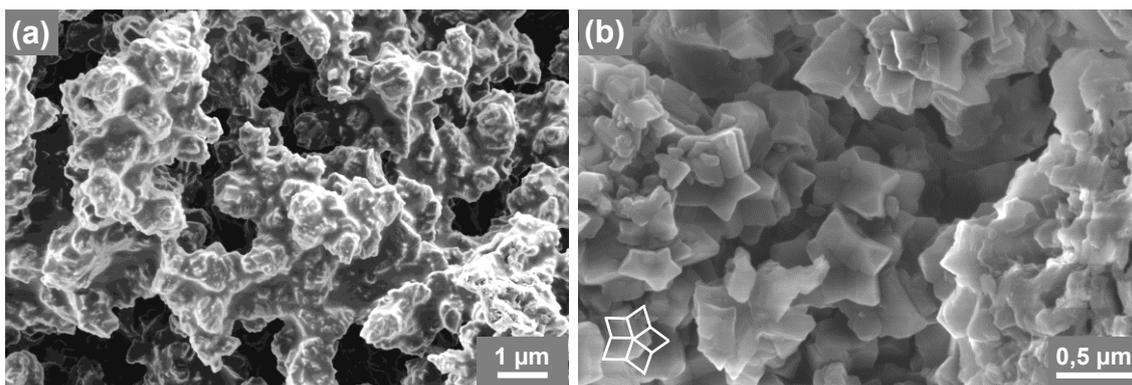


Abbildung 4.2: SE-Aufnahmen des  $B_6O$ -Syntheseprodukts: a) unbehandelt b) Grobfraktion der Strahlmahlung ( $B_6O$ -H) nach Waschen in Ethanol. Die Skizze in Abbildung b veranschaulicht die Morphologie häufig auftretender Partikel mit fünfzähliger Symmetrie aus kleineren rhomboedrischen Individuen.

Die SE-Aufnahme des unbehandelten Syntheseprodukts ( $B_6O$ -H) in Abbildung 4.2a zeigt eine Zusammensetzung aus mikrometergroßen Agglomeraten, welche mit einem Film benetzt zu sein scheinen. Sowohl EDX-Analysen als auch das Fehlen dieses Films nach der routinemäßig durchgeführten Zerkleinerung und Waschung des Pulvers (Abbildung 4.2b) deuten darauf hin, dass es sich hierbei um Reste von (unreagiertem)  $B_2O_3$  handelt. Das strahlgemahlene und gewaschene Pulver ist meist durch facettierte Körner mit einer Größe von etwa 0,2 bis 1  $\mu m$  gekennzeichnet. Häufig treten verzwilligte Partikel mit fünfzähliger Symmetrie auf, welche sich entsprechend der Skizze im unteren Bildrand in Abbildung 4.2b aus jeweils fünf kleineren rhomboedrischen Individuen zusammensetzen. Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die mittlere Partikelgröße der Feinfraktion der Strahlmahlung ( $B_6O$ -F) ist um etwa 15 % gegenüber der Grobfraktion ( $B_6O$ -H) reduziert.

Tabelle 4.2: Partikelgrößenverteilung des strahlgemahlene und gewaschen  $B_6O$ -Synthesepulvers  $B_6O$ -H und  $B_6O$ -F sowie für nach der Standardprozedur für die Mischmahlung aufbereitetes Pulver auf Basis von  $B_6O$ -H.

Pulvermaterial	Partikelgröße, $\mu m$			Kommentar
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
<b>Ausgangspulver</b>				
$B_6O$ -H	1,00	2,34	4,89	Grobfraktion
$B_6O$ -F	0,87	2,04	4,17	Feinfraktion (Filtergut)
<b><math>B_6O</math>-H nach (Misch-)Mahlung im Attritor bei 1000 U/min</b>				
Stahlmahlkugeln (4 h)	0,40	0,87	1,90	additivfreie $B_6O$ -Materialien
$Al_2O_3$ -Mahlkugeln (6 h)	0,28	0,55	1,06	$B_6O$ mit oxidischen Additiven
WC/Co-Mahlkugeln (6 h)	0,11	0,39	0,91	nicht-reaktive $B_6O/TiB_2$ -Komposite mit $TiB_2 \leq 20$ Vol.-%

Die in Tabelle 4.3 dargestellten Ergebnisse der chemischen Analyse des B<sub>6</sub>O-Synthesematerials B<sub>6</sub>O-H bzw. B<sub>6</sub>O-F mittels ICP-OES zeigen geringe Mengen von Verunreinigungen an Al, Mg, Fe und Cr welche über die Edukte (Mg) bzw. die Aufbereitungsprozedur (Al, Fe, Cr) in das Material eingetragen wurden. Mittels exemplarischer Gesamtkohlenstoffanalyse am Synthesepulver B<sub>6</sub>O-H kann darüber hinaus 0,24 Ma.-% Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Tabelle 4.3: Verunreinigungen im B<sub>6</sub>O-Synthesepulver (B<sub>6</sub>O-H, B<sub>6</sub>O-F) sowie im stahlgemahlten/HCl-gewaschen B<sub>6</sub>O-Pulver auf Basis von B<sub>6</sub>O-H (B<sub>6</sub>O-H\*) nach ICP-OES- (Al, Mg, Fe, Cr) sowie Gesamtkohlenstoffanalyse (C).

B <sub>6</sub> O-Ausgangsmaterial	Elementgehalt, At.-%				Elementgehalt, Ma.-%
	Al	Mg	Fe	Cr	C
B <sub>6</sub> O-H	0,26	0,35	0,07	-	0,24 ± 0,01
B <sub>6</sub> O-F	0,14	0,37	0,11	-	-
B <sub>6</sub> O-H*	0,09	0,11	0,11	0,04	-

#### 4.1.2 Pulveraufbereitung

Die auf die B<sub>6</sub>O-Synthese folgende Mischmahlung im Attritor im Zuge der Homogenisierung des B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukts mit den Sinteradditiven resultiert in einer weiteren Reduktion der Partikelgröße. Tabelle 4.2 stellt die Ergebnisse für exemplarische Messungen der Kornverteilung im Anschluss an das Mahlen des B<sub>6</sub>O-Synthesepulvers (B<sub>6</sub>O-H) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, WC/Co- oder Stahlmahlkugeln für 6 bzw. 4 h dar und gibt damit eine Vorstellung, welche Ausgangspartikelgröße vor der Verdichtung der Materialien vorgelegen hat. Mit einer resultierenden mittleren Korngröße von 0,87 µm für die Aufbereitung des B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukts über 4 h mit Stahlmahlkugeln stellt das Ausgangsmaterial für die additivfreie Verdichtung das vergleichsweise größte Ausgangspulver dar. Das Mahlen über 6 h mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mahlkugeln, entsprechend der Versatzaufbereitung für B<sub>6</sub>O mit oxidischen Additiven, reduziert die mittlere B<sub>6</sub>O-Partikelgröße dagegen auf 0,55 µm. Der Einsatz von WC/Co- anstelle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mahlkugeln, wie bei der Aufbereitung additivfreier nicht-reaktiv hergestellter B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, verringert bei gleicher Mahldauer die B<sub>6</sub>O-Partikelgröße zusätzlich auf 0,39 µm aufgrund des größeren Energieeintrages durch die höhere Dichte der WC/Co-Mahlkugeln. Da für die Versatzaufbereitung der nicht-reaktiven B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite anstelle des für die Charakterisierung der Partikelgröße nach der Mischmahlung verwendeten Ausgangspulvers B<sub>6</sub>O-H durchgängig das feinere Syntheseprodukt B<sub>6</sub>O-F verwendet wurde, ist für das Ausgangsmaterial der

B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite jedoch generell von einer geringfügig kleineren B<sub>6</sub>O-Partikelgröße auszugehen. Darüber hinaus wurden nicht-reaktive B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Mischungen mit > 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> nur verkürzt mit 2 h Mahldauer aufbereitet, wodurch auch in diesem Fall abweichende Partikelgrößen zu erwarten sind. Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung, dass die B<sub>6</sub>O-Ausgangspartikelgrößen vor der Sinterung, trotz leichter Variationen in der Aufbereitungsprozedur, als ähnlich angesehen werden können.

Die Mischmahlung trägt in Abhängigkeit von den gewählten Aufbereitungsparametern durchschnittlich bis zu 1,5 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,5 Ma.-% WC/Co bzw. 4 Ma.-% Stahlabrieb (überwiegend Fe und Cr) in das B<sub>6</sub>O-Pulver ein. Die Ergebnisse der ICP-Analyse des stahlgemahlten, gewaschenen Ausgangsprodukts (B<sub>6</sub>O-H\*) für die Herstellung additivfreier B<sub>6</sub>O-Materialien in Tabelle 4.3 belegen, dass der Stahlabrieb nahezu vollständig mittels der Waschung in HCl/Ethanol entfernt wird. Der Vergleich mit der Analyse des unbehandelten Ausgangsprodukts (B<sub>6</sub>O-H) deutet zudem auf eine zusätzliche Verringerung der Gehalte an Al- und Mg-Verunreinigungen infolge der Waschprozedur hin.

Die Gitterkonstantenbestimmung des stahlgemahlten, gewaschenen B<sub>6</sub>O-Pulvers (B<sub>6</sub>O-F\*) ergibt unter Berücksichtigung des Messfehlers identische Werte zu denen des unbehandelten B<sub>6</sub>O-Pulvers (Tabelle 4.1). Damit kann ein Einfluss der verwendeten Aufbereitungsprozedur auf die Struktur des synthetisierten B<sub>6</sub>O-Materials ausgeschlossen werden.

## 4.2 B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mit variablen Gehalten an oxidischen Sinteradditiven: Verdichtung und Mikrostruktur

### 4.2.1 FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe

#### 4.2.1.1 Verdichtungskinetik und Phasenbildung

Abbildung 4.3 stellt die Verdichtungskurve bis 1900 °C für additivfreies B<sub>6</sub>O-Pulver (B<sub>6</sub>O-F\*) als Funktion der Zeit/Temperatur dar. Die verwendeten Sinterparameter entsprechen dabei mit einer Heizrate von 50 K/min, einer Last von 50 MPa und 5 min isothermaler Haltezeit bei maximal Sintertemperatur typischen Werten für die meisten in dieser Arbeit mittels FAST/SPS hergestellten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe.

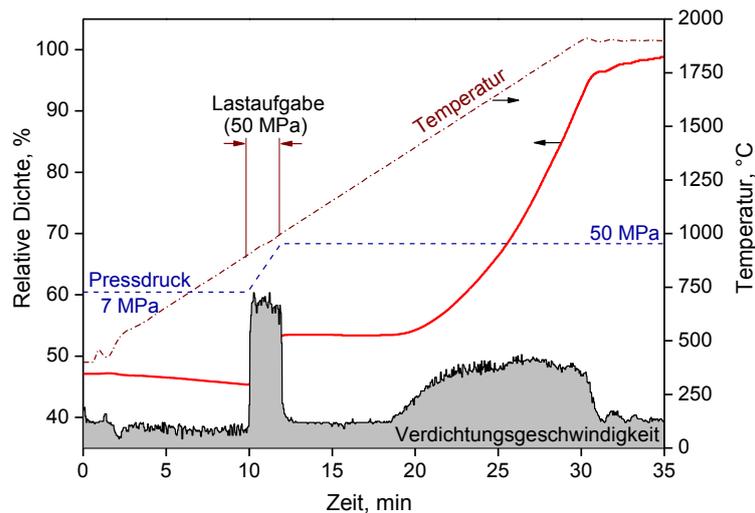


Abbildung 4.3: FAST/SPS-Verdichtungskurve bis 1900 °C als Funktion der Zeit/Temperatur für additivfreies B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*; Sinterwerkzeug d60).

Es wird deutlich, dass bis etwa 1330 °C praktisch keine Schwindung für additivfreie Zusammensetzungen stattfindet. Die beobachtete hohe Kompaktion des Materials im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000 °C geht auf das Aufbringen der Last zurück. Mit dem Einsetzen der Sinterung oberhalb von 1330 °C steigt dann die Sinterrate sukzessive an, erreicht bei 1600 °C ein Maximum und nimmt erst wieder mit dem Erreichen des isothermen Sinterabschnitts bei 1900 °C kontinuierlich ab. Die Temperaturkurve in Abbildung 4.3 zeigt ein leichtes Überschwingen der Temperaturregelung beim Wechsel von der Aufheizphase in die Haltezeit ( $\Delta T$  5 -10 K), woraus ein charakteristischer Knick in der Sinterkurve resultiert, welcher dementsprechend jedoch keinem Probeneffekt zuzuordnen ist. Mit dem Abschluss des Sinterzyklus erreicht das bis 1900 °C additivfrei verdichtete B<sub>6</sub>O-Pulver eine Dichte von 2,52 g/cm<sup>3</sup>. Die im Abschnitt 4.2.1.3 dargestellten Gefügeuntersuchungen des Materials belegen, dass der daraus resultierende und unter Annahme einer theoretischen Dichte von 2,55 g/cm<sup>3</sup> berechnete Verdichtungsgrad von 98,8 %tD sehr gut die tatsächliche Restporosität im gesinterten Material widerspiegelt (1 – 1,5 Vol.-%). Sintertemperaturen unterhalb von 1900 °C resultieren in zunehmend geringeren Dichten. Wie Abbildung 4.4 veranschaulicht, erniedrigt eine um 25 K reduzierte Sintertemperatur die relative Dichte auf durchschnittlich 97 %. Bei 1800 °C beträgt der Verdichtungsgrad des additivfreien Materials nur noch 88 % der theoretischen Dichte. Charakteristisch für die Sinterung additivfreier B<sub>6</sub>O-Materialien mittels FAST/SPS ist eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Verdichtung, welche eine hohe Streuung der

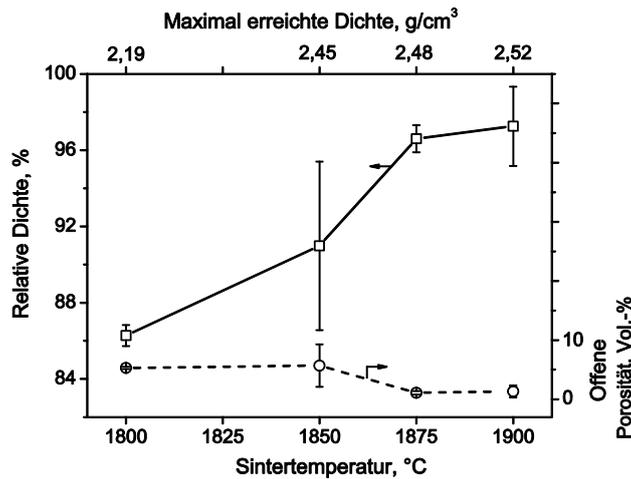


Abbildung 4.4: Relative Dichte und offene Porosität als Funktion der Sintertemperatur für die additivfreie Verdichtung von  $B_6O$  ( $B_6O-F^*$ ) mittels FAST/SPS (50 K/min, 5 min HZ, 50 MPa, Sinterwerkzeug d60). Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichung im Falle mehrerer durchgeführter Sinterfahrten/Probe (1850 °C = 3; 1900 °C = 3) bzw. die Messunsicherheit aus mehreren Einzelmessungen einer Probe (1800 °C; 1875 °C).

erreichten Dichten bedingt. So resultiert die Sinterung bei 1900 °C bei identischen Sinterparametern und Werkzeugaufbau in Materialien mit einer absoluten Dichte von 2,42 – 2,52 g/cm<sup>3</sup>. Eine nochmals breitere Streuung mit Werten von 2,25 – 2,45 g/cm<sup>3</sup> tritt für die Verdichtung bei 1850 °C auf.

Die Verwendung von  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven unterstützt die Sinterung durch die Ausbildung einer Flüssigphase und ermöglicht so eine vollständige Verdichtung von  $B_6O$  bei gleichzeitiger Reduktion der benötigten Sintertemperatur. Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit keine Optimierung der Sinterparameter und spezielle Anpassung an die jeweiligen Additivzusammensetzungen vorgenommen wurde, belegen die in Abschnitt 4.2.1.3 dargestellten Gefügeuntersuchungen, dass  $B_6O$  bereits mit Gesamtadditivgehalten von 2 Vol.-% bei Sintertemperaturen von 1850 °C vollständig verdichtet werden kann. Für Additivgehalte von 15 Vol.-% reduziert sich die notwendige Sintertemperatur auf 1725 °C. Lediglich Zusammensetzungen mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,05 (AIY06005) und 1 (AIY06100) d.h. Zusammensetzungen mit nur einer Additivkomponente erfordern höheren Sintertemperaturen von 1900 °C. Die resultierenden Dichten für die bei 1725 – 1900 °C verdichteten Werkstoffe mit unterschiedlichen Additivgehalten und -zusammensetzungen fallen mit 2,55 g/cm<sup>3</sup> (AIY02081) bis 2,83 g/cm<sup>3</sup> (AIY15029) meist 1 – 2 %, im Fall von Zusammensetzungen mit 15 Vol.-% Additiven bis zu 4,6 % geringer als die theoretische Dichte aus (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Verdichtung und Phasenzusammensetzung von FAST/SPS-verdichtetem additivfreien B<sub>6</sub>O sowie B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven.

Additivzusammensetzung			Sintertemperatur/-werkzeug	Dichte und Porosität				Materialzusammensetzung (Nebenphasen nach XRD- und SEM/EDX-Analyse)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), mol. Verhältnis	Gehalt, Vol.-%	absolut, g/cm <sup>3</sup>		%tD	offene Por. Vol.-%	Restporosität, Vol.-%		
<b>Additivfrei</b>								
B <sub>6</sub> O-F*	-	-	1900 °C/d60	2,52	98,8	0,6	≤ 1,5	nanoskalige Mg-Verunreinigungen
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1</b>								
AIY06100	1,00	6,1	1900 °C/d60	2,57	97,6	0,3	~0	AlB <sub>31</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,81 (± 0,01)</b>								
AIY02081	0,81	2,0	1850 °C/d60	2,55	98,7	0,7	~0	AlB <sub>31</sub> ; (Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ); amorphe Phase
AIY04081	0,81	4,0	1850 °C/d60	2,57	98,1	0,5	~0	AlB <sub>31</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase
AIY06081	0,81	6,0	1850 °C/d60	2,59	97,6	0,6	~0	AlB <sub>31</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase
AIY08081	0,81	7,9	1850 °C/d60	2,62	97,3	0,8	~0	AlB <sub>31</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase
AIY15082	0,82	15,0	1725 °C/d60	2,68	95,4	1,2	~0	AlB <sub>31</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase; (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>?</sup>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,68 – 0,63</b>								
AIY02068	0,68	2,0	1850 °C/d60	2,58	99,8	0,5	~0	AlB <sub>31</sub> ; amorphe Phase
AIY03064	0,64	3,1	1850 °C/d60	2,55	97,8	1,7	~0	AlB <sub>31</sub> ; amorphe Phase
AIY04063	0,63	4,1	1850 °C/d60	2,56	97,3	1,0	~0	AlB <sub>31</sub> ; amorphe Phase
AIY06063	0,63	6,1	1850 °C/d60	2,63	98,5	0,6	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; amorphe Phase
AIY08063	0,63	8,0	1850 °C/d60	2,65	97,7	0,6	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; amorphe Phase
AIY15063	0,63	15,0	1725 °C/d60	2,76	97,0	0,8	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; X <sup>a</sup> ; amorphe Phase
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,57 – 0,54</b>								
AIY04057	0,57	4,1	1850 °C/d60	2,62	99,5	0,4	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; amorphe Phase
AIY06055	0,55	6,0	1850 °C/d60	2,64	98,9	0,6	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; amorphe Phase
AIY08054	0,54	7,9	1850 °C/d60	2,66	97,9	0,6	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; (Y,Al)BO <sub>3</sub> ; amorphe Phase
AIY15055	0,55	15,0	1725 °C/d60	2,78	97,2	0,8	~0	AlB <sub>31</sub> ; YB <sub>12</sub> ; Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; X <sup>a</sup> ; amorphe Phase; (YBO <sub>3</sub> ) <sup>?</sup>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,29</b>								
AIY06029	0,29	6,0	1850 °C/d60	2,67	99,3	0,7	~0	YB <sub>12</sub> ; (Y,Al)BO <sub>3</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; amorphe Phase
AIY08029	0,29	8,0	1850 °C/d60	2,70	98,8	0,8	~0	YB <sub>12</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; (Y,Al)BO <sub>3</sub> ; amorphe Phase
AIY15029	0,29	15,0	1725 °C/d60	2,83	97,7	0,9	~0	YB <sub>12</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; (Y,Al)BO <sub>3</sub> ; X <sup>b</sup> ; amorphe Phase; (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>?</sup>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,05</b>								
AIY06005	0,05	6,0	1900 °C/d30	2,70	99,9	0,4	≤ 1	YB <sub>12</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; (Y,Al)BO <sub>3</sub> ; X <sup>b</sup> ; amorphe Phase

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse (»« nicht quantifizierbare Restporosität im Boridkontakt).  
 Deklaration der Phasenzusammensetzung: () - Phase nur in Spuren vorhanden, ()<sup>?</sup> - Bildung unsicher, X<sup>a</sup> - unspezifizierte Y-Al-Mg-B-O-Phase mit XRD Hauptreflexen bei 23,4°; 29,9°; 36,4°; 43,7°; 47,8°; 48,5°; 49,3° 2θ (siehe Abbildung 4.24a, S. 90); X<sup>b</sup> - unspezifizierte Phase mit XRD-Beugungsreflexen bei 21,1°; 43,0° 2θ (siehe Abbildung 4.24b, S. 90)

Die Diskrepanz zwischen gemessener und theoretischer Dichte geht dabei neben einem partiellen Herauspressen verflüssigter Additivphasen im Fall der Verdichtung von Materialien mit 15 Vol.-% Additiven insbesondere auf die vereinfachte Abschätzung der theoretischen Dichte ohne Berücksichtigung der tatsächlichen Materialzusammensetzungen einschließlich der  $B_6O$ -Stöchiometrie zurück. Deutlich wird dies insbesondere an sukzessiv abnehmenden Werten für die ermittelten relativen Dichten mit zunehmenden Additivgehalt aber gleichbleibender molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung. Signifikante Restporosität im Bereich von etwa 1 % weist nach Gefügeuntersuchungen nur das Y-reiche Material mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,05 (AlY06005) auf. Im Gegensatz zur additivfreien Verdichtung führt die Verdichtung mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven zu deutlich reproduzierbareren Dichten. Die mittlere relative Abweichung der resultierenden Dichte für die Sinterung liegt für geringe Additivgehalte von 2 Vol.-% bei maximal 2 %, für höhere Additivgehalte bereits im Bereich der Messunsicherheit der Dichtebestimmung.

Die Sinterkurven von Materialien mit variablen Additivgehalten zwischen 0 und 15 Vol.-% bei konstanter molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 in Abbildung 4.5a zeigen, dass sich bereits für geringe Gehalte (3 – 4 Vol.-%) die notwendige Temperatur für den charakteristischen Anstieg der Sinterrate im Temperaturbereich oberhalb 1330 °C im Vergleich zur additivfreien Zusammensetzung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Darüber hinaus findet bereits nach der Aufgabe der Last eine sukzessiv zunehmende Verdichtung mit steigender Temperatur statt. Damit ist das Einsetzen der Sinterung dem Temperaturbereich zwischen 900 und 1000 °C zuzuordnen, lässt sich jedoch aufgrund der Überlagerung durch die Lastaufgabe in diesem Sinterabschnitt nicht näher aus der Sinterkurve bestimmen. Höhere Additivgehalte erhöhen sukzessive die Sinterrate im Temperaturbereich > 1000 °C. Für die Verdichtung von  $B_6O$  mittels sehr hohen Additivgehalten von 15 Vol.-% treten im Temperaturbereich zwischen 1300 °C bis 1400 °C reproduzierbar geringe Mengen an Schmelzphase aus dem Sinterwerkzeug aus und begründen neben stark gesteigerten Umordnungsprozessen die temporär ansteigende Verdichtungsrate in diesem Abschnitt der Verdichtungskurve. Exemplarische FAST/SPS-Sinterkurven von  $B_6O$ -Materialien mit einem konstanten Additivgehalt von 6 Vol.-% aber variablen molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$  Verhältnissen im Bereich von 0,05 bis 1 sind in Abbildung 4.5b zusammengestellt.

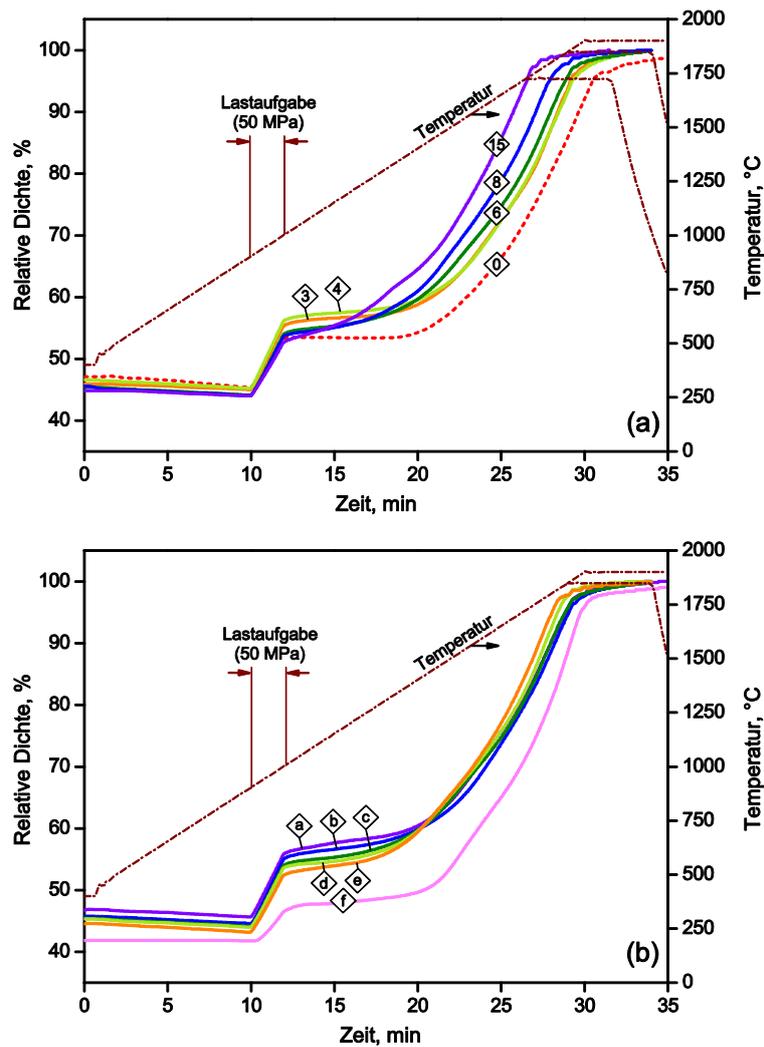


Abbildung 4.5: FAST/SPS-Verdichtungskurven für  $B_6O$ -Materialien mit oxidischen Sinteradditiven: a) Materialien mit variablen Gesamtadditivgehalten von 0, 3, 4, 6, 8 und 15 Vol.-% (entsprechend der numerischen Bezeichnungen) und konstanter molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 sowie b) Materialien mit variabler molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 1 (a); 0,81 (b); 0,63 (c); 0,55 (d); 0,29 (e) und 0,05 (f) bei einem konstantem Gesamtadditivgehalt von 6 Vol.-%. Die Normierung der Sinterkurven auf die relative Dichte am Ende der isothermalen Haltezeit erfolgte auf Grundlage der Werte aus den Gefügeuntersuchungen. (Sinterwerkzeug jeweils d60, Kurve »f« in Abbildung (b) Sinterwerkzeug d30).

Es wird deutlich, dass sich für molare  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzungen zwischen 0,29 und 1 der charakteristische Anstieg der Sinterrate im Temperaturbereich um 1300 bis 1400 °C mit höherem Anteil an  $Y_2O_3$  sukzessive zu niedrigeren Temperaturen verlagert. Während die charakteristische Temperatur für Materialien mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,29 im Bereich von 1300 °C liegt, ist die Sinterkurve bei ausschließlicher  $Al_2O_3$ -Zugabe um etwa 50 K zu höheren Sintertemperaturen verschoben. Darüber hinaus übersteigt die Sintergeschwindigkeit von  $Y_2O_3$ -reichen Materialien generell die von  $Al_2O_3$ -reicheren Zusammensetzungen im anschließenden

oberen Temperaturbereich zwischen 1400 °C und der isothermalen Haltezeit. Der Vergleich der Sinterkurven in Abbildung 4.5b zeigt ferner, dass das Material mit ausschließlicher Verwendung von  $Y_2O_3$ -Sinteradditiven (AIY06005) nicht dem allgemeinen Trend folgt und sich im Sinterverhalten von anderen Materialien durch eine vergleichsweise geringe Sinteraktivität abhebt. Begründet ist dies im Wesentlichen in einem deutlich größeren Ausgangsprodukt, da die Zusammensetzung im Gegensatz zu allen anderen hergestellten Materialien nicht den Prozess der Mischmahlung durchlaufen hat, sondern die Homogenisierung des  $B_6O$ -Pulvers mit den Sinteradditiven zur Vermeidung von zusätzlichen  $Al_2O_3$ -Eintrag manuell mit einem Achat-Mörser durchgeführt wurde.

Nähere Untersuchungen zur Rolle von oxidischen Sinteradditiven auf das Verdichtungsverhalten von  $B_6O$  wurden auf Basis einer DTA/TG-Messung sowie Sinterfahrten ohne isothermale Haltezeiten (Abbruchfahrten) mit anschließender Phasenanalyse durchgeführt. Abbildung 4.6 stellt die Ergebnisse der DTA/TG-Analyse für eine  $B_6O$ -Pulvermischung mit 8 Vol.-% Additiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 (AIY08063) dar.

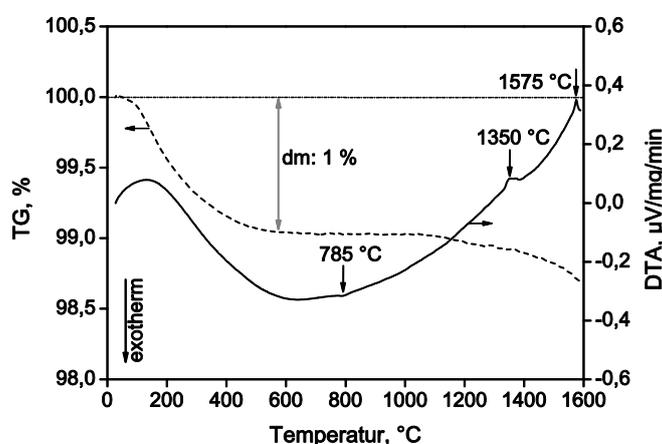


Abbildung 4.6: DTA/TG-Messung bis 1600 °C für  $B_6O$  mit 8 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY08063).

Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Basislinie der DTA-Messung können 3 markante Temperaturbereiche bei der Wärmebehandlung der Pulvermischung bis 1600 °C unterschieden werden: eine schwache Exothermie bei etwa 785 °C, ein vergleichsweise ausgedehnter endothermer Effekt im Temperaturbereich zwischen 1330 und 1380 °C sowie eine weitere jedoch deutlich schärfer abgegrenzte Endothermie bei etwa 1575 °C. Die aus den Sinterabbruchfahrten zwischen 1300 °C bis 2100 °C resultierende Dichte als

Funktion der Temperatur einer ähnlichen Zusammensetzung jedoch mit 6 anstelle von 8 Vol.-% Gesamtadditivgehalt (AIY06063) zeigt Abbildung 4.7 (Sinterwerkzeug d20).

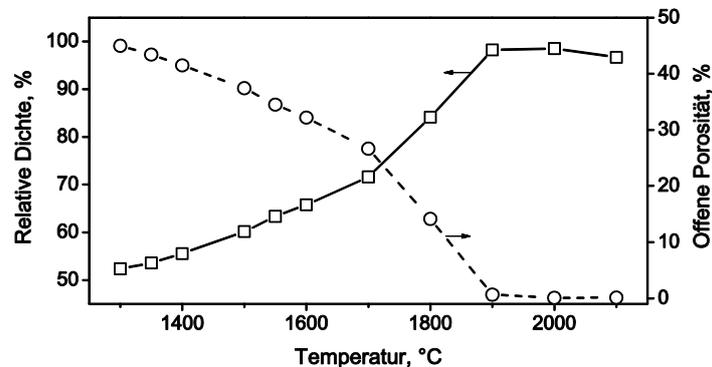


Abbildung 4.7: Relative Dichte und offene Porosität als Funktion der Sintertemperatur für die Verdichtung von  $B_6O$  mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) mittels FAST/SPS (Sinterung ohne isothermale Haltezeit, Heizrate 50 K/min, 50 MPa, Sinterwerkzeug d20).

Die Ergebnisse der XRD-Analyse der Abbruchfahrten in Abbildung 4.8 bzw. Tabelle A3 (S. 202) zeigen, dass sich das Material bei 1300 °C neben  $B_6O$  aus  $Al_2O_3$ ,  $YBO_3$  und kleineren Gehalten einer anhand der ICSD nicht eindeutig zuordenbaren Phase mit Reflexen bei  $36,9^\circ$ ;  $44,9^\circ$ ;  $31,4^\circ$  und  $19,1^\circ 2\theta$  (sortiert nach absteigender Intensität) zusammensetzt. Nicht ausgeschlossen werden kann daneben die zusätzliche Bildung kleinerer Mengen an Al-Borat in Form von  $Al_4B_2O_9$  oder der  $Al_2O_3$ -reicheren Zusammensetzung  $Al_{18}B_4O_{33}$  aufgrund einer geringfügigen Untergrunderhöhung im Bereich der Hauptreflexlagen der Phasen bei etwa  $17^\circ 2\theta$  sowie mögliche Reste an  $Y_2O_3$  dessen Hauptreflexe von denen des Y-borates überlagert werden. Die Abbruchfahrten bei Temperaturen oberhalb des Einsetzens der mittels DTA/TG detektierten ausgedehnten Endothermie ab 1330 °C resultieren in der Bildung von  $Al_5Y_3O_{12}$  im abgekühlten Sintermaterial. Wie die detektierten Intensitäten der Phasen verdeutlichen, nimmt dabei die Menge an gebildeten Y-Al-Granat bis 1500 °C sukzessive auf Kosten von  $Al_2O_3$  und  $YBO_3$  zu. Gleichzeitig deutet eine signifikante Erhöhung des Untergrunds in den XRD-Diffraktogrammen im Bereich zwischen  $30^\circ$  und  $45^\circ 2\theta$  auf die zusätzliche Bildung amorpher Bestandteile hin. Damit entspricht die mittels Abbruchfahrten analysierte Sekundärphasenzusammensetzung insgesamt der Zusammensetzung einer im Temperaturbereich zwischen 1300 – 1400 °C bei der Verdichtung von  $B_6O$  mittels 15 Vol.-% Sinteradditiven (AIY15063) ausgetretenen Schmelze (Sinterwerkzeug d60), welche sich nach XRD- und SEM/EDX-Untersuchungen aus  $Al_5Y_3O_{12}$ ,  $YBO_3$  und einer amorphen  $B_2O_3-Al_2O_3-Y_2O_3-(MgO)$  Phase zusammensetzt. SE-Aufnahmen eines keramographisch präparierten Querschliffs



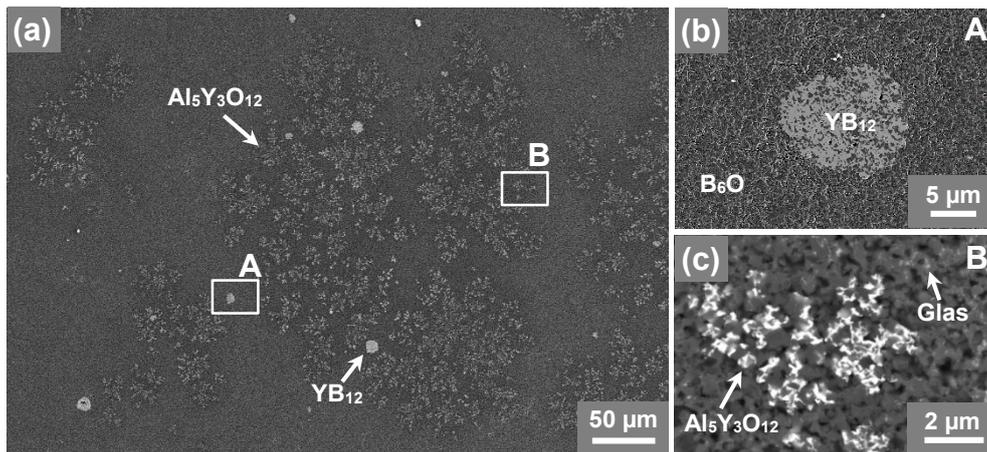


Abbildung 4.9: a, b) SE- und c) BSE-Gefügeaufnahme von bis 1500 °C/d20 ohne isothermale Haltezeit FAST/SPS-verdichtetes B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06063). a) Übersichtsaufnahme mit bis zu 100 µm großen Segregationen von Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> und unregelmäßig verteilten YB<sub>12</sub>. b) Detailaufnahme einer etwa 10 µm großen YB<sub>12</sub>-Ausscheidung mit zahlreichen Einschlüssen von B<sub>6</sub>O. c) Detailaufnahme der Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Segregation mit umgebener, hochporöser B<sub>6</sub>O-Matrix und einer amorphen Phase aus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(MgO).

Die SEM- und XRD-Untersuchungen zeigen, dass der Gesamtanteil an YB<sub>12</sub> bis 1800 °C stetig zunimmt. Für Sintertemperaturen oberhalb von 1550 °C ist Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> weder anhand von XRD-Messungen noch in SEM-Untersuchungen nachweisbar. Stattdessen deutet die röntgendiffraktometrische Auswertung auf die Bildung geringer Gehalte eines nicht-stöchiometrischen, Al-reichen Spinells (Mg<sub>-0,73</sub>Al<sub>-2,30</sub>O<sub>4</sub>) für Abbruchfahrten im Temperaturbereich von 1550 °C bis 1700 °C an. Zumindest für das bis 1700 °C gesinterte Material stützen auch SEM/EDX-Untersuchungen die vereinzelte Kristallisation der Mg-Verunreinigung in Form des Spinells. Im Temperaturintervall zwischen 1800 °C und 1900 °C wird YB<sub>12</sub> sukzessive durch AlB<sub>31</sub> (β-Bor Strukturtyp) ersetzt. Gefügeaufnahmen mittels Inlens-SE-Detektor der Abbruchfahrt bei 1800 °C in Abbildung 4.10 verdeutlichen, dass sich hierbei in einem Anfangsstadium im Bereich des Y-Borid zunächst sowohl an den Korngrenzen der B<sub>6</sub>O-Einschlüsse, als auch im Y-Borid selbst, nanoskalige, borreiche Ausscheidungen bilden. Wie die XRD-Messungen in Abbildung 4.8 bzw. die SEM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 belegen, ist diese Umwandlung bereits bei 1900 °C nahezu vollständig abgeschlossen. Im Gefüge vereinzelt auftretendes YB<sub>12</sub> ist in diesem Sinterstadium vollständig von AlB<sub>31</sub> eingeschlossen. Charakteristisch ist dabei die Bildung von bis zu 2 µm großen Bereichen einer amorphen Phase im Kontaktbereich zwischen dem YB<sub>12</sub>-Kern und einem AlB<sub>31</sub>-Saum, welche sich aus Al, Y, B, O und Mg zusammensetzt (Abbildung 4.11c). Bei vollständiger Umwandlung von YB<sub>12</sub> zu AlB<sub>31</sub> bleiben diese neben geringen Mengen an B<sub>6</sub>O als intrakristalline Einschlüsse in größeren Al-Boriden zu-

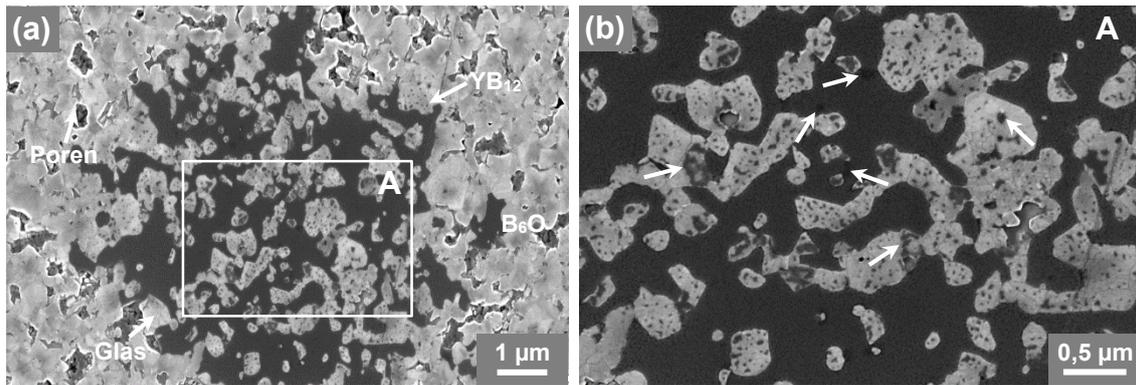


Abbildung 4.10: a) Inlens-SE-Übersichts- und b) Detailaufnahme des markierten Bereichs einer  $\text{YB}_{12}$ -Segregation von bis 1800 °C/d20 ohne isothermale Haltezeit FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  mit 6 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY06063). Pfeile in (b) markieren nanoskalige, borreiche Ausscheidungen in  $\text{YB}_{12}$  sowie den Korngrenzen der  $\text{B}_6\text{O}$ -Einschlüsse als Anfangsstadium der  $\text{AlB}_{31}$ -Bildung.

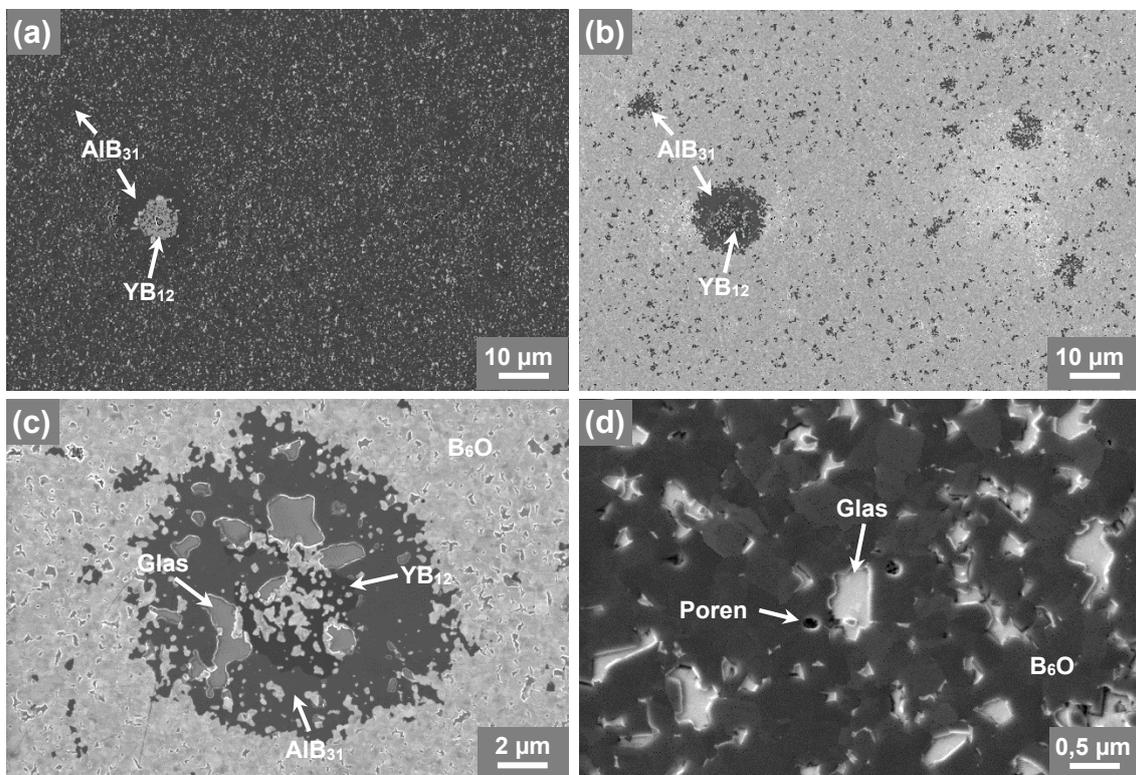


Abbildung 4.11: SEM-Gefügeaufnahmen von bis 1900 °C/d20 ohne isothermale Haltezeit FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  mit 6 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY06063). a) SE- und b) Inlens-SE-Aufnahme von identischer Probenposition mit vereinzelt auftretendem und von  $\text{AlB}_{31}$  eingeschlossenem  $\text{YB}_{12}$ . c) Inlens-SE-Aufnahme eines Boridkomplexes bestehend aus einem  $\text{YB}_{12}$ -Kern mit umgebenen  $\text{AlB}_{31}$  und bis zu 2 µm großen Pools einer amorphen Phase im Kontaktbereich der beiden Boride. d) SE-Aufnahme eines boridfreien Bereichs mit bis zu 400 nm großen  $\text{B}_6\text{O}$ -Körnern und einer homogen in den Kornzwickeln verteilten, amorphen Phase und nur vereinzelt auftretender Restporosität.

rück. Die EDX-Analyse des Al-Borids zeigt eine sauerstofffreie Zusammensetzung aus Bor und etwa 3 At.-% Al mit Verunreinigungen an Mg (ca. 0,2 – 0,3 At.-%) und spiegelt damit hinreichend eine Zusammensetzung von  $\text{AlB}_{31}$  wider, wie sie aus der XRD-

Analyse hervorgeht. Insbesondere die Gefügaufnahmen in Abbildung 4.11b,c verdeutlichen, dass die Genese von  $\text{AlB}_{31}$  nicht auf die Umwandlung bereits vorhandener Y-Boride beschränkt ist, sondern im Gegensatz zur Bildung von Y-Borid auch in Form kleinerer und homogen verteilter  $\text{AlB}_{31}$  Körnern mit  $0,5 - 1 \mu\text{m}$  im restlichen Gefüge stattfindet. Damit steigt der Gesamtanteil an Boriden bei Temperaturen oberhalb von  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  nochmals deutlich an. Ferner belegen die Gefügaufnahmen, dass die untersuchte Zusammensetzung mit 6 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY06063) bei der Sinterung in einem Werkzeug mit 20 mm Innendurchmesser bei  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits ohne einen zusätzlichen isothermalen Sinterabschnitt nahezu vollständig verdichtet und zu diesem Zeitpunkt  $\text{B}_6\text{O}$  mit Boriden und einer homogen in den  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornzwickeln verteilten amorphen Phase koexistiert (Abbildung 4.11d). Vereinzelt auftretende Restporosität ist dabei überwiegend auf den Kontaktbereich zu größeren Boriden beschränkt. Sintertemperaturen oberhalb von  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  führen zunächst zu keiner prinzipiellen Änderung des Phasenbestands, vergrößern jedoch die Boride auf eine maximale Ausdehnung von bis zu  $30 \mu\text{m}$  bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.12). Dabei reduziert sich gleichzeitig die Anzahl vorhandener  $\text{B}_6\text{O}$ -Einschlüsse im Borid.

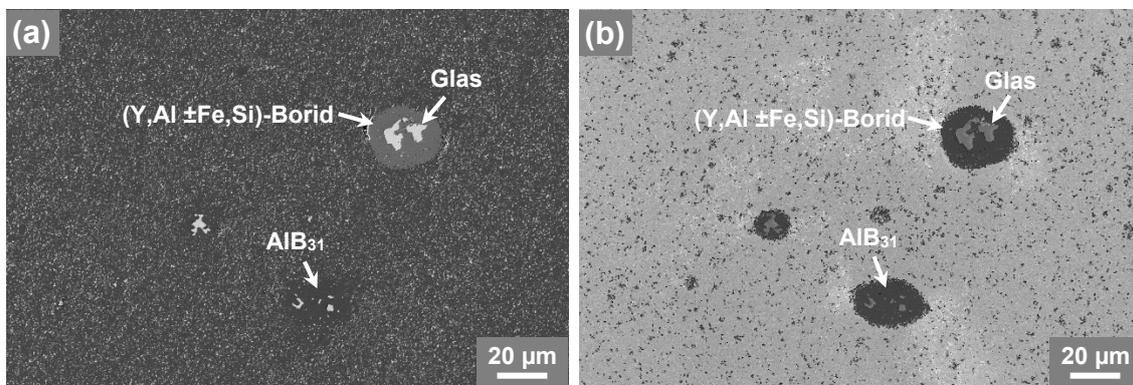


Abbildung 4.12: a) SE- und b) Inlens-SE-Gefügaufnahme von identischer Probenposition von bis  $2000 \text{ }^\circ\text{C}/d20$  ohne isothermale Haltezeit FAST/SPS-verdichtetes  $\text{B}_6\text{O}$  mit 6 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY06063).  $\text{AlB}_{31}$ - und (Y, Al  $\pm$  Fe, Si)-Boride mit Abmessungen von bis zu  $30 \mu\text{m}$  und intrakristallinen Einschlüssen einer amorphen Phase sind hervorgehoben.

Neben einer amorphen Phase und Al-Borid bilden sich im Temperaturbereich  $> 1900 \text{ }^\circ\text{C}$  vereinzelt auch Y-Al-Mischboride, welche signifikante Mengen an Fe- und Si-Verunreinigungen aufnehmen (Y+Al+Fe+Si = 3 – 3,5 At.-%), allerdings ausschließlich über die SEM/EDX-Analyse nachweisbar sind. Abbildung 4.12 zeigt, dass diese kompakte Segregationen bilden und in Bezug auf Größe, Morphologie sowie den charakteristischen

Einschlüssen einer amorphen Phase dem koexistierenden  $\text{AlB}_{31}$  gleichen und damit wahrscheinlich ebenfalls auf der  $\beta$ -Bor-Struktur basieren. Vereinzelt treten Porencluster auf (helle Bereiche in Abbildung 4.12b). Bei einer Temperatur von etwa 2090 °C weist ein sprunghafter Anstieg des Stempelweges in Verbindung mit dem Austreten von Schmelze aus dem Sinterwerkzeug auf eine Teilaufschmelzung des Materials hin. Das Gefüge des bis 2100 °C gesinterten Materials in Abbildung 4.13 ist neben  $\text{B}_6\text{O}$  durch eine bis zu 50  $\mu\text{m}$  große Phase mit einem Gesamtflächenanteil von etwa 20 Vol.-% dominiert, welche sich aus Al, Y, B, O und Mg zusammensetzt und u. a. aufgrund des Fehlens von zugehörigen Reflexen im XRD-Diffraktogramm (Abbildung 4.8, S. 72) als amorph charakterisiert werden kann. Mit Ausnahme von geringen Gehalten an  $\text{B}_4\text{C}$  aus der randnahen Interaktion der Probe mit dem Sinterwerkzeug, treten keine weiteren Nebenphasen auf.

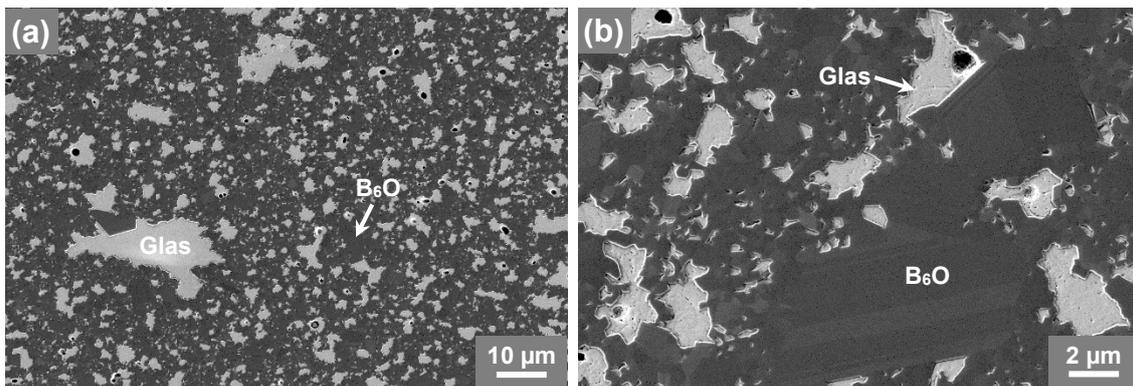


Abbildung 4.13: SE-Aufnahmen von bis zu 2100 °C/d20 ohne isothermale Haltezeit FAST/SPS-verdichtetes  $\text{B}_6\text{O}$  mit 6 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AlY06063). Bis zu 20  $\mu\text{m}$  große Bereiche einer amorphen Phase verteilen sich homogen in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$ . Häufig treten abnormal gewachsene, facettierte und meist verzwilligte  $\text{B}_6\text{O}$ -Körner mit Abmessungen von bis zu 10  $\mu\text{m}$  auf.

$\text{B}_6\text{O}$  selbst ist infolge der hohen Sintertemperaturen durch eine überdurchschnittlich hohe Korngröße charakterisiert. Wie Abbildung 4.13b zeigt, erreichen einzelne Individuen eine Größe von bis zu 10  $\mu\text{m}$ , weisen meist eine facettierte Kornform auf und sind häufig verzwilligt. Die XRD-Analyse der ausgetretenen Schmelze ergibt eine Zusammensetzung aus  $\text{YB}_2\text{C}_2$  neben geringeren Anteilen von  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{YB}_4$  und  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  und ist insgesamt als Produkt der Wechselwirkung der Schmelzphase mit dem Graphitwerkzeug während bzw. nach dem Schmelzaustritt anzusehen, da Kohlenstoff nachweislich keine Komponente des analysierten Gefüges darstellt. Für die Verdichtung mittels einer zusätzlichen isothermalen Haltezeit von 5 min und einem geringfügig größeren Werkzeug mit 30 mm

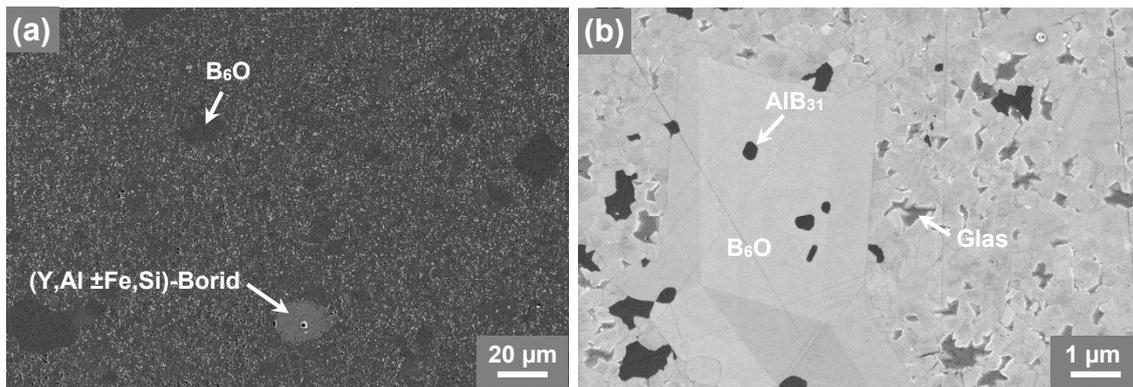


Abbildung 4.14: SEM-Gefügeaufnahmen von FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) gesintert bis  $2000\text{ °C}/d30$  bei einer isothermalen Haltezeit von 5 min. a) SE-Aufnahme mit bis zu  $20\text{ }\mu\text{m}$  großen  $B_6O$ -Kristallen in einer feinkörnigeren Matrix aus  $B_6O$ , amorpher Phase (hell) und Boriden. b) Inlens-SE-Aufnahme mit mikrometergroßen und verzwilligten  $B_6O$ -Individuen mit zahlreichen Einschlüssen von  $AlB_{31}$ .

Innendurchmesser tritt abnormales Kornwachstum von  $B_6O$  bereits ab Sintertemperaturen von  $2000\text{ °C}$  auf. SEM-Aufnahmen eines unter diesen Bedingungen gesinterten Materials mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) in Abbildung 4.14 belegen dabei eine Größe einzelner  $B_6O$ -Individuen von bis zu  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Auffällig sind neben der typisch ausgeprägten Verzwilligung vor allem Einschlüsse von  $AlB_{31}$  mit Abmessungen von bis zu  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ .

Die thermogravimetrische Charakterisierung des aufbereiteten  $B_6O$ -Pulvers mit 8 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven zeigt einen stetigen Masseverlust von etwa 1 % im Temperaturbereich zwischen  $100$  und  $600\text{ °C}$  dem sich eine Phase relativer Massekonstanz zwischen  $600\text{ °C}$  und  $1100\text{ °C}$  anschließt (Abbildung 4.6, S. 70). Oberhalb von  $1100\text{ °C}$  bis zum Ende der DTA/TG-Messung bei  $1600\text{ °C}$  reduziert sich die Masse sukzessive auf 98,75 % der Einwaage. Ähnliche Aussagen zum Zersetzungsverhalten, jedoch unter Berücksichtigung der tatsächlichen Sinterbedingungen (Heizrate, Presslast, Atmosphäre) aber mit eingeschränktem Auflösungsvermögen, können aus der prozessbegleitenden Erfassung des Gaspartialdrucks während der Verdichtung von  $B_6O$ -Werkstoffen unter Vakuum mittels FAST/SPS generiert werden. Abbildung 4.15 stellt exemplarisch den Gaspartialdruck als Funktion der Zeit/Temperatur für die Verdichtung von  $B_6O$ -Pulvern mit 6 Vol.-% oxidischen Additiven im Vergleich zu additivfreien  $B_6O$  dar. Ausgehend von einem Startvakuum von  $0,1\text{ mbar}$  für alle FAST/SPS-verdichteten Materialien, deuten dabei höhere Werte des Partialdrucks (unter gegebener Voraussetzung einer konstanten Leistung der Vakuumanlage) auf die Freisetzung volatiler Zersetzungsprodukte aus dem Probenmate-

rial hin und ermöglichen so qualitative Rückschlüsse auf ablaufende Zersetzungsprozesse, die der Verdichtung entgegenwirken können. Entsprechend der Ergebnisse der thermogravimetrischen Messung zeigt sich, dass für alle Materialien der Gaspartialdruck im Temperaturbereich von 400 – 800 °C zunächst deutlich ansteigt. Die im Vergleich zur thermogravimetrischen Messung (Abbildung 4.6, S. 70) höhere Temperatur ist dabei sowohl der relativ hohen Heizrate als auch einer deutlich größeren Probenmenge bei der Verdichtung mittels FAST/SPS zuzuordnen, welche die ablaufenden Reaktionen zu höheren Temperaturen verzögert.

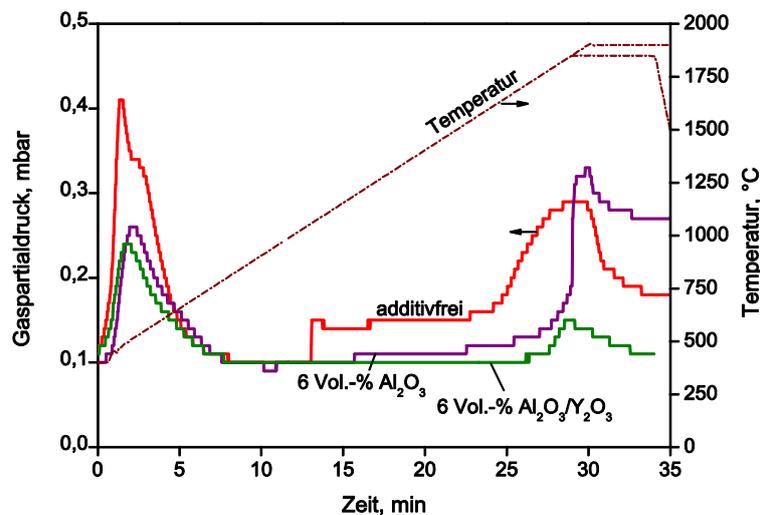


Abbildung 4.15: Gaspartialdruck als Funktion der Zeit/Temperatur bei der Verdichtung von additivfreiem  $B_6O$  ( $B_6O-F^*$ ) und  $B_6O$  mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3$  Additiven (Al06100) bis 1900 °C sowie für  $B_6O$  mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (Al06063) bis 1850 °C mittels FAST/SPS unter Vakuum (Startvakuum = 0,1 mbar, Sinterwerkzeug d60).

Für die Sinterung von additivfreiem  $B_6O$  erhöht sich ab einer Sintertemperatur von etwa 1050 °C der Gaspartialdruck sprunghaft und stabilisiert sich zunächst auf diesem erhöhten Niveau bis zu einer Sintertemperatur von etwa 1600 °C. Oberhalb dieser Temperatur deutet ein sich bis etwa 1800 °C sukzessive erhöhender Gaspartialdruck auf eine zunehmende Freisetzung weiterer gasförmiger Zersetzungsprodukte hin. Ab einer Sintertemperatur von etwa 1800 °C stabilisiert sich der Gaspartialdruck, verringert sich jedoch erst wieder mit Erreichen der isothermalen Haltezeit bei 1900 °C. Für Zusammensetzungen mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven entfällt der sprunghafte Anstieg des Gaspartialdrucks bei etwa 1000 °C. Unter Berücksichtigung der im Vergleich zur Gaspartialdruckerfassung wesentlich empfindlicheren thermogravimetrischen Messung in Abbildung 4.6 (S. 70) wird jedoch deutlich, dass dennoch geringe Mengen an

Zersetzungsprodukten ( $< 0,1$  Ma.-%) auch für diese Zusammensetzungen freigesetzt werden. Dabei weist der Vergleich der Messkurven des Partialdrucks für Materialien mit unterschiedlich zusammengesetzten Additiven (Abbildung 4.15) auf eine erhöhte thermische Stabilisierung von Zusammensetzungen mit zusätzlicher  $Y_2O_3$ -Komponente hin. So tritt für die Zugabe von 6 Vol.-%  $Al_2O_3$  (AIY06100) bereits ab etwa  $1200\text{ °C}$  ein messbarer Anstieg des Partialdrucks auf, während für die Zusammensetzung mit 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) praktisch keine registrierbaren Mengen an Zersetzungsprodukten bis  $1750\text{ °C}$  freigesetzt werden. Deutlich wird die höhere Stabilisierung insbesondere auch im oberen Temperaturbereich. So bricht bei  $1850\text{ °C}$  das Vakuum für das Material mit ausschließlicher Zugabe von  $Al_2O_3$ -Additiven sprunghaft auf das Niveau von additivfreiem  $B_6O$  ein. Dagegen bleibt die Intensität der Zersetzung für die Verdichtung von  $B_6O$  mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven auch im oberen Temperaturbereich deutlich hinter den Werten für additivfreies  $B_6O$  bzw. Materialien mit ausschließlicher  $Al_2O_3$ -Zugabe zurück. Dennoch zeigen andere Sinterfahrten auch für diese Zusammensetzungen bei Temperaturen oberhalb von  $1900\text{ °C}$  ein Anstieg des Gaspartialdrucks.

Charakteristisch für alle FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$ -Materialien ist ein geringer Anteil an gemessener offener Porosität, für die unabhängig von der Zusammensetzung typische Werte im Bereich von  $0,5 - 0,8$  Vol.-% bestimmt worden sind (Tabelle 4.4, S. 67). Gefügeuntersuchungen belegen, dass diese nicht auf eine unvollständige Verdichtung des Materials, sondern auf die Wechselwirkung des Graphit-Sinterwerkzeugs mit dem Probenmaterial zurückgeht. Abbildung 4.16 zeigt Auflichtaufnahmen vom Randbereich eines bis  $1900\text{ °C}$  additivfrei verdichteten  $B_6O$ -Pulvers.

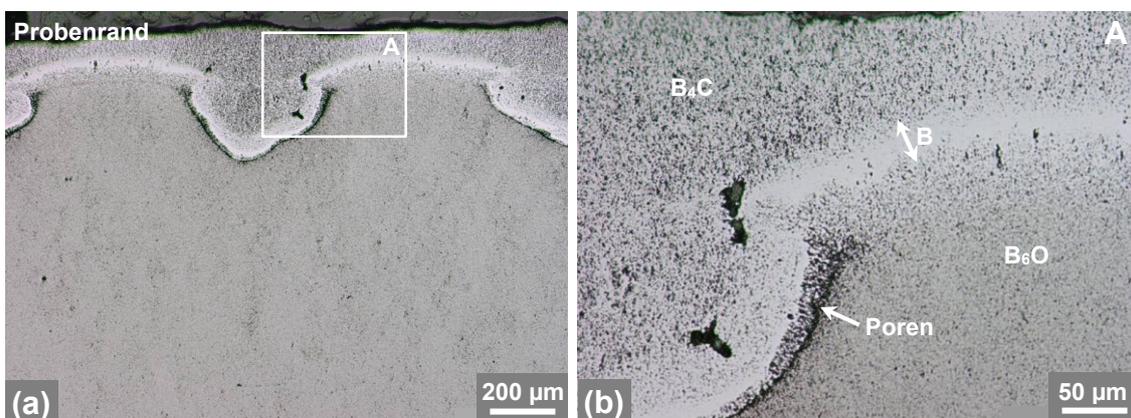


Abbildung 4.16: Auflichtmikroskopische a) Übersichts- und b) Detailaufnahme des markierten Bereichs des randnahen Gefüges von additivfrei mittels FAST/SPS bei  $1900\text{ °C}/d60$  verdichtetem  $B_6O$  ( $B_6O$ -F\*).

Insbesondere im Kontakt des Probenmaterials mit der nicht-hBN-beschichteten Seitenwand, teilweise jedoch auch im hBN-beschichteten Kontakt zum Graphitwerkzeug bildet sich eine bis zu mehrere 100  $\mu\text{m}$  breite, poröse Reaktionszone aus. SEM/EDX-Untersuchungen zeigen eine Zusammensetzung des äußeren Randbereichs aus  $\text{B}_4\text{C}$ , welcher sich zum Probeninneren mit abnehmender Kohlenstoffaktivität durch eine schmalere Schicht aus Bor vom unveränderten  $\text{B}_6\text{O}$ -Probenmaterial abgrenzt. Mitunter führte die in Abbildung 4.16 deutlich zu erkennende hohe Konzentration von Poren an der Reaktionsfront zum kompletten Ablösen der Reaktionszone beim Ausformen des Sinterkörpers aus dem Sinterwerkzeug. Vor allem für die Verdichtung additivfreier Materialien, welche hohe Sintertemperaturen erfordern, kann aus der intensiven Reaktion von  $\text{B}_6\text{O}$  mit der Graphitmatrize des Sinterwerkzeugs darüber hinaus am nicht-hBN-beschichteten Materialkontakt eine unlösliche Verbindung hervorgehen, die zur Zerstörung des Sinterwerkzeugs führen kann.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts ausgewählter Zusammensetzungen im Vergleich zum  $\text{B}_6\text{O}$ -Ausgangsmaterial in Tabelle 4.5 verdeutlichen, dass sich die Wechselwirkung des Probenmaterials mit dem Kohlenstoff des Sinterwerkzeugs im Zuge der Verdichtung mittels FAST/SPS nicht ausschließlich auf den Probenrand beschränkt. So erhöht sich auch die Kohlenstoffkonzentration im Probenzentrum für die Verdichtung von additivfreiem Material ( $\text{B}_6\text{O-F}^*$ ) bis 1900  $^\circ\text{C}$  von etwa 0,24 Ma.-% für das Ausgangsprodukt auf 1,05 Ma.-% nach der Sinterung. Für  $\text{B}_6\text{O}$ , welches mit 4 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY04063) (und anstelle von 1900  $^\circ\text{C}$  nur bis 1850  $^\circ\text{C}$ ) verdichtet wurde, kann der Kohlenstoffgehalt als annähernd konstant erachtet werden.

Tabelle 4.5: Kohlenstoffgehalt von FAST/SPS-verdichtetem, additivfreiem  $\text{B}_6\text{O}$  ( $\text{B}_6\text{O-F}^*$ ) und  $\text{B}_6\text{O}$  mit 4 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (AIY04063) im Vergleich zum  $\text{B}_6\text{O}$ -Synthesematerial ( $\text{B}_6\text{O-H}$ ).

	FAST/SPS Sinterbedingungen	Kohlenstoffgehalt, Ma.-%
$\text{B}_6\text{O}$ -Synthesematerial ( $\text{B}_6\text{O-H}$ )	-	0,24 $\pm$ 0,01
Additivfrei ( $\text{B}_6\text{O-F}^*$ )	1900 $^\circ\text{C}/\text{d}60$	1,05 $\pm$ 0,01
$\text{B}_6\text{O}$ mit 4 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (AIY04063)	1850 $^\circ\text{C}/\text{d}60$	0,28 $\pm$ 0,01

#### 4.2.1.2 Einfluss anderer Sinterparameter

##### *Sinterwerkzeug*

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass unabhängig von der Materialzusammensetzung die Verwendung unterschiedlicher Sinterwerkzeuge mit Innendurchmessern

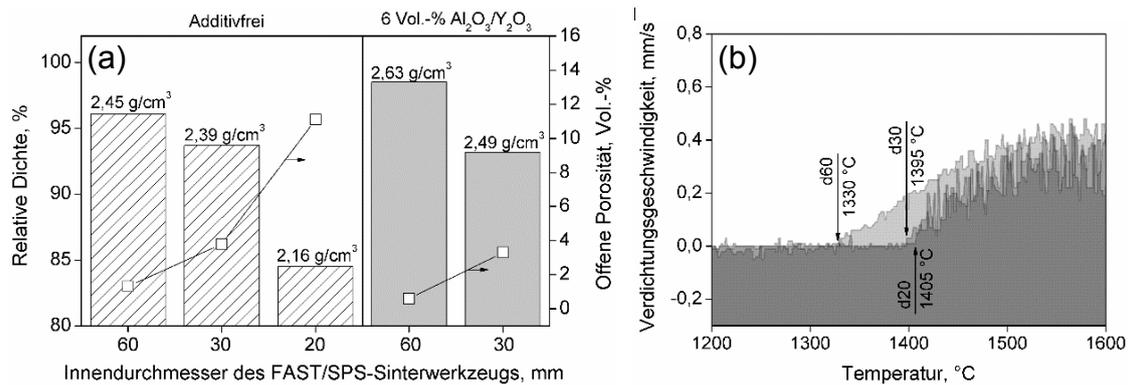


Abbildung 4.17: a) Dichte und offene Porosität für jeweils unter identischen Sinterbedingungen (1850 °C, 50 K/min; 5 min HZ, 50 MPa) aber unterschiedlichen Sinterwerkzeugen (d60, d30 oder d20) FAST/SPS-verdichtetes additivfreies B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*) sowie B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06063). b) Verdichtungsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur (Ausschnitt) für die Verdichtung von additivfreiem B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*) mittels unterschiedlicher Sinterwerkzeuge (d60, d30 oder d20). Markiert ist das Einsetzen der Sinterung.

von 20 – 60 mm bei der Verdichtung mittels FAST/SPS das Sinterverhalten selbst beeinflusst und damit ein einfaches Up- bzw. Downscaling der hergestellten Werkstoffgeometrie ohne eine Anpassung der Sinterparameter nicht ohne Weiteres möglich ist. Wie Abbildung 4.17a anhand der erreichten Materialverdichtung belegt, reduziert sich die Dichte bei gleichen Sinterparametern für ein Werkzeug mit 30 mm Innendurchmesser im Vergleich zu einem 60 mm Werkzeug um etwa 3 % für additivfrei gesintertes B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*) und um etwa 7 % für eine Pulvermischung mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06063). Die Sinterung in einem Werkzeug mit 20 mm Innendurchmesser führt zu einer um nochmals 10 % verringerten Dichte für additivfreie B<sub>6</sub>O-Werkstoffe. Die exemplarische Auswertung der Sintergeschwindigkeiten für additivfreie Zusammensetzungen in Abbildung 4.17b verdeutlicht, dass sich bereits das Einsetzen der Sinterung mit abnehmender Werkzeuggröße deutlich zu höheren Temperaturen verschiebt. Während die Temperaturdiskrepanz zwischen den verwendeten Sinterwerkzeugen mit 20 mm und 30 mm Innendurchmesser mit etwa 10 K relativ gering ausfällt und sich damit kaum vom Fehler der Temperaturmessung abhebt, setzt die Sinterung von B<sub>6</sub>O für das großvolumige Sinterwerkzeug mit 60 mm Innendurchmesser bereits bei einer etwa 70 K niedrigeren Temperatur ein. Nahezu identische Temperaturdifferenzen zwischen einem 60 mm Werkzeug und einem Sinterwerkzeug mit 20 mm treten auch für die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mit zusätzlichen Sinteradditiven auf.

In Ergänzung zu den Verdichtungskurven weisen auch FEM-Simulationen zur Temperaturverteilung in verschiedenen Sinterwerkzeugen auf Basis der ermittelten thermischen

und elektrischen Eigenschaften von additivfreien  $B_6O$ -Werkstoffen auf unterschiedliche effektive Temperaturen in den Probenmaterialien in Abhängigkeit von der Sinterwerkzeuggröße hin. Abbildung 4.18 stellt die simulierte Temperaturverteilung für Werkzeuge mit 20, 30, 60 und 70 mm Innendurchmesser während der isothermalen Haltezeit bei einer über das Regelpyrometer (Pyrometer A, siehe auch Abbildung 3.2, S. 45) festgelegten Temperatur von 1850 °C dar. Die zugehörigen Temperaturen im Probenzentrum, am Probenrand im Kontakt zum Sinterwerkzeug sowie am Messpunkt für das Kontrollpyrometer an der Werkzeugaußenseite (Pyrometer B) listet Tabelle 4.6 auf.

Es wird deutlich, dass sich mit zunehmender Werkzeuggröße die Differenz zwischen Regeltemperatur (1850 °C, Pyrometer A) und tatsächlicher Temperatur im Zentrum der Probe sukzessive von +8 K für das Werkzeug mit 20 mm Innendurchmesser auf +40 K bzw. +58 K für das Werkzeug mit 60 bzw. 70 mm Innendurchmesser erhöht. Während die Temperaturverteilung in kleineren Sinterwerkzeugen mit 20 – 30 mm Innendurchmesser insgesamt als vergleichsweise homogen erachtet werden kann, bildet sich dabei für größere Werkzeugdurchmesser infolge des nicht-leitenden Probenmaterials zusätzlich ein radialer Temperaturgradient zwischen Probenzentrum und Probenrand aus. Dabei beträgt die simulierte Temperatur am Probenrand im Vergleich zur Temperatur im Probenzentrum +60 K für die in dieser Arbeit verwendeten Werkzeuge mit 60 mm Innendurchmesser und +117 K für ein nochmals größeres Werkzeug mit 70 mm Innendurchmesser, welches für die Herstellung des Referenzmaterials mit abnormalem Kornwachstum (Probe »1153«, siehe Tabelle 3.2, Seite 36) genutzt wurde. Der Vergleich der tatsächlich durch das Pyrometer B erfassten Temperaturen an der Werkzeugaußenseite mit den simulierten Werten dieser Messposition in Tabelle 4.6 zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung des FE-Modells mit den experimentellen Beobachtungen.

Für die Ergebnisse der Verdichtung sowie Phasen- und Gefügeausbildung bedeutet dies generell, dass zwar die Ergebnisse der Abbruchfahrten in einem kleineren Sinterwerkzeug mit 20 mm Innendurchmesser als auch Versuche zum Kornwachstum in einem 30 mm Werkzeug einen repräsentativen Eindruck der Gefügeentwicklung in  $B_6O$ -Materialien in Abhängigkeit von der Sintertemperatur vermitteln, jedoch für die meist verwendete Sinterwerkzeuggeometrie mit 60 mm Innendurchmesser die gefügeanalytisch ermittelte Dichte als auch die Phasenzusammensetzung des analysierten Probenbereichs nahe des Werkzeugkontakts (siehe Abbildung 3.3, S. 51) den Gefügestand bei einer bis zu 100 K höheren Temperatur als der Regeltemperatur darstellen. Der aus der FEM-Simula-

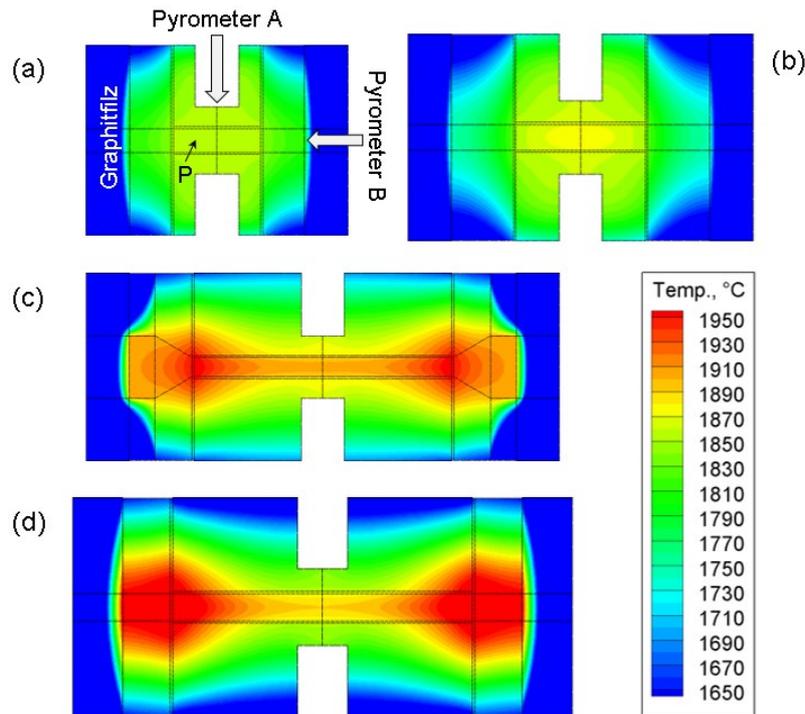


Abbildung 4.18: FEM-Simulation der Temperaturverteilung bei der FAST/SPS-Verdichtung von  $B_6O$  während der isothermalen Haltezeit bei einer über das Regelpyrometer (Pyrometer A) festgelegten Temperatur von  $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$  und unterschiedlichen Sinterwerkzeugen mit a) 20, b) 30, c) 60 und d) 70 mm Innendurchmesser. »P« kennzeichnet den Probenbereich.

Tabelle 4.6: Mittels FEM simulierte Temperaturen für unterschiedliche Sinterwerkzeuge bei einer über das Pyrometer A festgelegten Regeltemperatur von  $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$  für die FAST/SPS-Verdichtung von  $B_6O$ . Zusätzlich angegeben ist die Spanne der experimentell ermittelten Temperatur an der Werkzeugaußenseite (Pyrometer B).

	d20	d30	d60	d70
<b>Simulierte Temperatur nach FEM-Berechnung</b>				
Probenzentrum, $^{\circ}\text{C}$	1858	1868	1890	1908
Probenrand, $^{\circ}\text{C}$	1850	1842	1950	2025
Pyrometer B, $^{\circ}\text{C}$	1809	1742	1894	1981
$\Delta T_{\text{Rand-Zentrum}}$ , $\text{K}$	-8	-16	+60	+117
mittlere Proben temperatur, $^{\circ}\text{C}$	1854	1855	1919	1966
<b>Gemessene Temperatur</b>				
Pyrometer B min, $^{\circ}\text{C}$	1780	1740	1760	-
Pyrometer B max, $^{\circ}\text{C}$	1810	1770	1890	-

tion abgeleiteten Temperaturgradient zwischen Probenzentrum und -rand kann zusätzlich zur Ausbildung eines Dichte- bzw. Phasengradienten führen. So ist z. B. die Bildung von Y-Al-Mischboriden auf Basis der  $\alpha$ -Bor Struktur mit signifikanten Mengen an Fe- und Si-Verunreinigungen in den Sinterabbruchfahrten (Sinterwerkzeug d20) auf Temperaturen  $> 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  beschränkt, findet jedoch für Werkzeuge mit 60 mm Innendurchmesser

meist bereits bei Sintertemperaturen von 1850 °C in den analysierten äußeren Probenbereichen statt. Dementsprechend erklärt sich auch das abnormale Wachstum von B<sub>6</sub>O im Referenzmaterial »1153« (siehe Tabelle 3.2, Seite 36), welches zwar nur bei 1850 °C gesintert wurde, jedoch im Randbereich infolge des großen Werkzeugdurchmessers von 70 mm entsprechend dem FE-Model Temperaturen deutlich oberhalb der hierfür erforderlichen Mindesttemperatur von 2000 °C erreicht. Die gegenüber der Regeltemperatur geringe Temperaturabweichung für Sinterwerkzeuge mit kleinem Innendurchmesser wird schlussendlich auch durch die gute Übereinstimmung des resultierenden Phasenbestands der Sinterabbruchfahrten mit dem der DTA/TG-Analyse bis 1600 °C (B<sub>6</sub>O, YB<sub>12</sub>, amorphe Phase mit Teilkristallisation) angezeigt.

### *Heizrate und Haltezeit*

Neben einer Variation der Sintertemperatur und des Sinterwerkzeugs sind systematische Untersuchungen zum Einfluss der Heizrate, der Presslast und untergeordnet auch zur isothermalen Haltezeit auf das Verdichtungsverhalten von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mittels FAST/SPS durchgeführt worden. Hierfür wurden ausschließlich kleinere Sinterwerkzeuge mit 30 oder 40 mm Innendurchmesser eingesetzt, was entsprechend den Beobachtungen zum Einfluss der Werkzeuggröße (bei gleichen anderen Sinterparametern) generell in geringeren Dichten im Vergleich zu den in Tabelle 4.4 auf S. 67 aufgeführten Werten resultiert. Abbildung 4.19 stellt die relative Dichte und offene Porosität für die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mit 0 (B6O-H), 3 (AIY0363) und 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY0663) bei 1900 °C (additivfrei) bzw. 1850 °C (mit Sinteradditiven) als Funktion der Heizrate dar. Es wird deutlich, dass die Erhöhung der Heizrate von 50 K/min auf 150 – 200 K/min die erreichte Verdichtung und damit die Sinteraktivität für Materialien mit oxidischen Sinteradditiven sukzessive steigert. Mit weiterer Erhöhung auf 300 K/min stagniert die resultierende Dichte, übersteigt jedoch dennoch das Niveau der Verdichtung bei 50 bzw. 100 K/min. Damit verdichtet die Zusammensetzung mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AIY06063) bei 150 bzw. 200 K/min trotz eines vergleichsweise kleinen Sinterwerkzeugs (d<sub>30</sub>) bei 1850 °C vollständig. Dagegen führt die Sinterung der Zusammensetzung mit geringeren Additivgehalten von 3 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AIY0363) generell zu geringeren relativen Dichten und verdichtet auch bei höheren Heizraten nicht vollständig. Damit weisen die Untersuchungen darauf hin, dass sich der Einfluss der Heizrate auf das

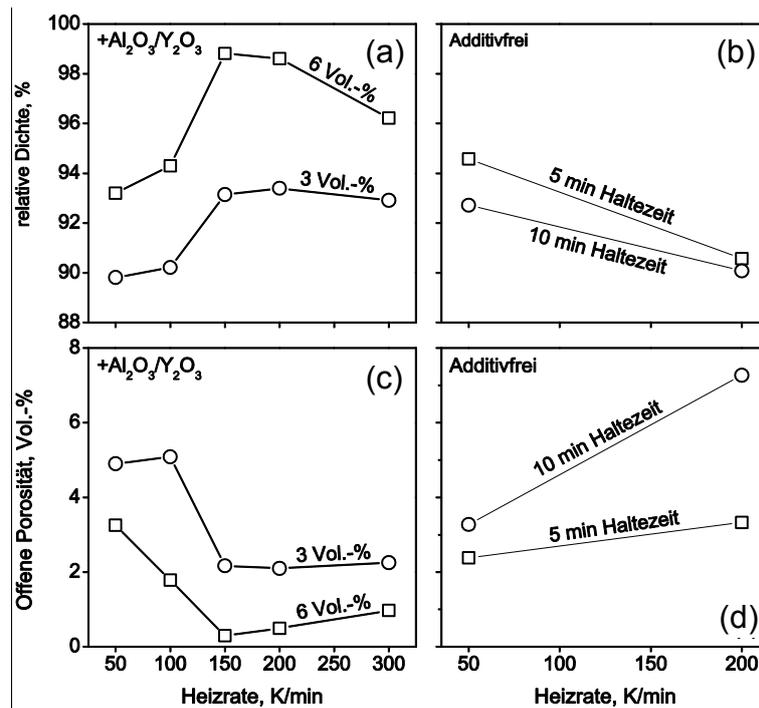


Abbildung 4.19: a, b) Relative Dichte und c, d) offene Porosität als Funktion der Heizrate für a, c) B<sub>6</sub>O mit 3 sowie 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY03063; AIY06063; jeweils 5 min HZ bei 1850 °C/d30) und b, d) additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O bei 5 und 10 min isothermaler Haltezeit (B<sub>6</sub>O-H\*; jeweils 1900 °C/d40).

Verdichtungsverhalten mit abnehmendem Additivgehalt verringert. So zeigt das additivfreie Material sogar eine signifikante Abnahme der Verdichtung mit Erhöhung der Heizrate von 50 auf 200 K/min (Abbildung 4.19).

Aus der exemplarischen Darstellung der Sinterkurven als Funktion der Temperatur bis zum Beginn der isothermalen Haltezeit bei 1850 °C bzw. 1900 °C in Abbildung 4.20 wird deutlich, dass eine Erhöhung der Heizrate das Einsetzen der charakteristischen Verdichtung von B<sub>6</sub>O sukzessive zu höheren Temperaturen verschiebt. Insbesondere aus den Sinterkurven für additivfreie Materialien lässt sich dabei eine kinetisch bedingte Verschiebung um 170 K auf etwa 1540 °C bei der Erhöhung der Heizrate von 50 auf 200 K/min feststellen. Für die dargestellten Sinterkurven mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven ist die Verschiebung infolge einer weniger definierten Starttemperatur für die Sinterung weniger deutlich, fällt jedoch insgesamt geringer aus. Aus der Verzögerung der Sinterstadien resultieren mit steigender Heizrate zunächst zunehmend geringere Dichten zu Beginn der isothermalen Haltezeit. Dabei reduziert sich die relative Dichte für B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY06063) von 84 %tD bei 50 K/min auf 81 %tD bei 100 – 200 K/min bzw. 75 %tD bei 300 K/min und für die additivfreie Zusammensetzung von 86 %tD bei 50 K/min auf 75 %tD bei 200 K/min. In der anschließenden isothermalen

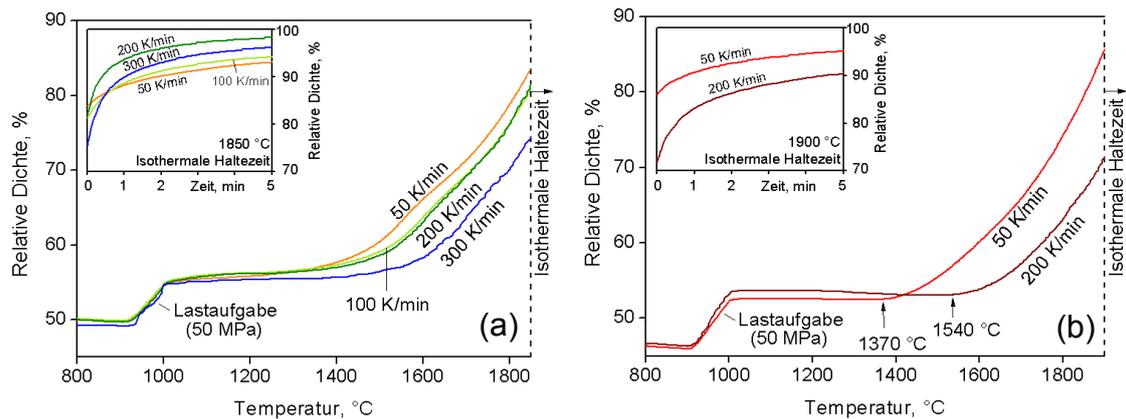


Abbildung 4.20: FAST/SPS-Verdichtungskurven zwischen 800 °C und der isothermalen Haltezeit für verschiedene Heizraten von 50 bis 300 K/min für a) B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06063; jeweils 5 min HZ bei 1850 °C/d30) und b) additivfreies B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-H\*; jeweils 5 min HZ bei 1900 °C/d40).

Haltezeit übersteigen die Sinterraten der mit höherer Heizrate verdichteten Zusammensetzungen jedoch insbesondere in der ersten Minute generell die der langsamer verdichteten Werkstoffe und begründen so die sukzessiv höhere Gesamtverdichtung mit steigender Heizrate. Ursachen hierfür sind einerseits die mit steigender Heizrate zunehmende Tendenz des Überschwingens der Temperatur beim Wechsel in den isothermalen Sinterabschnitt (50 – 100 K/min: 5 K; 200 K/min: 10 K; 300 K/min: 15 – 20 K), andererseits eine generell höhere Sintertriebkraft infolge einer geringeren Dichte. Darüber hinaus wird die Verdichtung von B<sub>6</sub>O maßgeblich durch Zersetzungsprozesse kontrolliert, welche sowohl durch eine höhere offene Porosität als auch höhere Sintertemperaturen und längere Sinterzeiten begünstigt ist. Daher überwiegt bei moderater Erhöhung der Heizrate die Abnahme der Verweilzeit bei höheren Temperaturen und führt zu einer Reduktion der Zersetzung und einer damit einhergehenden verbesserten Verdichtung. Für noch höhere Heizraten überwiegt dagegen der Einfluss einer hohen offenen Porosität im isothermalen Sinterabschnitt.

### Pressdruck

Die Ergebnisse der anhand der resultierenden Dichte und offenen Porosität exemplarisch untersuchten Rolle des Pressdrucks auf die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mittels FAST/SPS in Abbildung 4.21 zeigen, dass eine Erhöhung der Last von 50 MPa auf 70 MPa zu keiner signifikanten Änderung der Dichte für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O führt, jedoch für B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06081) eine Reduktion der Sintertemperatur

um 50 K bei gleichbleibender Dichte ermöglicht. Geringere Lasten von 30 MPa resultieren ohne die Kompensation durch eine höhere Sintertemperatur/Heizraten in stark verminderten Dichten.

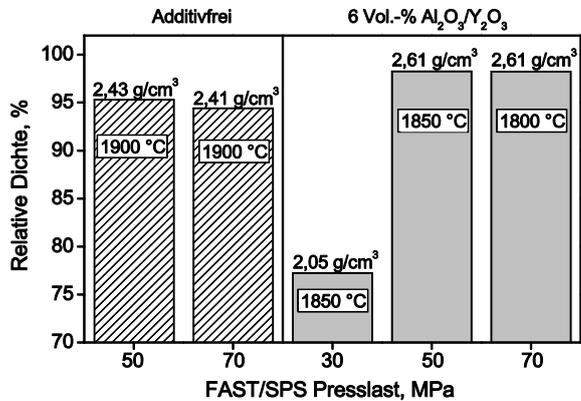


Abbildung 4.21: Relative Dichte für mittels FAST/SPS additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-H\*, Sinterwerkzeug d40) sowie B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY06082, Sinterwerkzeug d30) unter Einsatz eines variablen Pressdrucks von 30, 50 oder 70 MPa.

#### 4.2.1.3 Mikrostruktur

SEM-Aufnahmen von unter Standardbedingungen bei 1900 °C/d60 mittels FAST/SPS additivfrei verdichtetem B<sub>6</sub>O in Abbildung 4.22 zeigen eine Restporosität im Bereich von 1 – 1,5 Vol.-% mit Poren von durchschnittlich 100 – 200 nm, selten 500 nm, die sich homogen im Gefüge verteilen. Die B<sub>6</sub>O-Kornstruktur kann insbesondere anhand von Inlens-SE-Aufnahmen (Abbildung 4.22b) oder auf Basis von plasmageätzten Querschliffen (Abbildung 4.22c) visualisiert werden und stellt sich als überwiegend unregelmäßig geformte Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von 200 – 400 nm dar. Vereinzelt auftretende größere Körner mit einer Ausdehnung von bis zu 1 µm sind meist facettiert und durch eine rhomboedrische Morphologie mit häufiger Verzwilligung charakterisiert. Die rasterelektronenmikroskopische Abbildung des Gefüges mittels höherer Beschleunigungsspannungen und des BSE-Detektors (Abbildung 4.22d) zeigt ferner homogen verteilte nanoskalige Partikel, bei denen es sich nach EDX-Messungen um Mg-Verunreinigungen handelt.

Die Verdichtung von B<sub>6</sub>O mittels flüssigphasenbildender Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additive resultiert in Materialien, welche sich entsprechend der Untersuchungen zur Phasenbildung neben B<sub>6</sub>O zusätzlich aus amorphen und kristallinen Sekundärphasen zusammensetzen. Dabei zeigt sich, dass die Art und Mengenverhältnisse der Sekundärphasen sowohl durch die

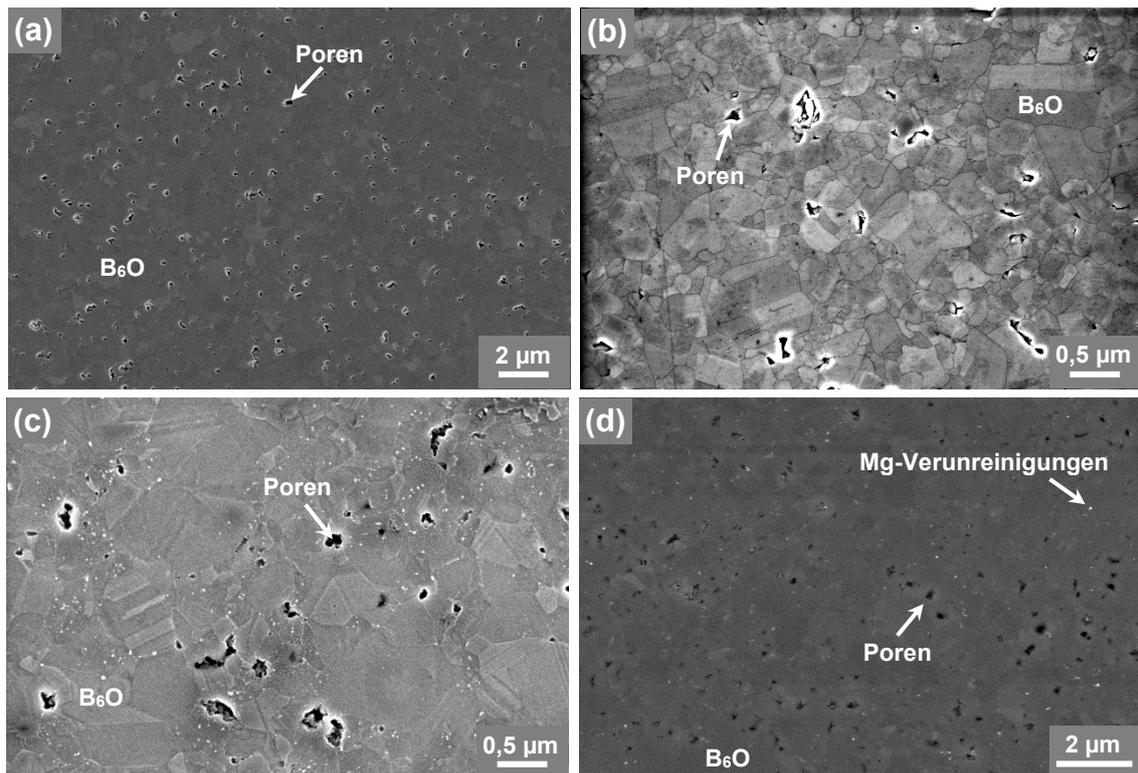


Abbildung 4.22: Gefügeaufnahmen von additivfrei mittels FAST/SPS verdichtetem B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*; 1900 °C/d60). a) SE-Aufnahme mit homogen verteilter Restporosität in einer Matrix aus B<sub>6</sub>O. b) Inlens-SE-Aufnahme eines standardpräparierten und c) Inlens-SE-Aufnahme des plasmageätzten Querschliffs mit deutlicher Darstellung der B<sub>6</sub>O-Kornstruktur. d) BSE-Aufnahme mit homogen verteilten, nanoskaligen Verunreinigungen durch eine Mg-haltige Phase.

eingesetzte Gesamtadditivmenge als auch die molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung bestimmt sind. Eine Übersicht zur Phasenzusammensetzung der unter Standardbedingungen gesinterten Materialien, wie sie auch die Grundlage für die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften im Abschnitt 4.5 bilden, fasst Tabelle 4.4 auf Seite 67 zusammen.

Abbildung 4.23 stellt ein typisches Gefüge für FAST/SPS-verdichtetes B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven am Beispiel einer Zusammensetzung mit 3 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven und einem molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$  Verhältnis von 0,63 (AlY06063) dar. Die SE-Aufnahme in Abbildung 4.23a zeigt eine homogen verteilte Phase (hell) in einer Matrix aus B<sub>6</sub>O (dunkel) mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 200 – 300 nm, welche sich nach EDX-Analysen aus Al, Y, B, und O sowie geringeren Gehalten an Mg zusammensetzt. Unter Berücksichtigung des relativ hohen Anteils der Phase und des gleichzeitigen Fehlens korrespondierender Reflexe im Röntgenbeugungsdiffraktogramm des Werkstoffs (Abbildung 4.24a), dem teilweisem Herauslösen der Phase bei der chemisch unterstützten Präparation von keramographischen Querschliffen sowie Ergebnissen

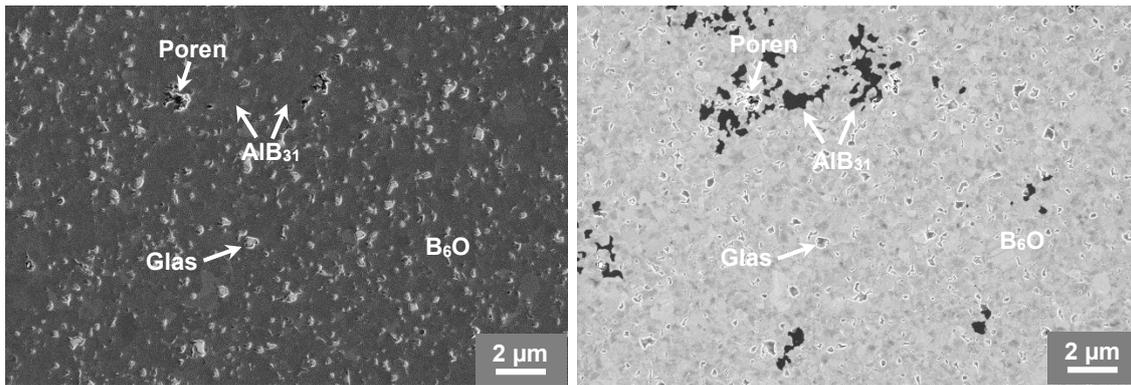


Abbildung 4.23: a) SE- und b) Inlens-SE-Aufnahme von identischer Probenposition von FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit 3 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 (AlY03063; 1850 °C/d60).

früherer TEM-Untersuchungen im System  $B_6O-Al_2O_3-(Y_2O_3)$  [Her09b, Kle08, Sha06] kann diese Phase einem  $B_2O_3-Al_2O_3-Y_2O_3-(MgO)$ -Glas zugeordnet werden. Die Inlens-SE-Aufnahme von identischer Probenposition in Abbildung 4.23b zeigt darüber hinaus die Bildung locker gepackter Boridcluster mit Abmessungen von bis zu 5  $\mu m$ , welche sich nach semiquantitativen EDX-Messungen neben Bor aus etwa 3 At.-% Al und Mg zusammensetzen. Im Gegensatz zur additivfreien Verdichtung kann das Material trotz einer 50 K niedrigeren Sintertemperatur von 1850 °C/d60 als vollständig verdichtet erachtet werden. Nicht-quantifizierbare Anteile von Poren treten nur vereinzelt und meist in unmittelbarer Umgebung der Boridcluster auf.

Abbildung 4.24 stellt exemplarische Röntgenbeugungsdiffraktogramme FAST/SPS-verdichteter Werkstoffe mit variablen Gesamtadditivgehalten von 0 – 15 Vol.-% aber konstanter molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von etwa 0,63 (Abbildung 4.24a) sowie  $B_6O$ -Werkstoffen mit variabler molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,05 – 1 aber konstantem Gesamtadditivgehalt von 6 Vol.-% (Abbildung 4.24b) gegenüber. Während der additivfrei verdichtete Werkstoff ausschließlich Reflexe von  $B_6O$  zeigt, kann das in den SEM/EDX-Untersuchungen identifizierte zusätzlich gebildete Borid im Material mit 3 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY03064) einem Al-haltigen  $\beta$ -rhomboedrischen Bor ( $AlB_{31}$ ) zugeordnet werden. SEM- und XRD-Untersuchungen belegen eine Bildung von  $AlB_{31}$  für alle FAST/SPS-verdichteten Werkstoffe mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung  $\geq 0,54$  (Tabelle 4.4, S. 67). Für hohe Additivgehalte von 15 Vol.-% erreichen diese eine Ausdehnung von 5 – 15  $\mu m$ , selten auch 20 – 30  $\mu m$ , und weisen meist zahlreiche Einschlüsse von  $B_6O$  und

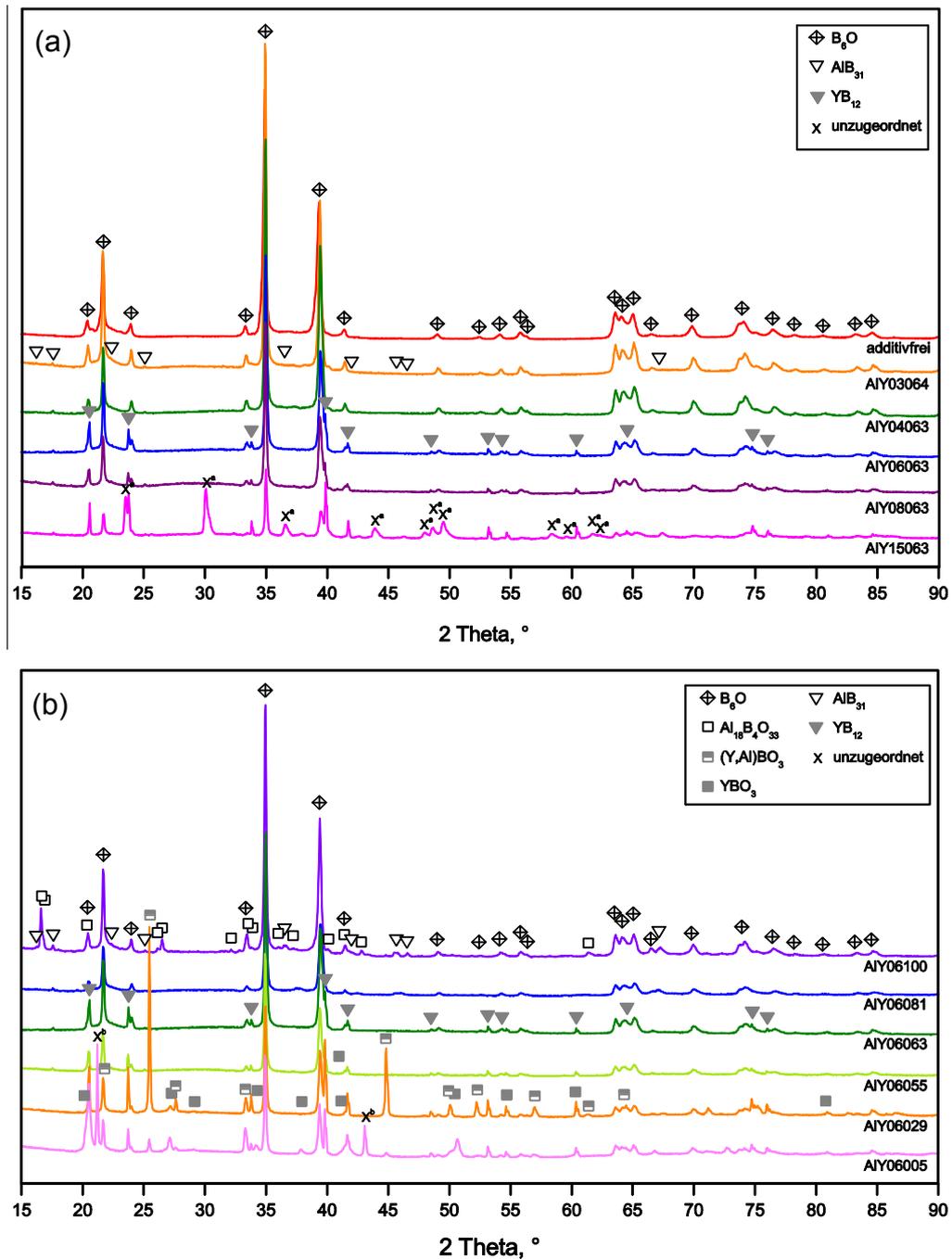


Abbildung 4.24: Gegenüberstellung von Röntgenbeugungsdiffraktogrammen FAST/SPS-verdichteter Werkstoffe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven. a) Zusammensetzungen mit variablen Gesamtadditivgehalten von 0 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ -F\*; 1900 °C/d60), 3 (AIY03064; 1850 °C/d60), 6 (AIY06063; 1850 °C/d60), 8 (AIY08063; 1850 °C/d60) und 15 Vol.-% (AIY15063; 1725 °C/d60) und konstanter molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,63. b) Materialien mit variabler molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 1 (AIY06100; 1900 °C/d60), 0,81 (AIY06081; 1850 °C/d60), 0,63 (AIY06063; 1850 °C/d60), 0,55 (AIY06055; 1850 °C/d60), 0,29 (AIY06029; 1850 °C/d60) und 0,05 (AIY06081; 1900 °C/d30) bei konstantem Gesamtadditivgehalt von jeweils 6 Vol.-%.

sekundären Oxidphasen auf. Für Y-reichere molare Al/Y-Zusammensetzungen  $\leq 0,54$  sowie Zusammensetzungen mit 0,63 und Gesamtadditivgehalten  $\geq 6$  Vol.-% tritt zusätzlich  $\text{YB}_{12}$  auf (Tabelle 4.4, S. 67).

Im Falle von Zusammensetzungen mit sowohl Al- als auch Y-Boridbildung ( $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,54 - 0,63$ ) kristallisiert Y-Borid stets im unmittelbaren Kontakt zu Al-Borid oder bildet einen Boridkomplex bestehend aus einem  $\text{YB}_{12}$ -Kern und  $\text{AlB}_{31}$ -Rand (siehe auch Abbildung 4.11, S. 74). Am Beispiel der Zusammensetzung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,63$  wird deutlich, dass in diesen Materialien der Anteil an  $\text{AlB}_{31}$  für alle bei  $1850\text{ °C/d60}$  gesinterten Materialien (Gesamtadditivgehalt  $< 15\text{ Vol.-%}$ ) den Gehalt an Y-Borid stets übersteigt. Dagegen kehrt sich das Verhältnis von  $\text{AlB}_{31}$  zu  $\text{YB}_{12}$  für die bis  $1725\text{ °C/d60}$  verdichtete Zusammensetzung mit  $15\text{ Vol.-%}$  Gesamtadditivgehalt zugunsten von  $\text{YB}_{12}$  um.  $\text{YB}_{12}$  in Zusammensetzungen mit geringem molarem  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis bildet bis zu  $50\text{ }\mu\text{m}$  große Körner mit sphärischer Morphologie, welche mit kleineren,  $1 - 2\text{ }\mu\text{m}$  großen Y-Boriden koexistieren. Wie die SE-Aufnahmen am Beispiel des Materials mit  $8\text{ Vol.-%}$  Additivgehalt und einer molaren Al/Y-Zusammensetzung von  $0,29$  in Abbildung 4.25 belegen, sind insbesondere große Boridkörner typischerweise durch Einschlüsse von  $\text{B}_6\text{O}$  sowie mikrometergroße Porenräume, welche häufig mit einer teilkristallisierten, amorphen Phase gefüllt sind, charakterisiert.

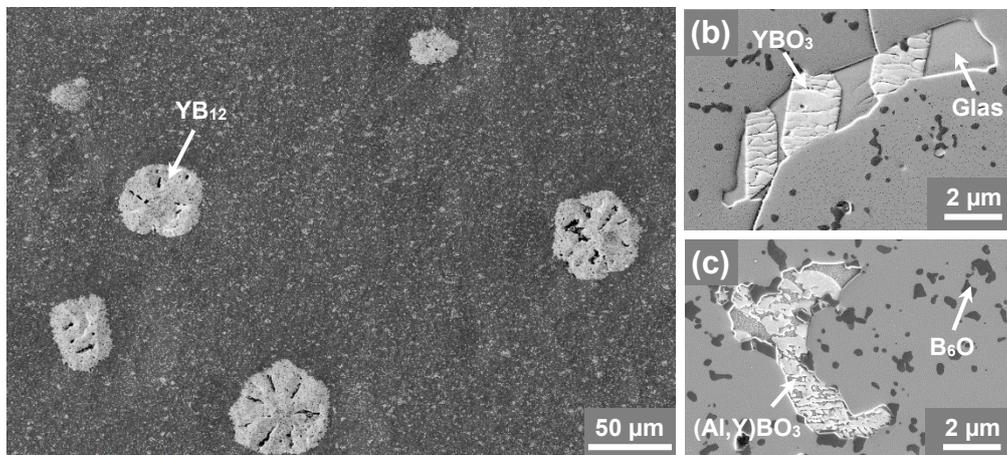


Abbildung 4.25: SE-Gefügeaufnahmen von FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $8\text{ Vol.-%}$   $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven und einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von  $0,29$  (AlY08029;  $1850\text{ °C/d60}$ , ionenpoliert). a) Übersichtsaufnahme, b, c) Detaildarstellung charakteristischer, intrakristalliner Einschlüsse oxidischer Sekundärphasen und  $\text{B}_6\text{O}$  im Y-Borid.

Die Bildung von Boriden ist charakteristisch für alle in dieser Arbeit mittels FAST/SPS hergestellten Werkstoffe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven. Neben den dargestellten Al- und Y-Boriden kristallisieren vereinzelt auch Mischboride die neben Y und Al, Verunreinigungen an Fe und Si aufnehmen und so auch für die durchgeführten Abbruchfahrten

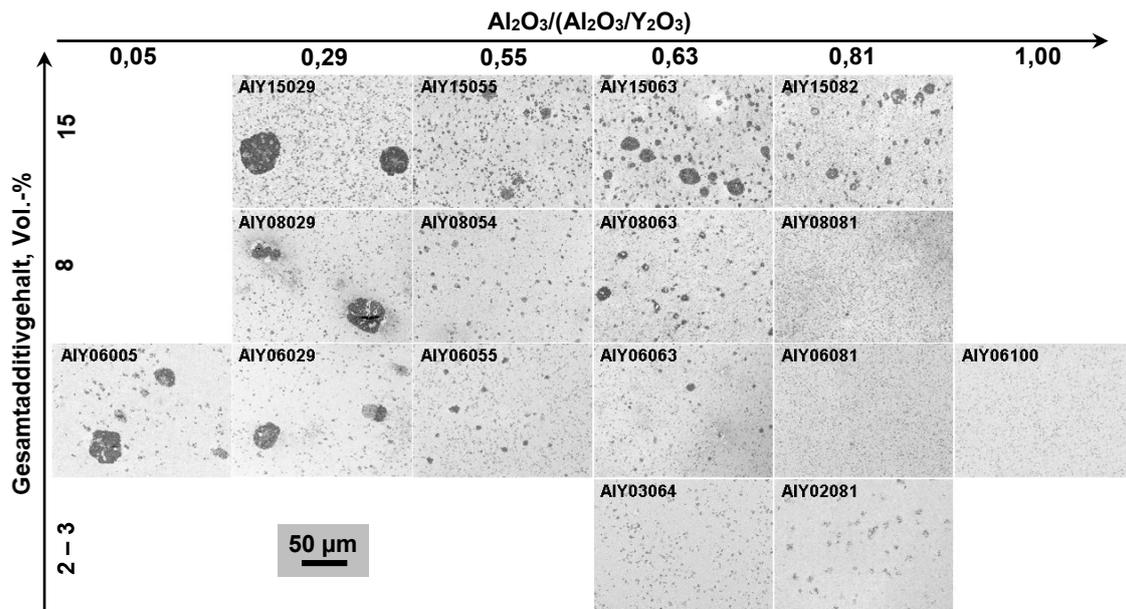


Abbildung 4.26: Inlens-SE-Gefügeaufnahmen von FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven zur Veranschaulichung der Häufigkeit und Verteilung von Boridausscheidungen (dunkel) in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$  (hell) in Abhängigkeit vom Gesamtadditivgehalt sowie der molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung (Sinterbedingungen: AIY06005: 1900 °C/d30; Materialien mit 15 Vol.-% Additiven: 1725 °C/d60; andere: 1850 °C/d60).

in kleineren Sinterwerkzeugen von 20 mm Innendurchmesser für Temperaturen oberhalb von 1900 °C/d20 nachgewiesen wurden (siehe Abbildung 4.12, S. 75). Abbildung 4.26 veranschaulicht das Ausmaß der Boridbildung anhand von Inlens-SE-Übersichtsaufnahmen keramographisch präparierter Querschliffe in Abhängigkeit vom Gesamtadditivgehalt und der molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung. Dabei stellen sich die Boride als dunkle Ausscheidungen in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$  (hell) dar. Auch wenn eine repräsentative Abbildung der Gefüge anhand einer einzelnen Gefügeaufnahme pro Material aufgrund der teilweise großräumigen Strukturen und meist inhomogenen Verteilung nur eingeschränkt möglich ist, zeigt sich, dass die Boridbildung insbesondere zu höheren Additivgehalten begünstigt ist und der inhomogene Charakter der Boridausscheidungen in Bezug auf Größe und Verteilung mit abnehmender molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung deutlich zunimmt.

Die Gegenüberstellung exemplarischer Röntgenbeugungsdiagramme in Abbildung 4.24 (S. 90) weist darauf hin, dass sowohl hohe Additivgehalte als auch Y- bzw. Al-reiche Additivzusammensetzungen die zusätzliche Bildung kristalliner oxidischer Sekundärphasen begünstigen. Dabei tritt insbesondere die Kristallisation von  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  für molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzungen  $\geq 0,55$  (für 0,55 – 0,63 ausschließlich bei Ge-

samtadditivgehalten von 15 Vol.-%) sowie  $(Y,Al)BO_3$  und/oder  $YBO_3$  für Y-reiche Zusammensetzungen mit  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3) \leq 0,55$  (bei 0,55 ausschließlich für Gesamtadditivgehalte  $\geq 8$  Vol.-%) auf (Tabelle 4.4, S. 67). Abbildung 4.27 stellt exemplarisch einen sekundäroxidphasenreichen Bereich im Material mit 15 Vol.-% Sinteradditiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 (AIY15063) dar.

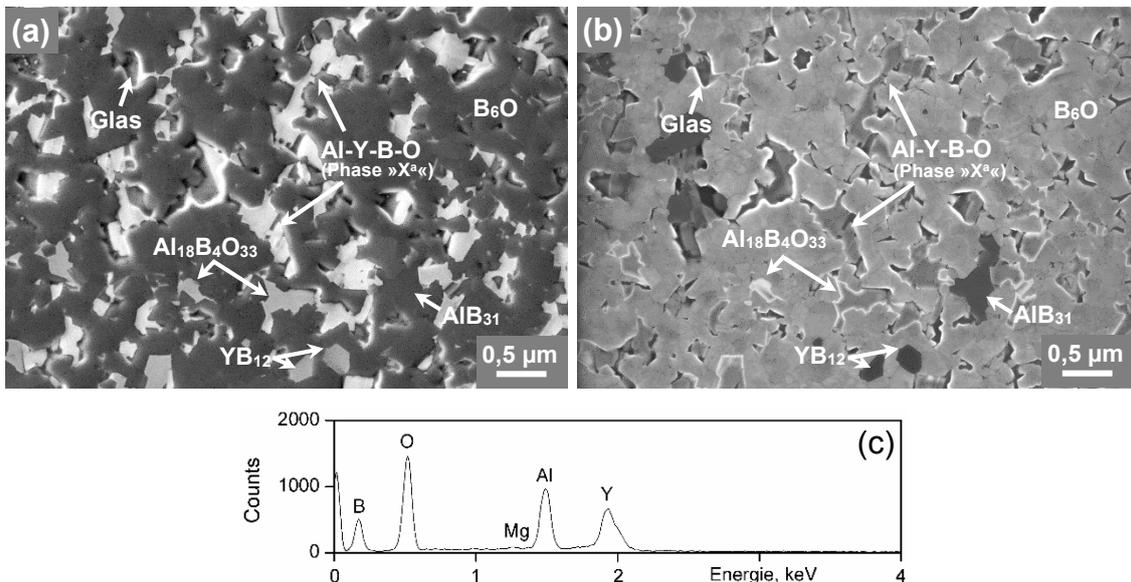


Abbildung 4.27: a) SE- und b) Inlens-SE- Aufnahme von identischer Probenposition eines sekundäroxidphasenreichen Bereichs im chemisch polierten Querschliff von FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit 15 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 (AIY15063; 1725 °C/d60). b) EDX-Spektrum der als »Al-Y-B-O« gekennzeichneten Phase.

In der SE-Aufnahme können die kristallinen oxidischen Sekundärphasen (Al-Borat, unzugeordnete Al-Y-O-B-Phase) von der amorphen Phase über die induzierte Oberflächenmorphologie infolge einer bevorzugten Abtragung der amorphen Phase bei der mechanischen/chemischen Querschliffpräparation abgegrenzt werden. Für Y-reiche kristalline Oxidphasen ( $YBO_3$ ,  $(Y,Al)BO_3$ ) ist eine Abgrenzung zum Boratglas alternativ auch über den Ordnungszahlkontrast möglich (siehe auch Tabelle A2, S. 202). Deutlich wird, dass die Borate meist im unmittelbaren Kontakt zur amorphen Phase, in den  $B_6O$ -Kornzwickeln kristallisieren. Ferner tritt vereinzelt ein dendritisches Wachstum aus der Glasphase auf (Abbildung 4.28). Die als »Al-Y-B-O« deklarierte Phase im Gefüge in Abbildung 4.27 korrespondiert sehr wahrscheinlich mit den auf Basis der ICSD nicht zuordenbaren Reflexen hoher Intensität bei  $23,4^\circ$ ;  $29,9^\circ$ ;  $36,4^\circ$ ;  $43,7^\circ$  sowie ein charakteristisches Pattern mit 3 Reflexen ansteigender Intensität bei  $47,8^\circ$ ;  $48,5^\circ$  und  $49,3^\circ 2\theta$  im Röntgenbeugungsdiagramm des Werkstoffs (Phase »X<sup>a</sup>«, Abbildung 4.24a). Neben dem Werkstoff

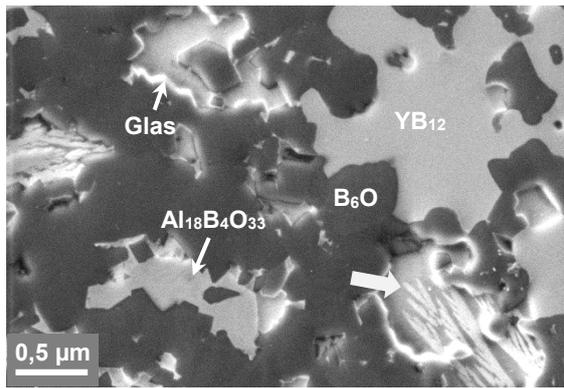


Abbildung 4.28: SE-Gefügeaufnahme von FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit 15 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,55 (AIY15055; 1725 °C/d60). Der undeckelte Pfeil markiert die dendritische Kristallisation der amorphen Phase.

mit 15 Vol.-% Gesamtadditivgehalt und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzungen von 0,63 (AIY15063) tritt die Phase auch in Werkstoffen mit gleichem Gesamtadditivgehalt aber geringerer molarer  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,55 (AIY15055) auf (Tabelle 4.4, S. 67). In SE-Aufnahmen stellt sich die Phase durch eine im Vergleich zum koexistierenden Al-borat, Y-Borid sowie der Glasphase höheren Ordnungszahlkontrast dar und ist im Falle einer freien Kristallisation aus einem umgebenen Glas durch einen tafeligen bis prismatisch-stengeligen Habitus charakterisiert. Das EDX-Spektrum in Abbildung 4.27c zeigt eine Zusammensetzung aus Al, Y, B, O und geringe Mengen an Mg. Aufgrund der geringen Korngröße von meist weniger als 0,5  $\mu m$  kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dabei insbesondere die Messung von Mg auf eine Teilanregung der meist umgebenen Glasphase zurückgeht. Der Vergleich der Lage der Beugungsreflexe mit Literaturdaten und die Ergebnisse der EDX-Messungen deuten darauf hin, dass es sich bei der Phase um ein zu La-Al-Borat ( $LaAl_{2.03}B_4O_{10}O_{0.54}$ ) isostrukturelles Y-Al-Borat handelt. Tatsächlich ermöglicht die Anpassung des Strukturmodells von La-Al-Borat mittels Pawley Methode unter Verwendung des Softwarepakets Bruker-AXS Diffrac.Topas die vollständige Beschreibung der unzugeordneten Röntgenbeugungsreflexe »X<sup>a</sup>«. In Übereinstimmung mit der hexagonalen Schichtstruktur von  $LaAl_{2.03}B_4O_{10}O_{0.54}$  resultiert dabei die vermutete Substitution des kleineren Y-Ions auf der La-Position in einer Zunahme des a-Gitterparameters auf 0,4938(3) nm, wogegen sich der c-Parameter auf 0,8346(6) nm gegenüber dem Wert von La-Al-Borat verringert ( $a = 0,4606$  nm,  $c = 0,9348$  nm). Die ermittelten d-Werte und zugehörigen relativen Intensitäten im Vergleich zu  $LaAl_{2.03}B_4O_{10}O_{0.54}$  fasst Tabelle A4 (S. 202) zusammen.

Zwei auf Basis der ICSD nicht eindeutig zuordenbare Reflexe hoher Intensität bei  $21,1^\circ$  und  $42,0^\circ$   $2\theta$  treten auch für Y-reiche Zusammensetzungen mit einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von 0,05 (AIY06005, Phase »X<sup>b</sup>«, Abbildung 4.24b, S. 90) sowie im Material mit 15 Vol.-% Gesamtadditivgehalt und einer molaren

$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,29 (AIY15029) auf (Tabelle 4.4, S. 67). In beiden Fällen konnten die SEM/EDX-Untersuchungen jedoch die Kristallisation einer zusätzlichen Phase nicht nachweisen.

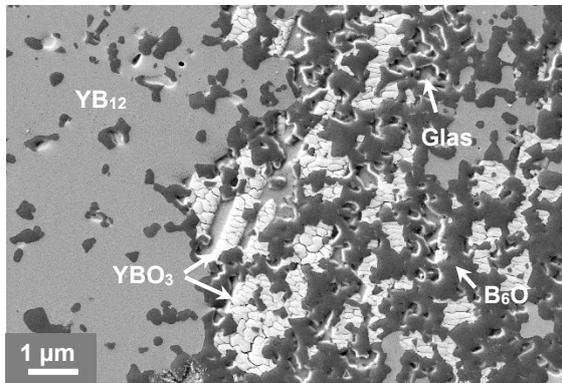


Abbildung 4.29: SE-Gefügeaufnahme von FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  mit 15 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven und einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,29 (AIY15029, 1725 °C/d60).

Abbildung 4.29 stellt das Gefüge der Zusammensetzung mit 15 Vol.-% Gesamtadditivgehalt und  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,29$  (AIY15029) dar. Zusammen mit der Darstellung der intrakristallinen Borat-Einschlüsse im Y-Borid (Abbildung 4.25, S. 91) wird deutlich, dass  $\text{YBO}_3$  durch einen gedrunen stengeligen Habitus im Falle einer freien Kristallisation aus einer umgebenen Glasphase charakterisiert ist und sich insbesondere durch eine charakteristische Rissstruktur von anderen Gefügebestandteilen abhebt. Letztere kann dabei wahr-

scheinlich auf die unter Volumenabnahme stattfindende displazive Phasenumwandlung von der Hochtemperatur- in die Niedrigtemperaturmodifikation von  $\text{YBO}_3$  im Temperaturbereich von 550 – 650 °C zurückgeführt werden [Gu02, Lin04]. Das vereinzelt und insbesondere anhand von XRD-Messungen in Werkstoffen mit einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung  $\leq 0,29$  detektierte Y-Al-Mischborat, welches in der ICSD unter der Bezeichnung »(Y,Al) $\text{BO}_3$ « aufgeführt wird, konnte in Gefügeuntersuchungen zusammen mit einer umgebenen Glasphase ausschließlich als intrakristalline Einschlüsse in größeren Y-Boriden zweifelsfrei nachgewiesen werden (Abbildung 4.25, S. 91). EDX-Messungen deuten dabei auf ein molares Y/Al-Verhältnis  $> 1$  und signifikante Anteile von Mg hin. Die genaue chemische Zusammensetzung und Struktur von »(Y,Al) $\text{BO}_3$ « ist derzeit unbekannt. Dementsprechend ist »(Y,Al) $\text{BO}_3$ « nicht als Strukturformel zu verstehen. Es wird jedoch vermutet, dass das Y-Al-Mischborat auf  $\text{YBO}_3$  bzw. dem Vaterit-Strukturtyp basiert und in der hexagonalen Raumgruppe P63/m oder P63/mmc kristallisiert [Hem06].

Die Gefügeuntersuchungen zeigen, dass aus der Verdichtung mittels hoher Additivgehalte teilweise Materialien mit einer großflächigen Texturierung resultieren, welche durch eine gerichtete Kristallisation der Borate aus der amorphen Phase definiert wird. Das in

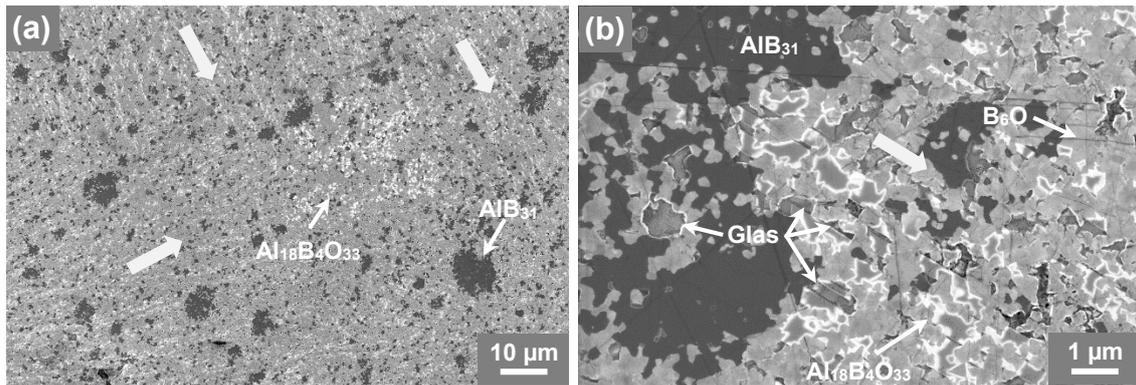


Abbildung 4.30: Inlens-SE- a) Übersichts- und b) Detailaufnahme des Gefüges von FAST/SPS-verdichtetem B<sub>6</sub>O mit 15 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven und einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,81 (AIY15081; 1725 °C/d60). Pfeile kennzeichnen die Richtung einer zweidimensional, flächigen Texturierung des Materials, welche durch eine einheitlich orientierte, gerade Al-Borat/Borat-glass-Grenzschicht definiert wird.

Abbildung 4.30a abgebildete Gefüge der Zusammensetzung mit 15 Vol.-% Gesamtadditivgehalt und einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,81 (AIY15081) zeigt zweidimensionale flächige Texturen, welche im Material in unterschiedliche Richtungen orientiert sind und daher in keiner räumlichen Beziehung zur aufgebrachten Last während der Sinterung stehen. Die Detailaufnahme des Gefüges in Abbildung 4.30b verdeutlicht, dass die ausgebildete Foliation durch die gerade verlaufende und einheitlich orientierte Al-Borat/Boratglas-Grenzfläche definiert wird. Vergleichbare Texturen resultieren auch aus der Kristallisation von Y-Borat aus der amorphen Phase im Werkstoff mit 15 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,29 (AIY15029), wie es in Abbildung 4.29 bei vergleichsweise hoher Vergrößerung dargestellt ist.

Abbildung 4.31 fasst die Sekundärphasenanteile in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen als Funktion des initialen Gesamtadditivgehalts bei konstanter molarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von etwa 0,63 (Abbildung 4.31a) sowie der molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung bei konstanten mittleren Gesamtadditivgehalten im Bereich von 6 Vol.-% (Abbildung 4.31b) zusammen. Die semi-quantitative Erfassung der Phasenanteile mittels Grauwertsegmentation auf Basis von SEM-Gefügebildern zeigt, dass sich mit Ausnahme sehr Y-reicher Additivzusammensetzungen der überwiegende Anteil gebildeter Sekundärphasen aus amorphen und kristallinen Oxidphasen zusammensetzt. Unabhängig vom Gesamtadditivgehalt stellen diese etwa zwei Drittel aller gebildeten Sekundärphasen dar. Deutlich wird eine sukzessive Zu-

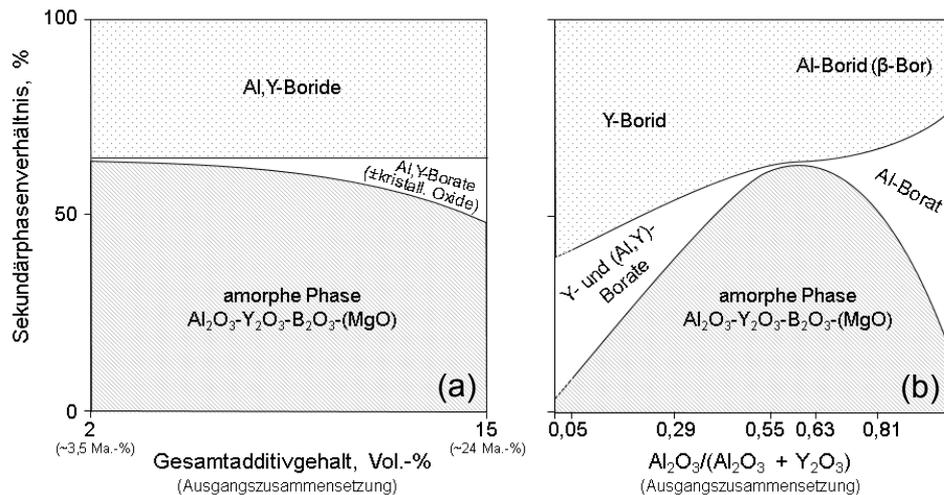


Abbildung 4.31: Sekundärphasenverhältnisse in FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  in Abhängigkeit von a) dem Ausgangsadditivgehalt bei einer konstanten mittleren molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 sowie b) der molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung bei konstantem Gesamtadditivgehalt von etwa 6 Vol.-%.

nahme kristalliner oxidischer Sekundärphasen auf Kosten der amorphen Phase mit zunehmendem Additivgehalt (Abbildung 4.31a). Der Anteil amorpher Phasen am Sekundärphasengehalt erreicht für molare Zusammensetzungen von  $0,5 < \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3) < 0,8$  ein Maximum und nimmt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -reichere Additivverhältnisse vorrangig zu Gunsten von Al-, Y- und Y-Al-Boraten ab (Abbildung 4.31b). Insbesondere für Y-reiche Werkstoffzusammensetzungen erhöht sich dabei gleichzeitig der Sekundärphasenanteil an Boriden von durchschnittlich etwa einem Drittel auf  $> 50\%$ .

Abbildung 4.32 stellt exemplarisch die  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornstruktur in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven dar, wie sie mittels Inlens-SE-Aufnahmen von mechanisch/chemisch präparierten Querschliffen (Abbildung 4.32a) bzw. anhand plasmageätzten Querschliffen und konventioneller SE-Mikroskopie (Abbildung 4.32b) visualisiert werden kann. Die Ergebnisse der auf Basis dieser Gefügaufnahmen mittels Linearanalyse durchgeführten exemplarischen Bestimmung der  $\text{B}_6\text{O}$ -Korngröße in Abhängigkeit vom Gesamtadditivgehalt sowie der molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung in Abbildung 4.33 zeigen eine typische mittlere Korngröße ( $d_{50}$ ) von 260 nm für alle unter Standardbedingungen FAST/SPS-verdichteten Werkstoffe. Signifikante Abweichungen der Korngrößenverteilung treten für die additivfrei verdichtete Zusammensetzung und für  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit 15 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY15063) auf. Dabei kann die breitere Korngrößenverteilung des additivfreien Werkstoffs primär auf eine abweichende, kürzere Pulveraufbereitung sowie ein leicht gröberes

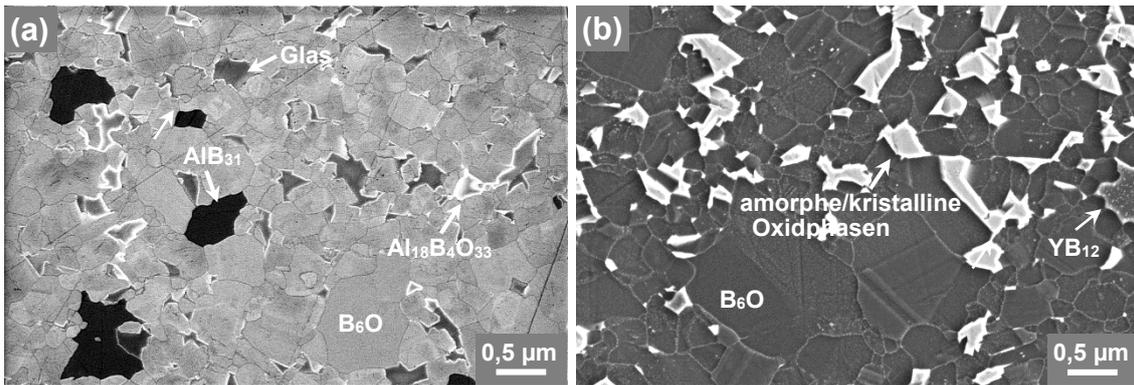


Abbildung 4.32: a) Inlens-SE-Aufnahme eines mechanisch polierten Querschliffs (nachgeschärft) und b) SE-Aufnahme eines plasmageätzten Gefüges von FAST/SPS- verdichtetem B<sub>6</sub>O mit jeweils 8 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven und einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von a) 0,81 (AlY08081; 1850°C/d60) und b) 0,54 (AlY08054; 1850 °C/d60).

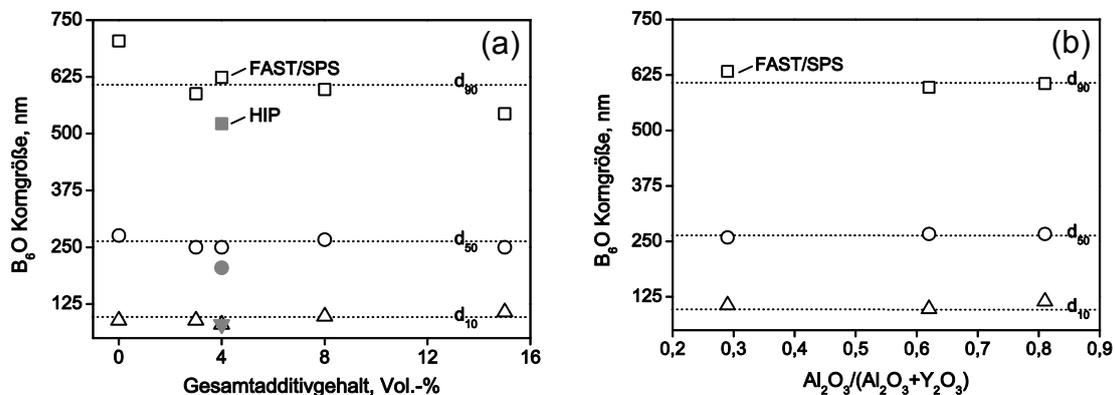


Abbildung 4.33: B<sub>6</sub>O-Korngröße in FAST/SPS-verdichteten (ungefüllte Symbole) sowie heißisostatisch gepressten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen (gefüllte Symbole) mit oxidischen Sinteradditiven als Funktion a) des Gesamtadditivgehalts bei konstanter mittlerer molarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,63 sowie b) der molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung bei konstantem Additivgehalt von 8 Vol.-%.

Startmaterial (B<sub>6</sub>O-F\* anstelle von B<sub>6</sub>O-H\*) zurückgeführt werden und stellt dementsprechend keinen Effekt der Sinteradditive dar. Die vergleichsweise schmale Korngrößenverteilung für die Zusammensetzung mit 15 Vol.-% Gesamtadditivgehalt (AlY15063) ist der geringen Sintertemperatur von 1725 °C zuzuordnen.

Die auf Basis der XRD-Messungen exemplarisch ermittelten Gitterparameter für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*, 1900 °C/d60) sowie B<sub>6</sub>O mit 3 und 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AlY03064; AlY04063, jeweils 1850 °C/d60) fasst Tabelle A5 (S. 202) zusammen. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion dieser Ergebnisse ist im Abschnitt 5.1 gegeben.

#### 4.2.2 Heißisostatisch gepresste Werkstoffe

Die additivfreie Verdichtung von  $B_6O$  auf Basis des stahlgemahlenden und gewaschenen  $B_6O$ -Syntheseprodukts ( $B_6O-H^*$ ) bei  $1800\text{ °C}$  und einem isostatischen Gasdruck von  $180\text{ MPa}$  mittels HIP resultiert in einem porösen Material mit einer theoretischen Dichte von  $90,6\%$ . Dagegen verdichten Zusammensetzungen mit  $2 - 6\text{ Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven und einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von  $0,6$  bei identischen Sinterbedingungen bereits für geringe Gesamtadditivgehalte vollständig. Die ermittelten Dichten übersteigen dabei geringfügig die von FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen mit vergleichbarer Zusammensetzung. Eine zusammenfassende Übersicht zur Verdichtung sowie der Phasenbildung aller heißisostatisch gepressten  $B_6O$ -Werkstoffe ist in Tabelle 4.7 gegeben.

Die phasenanalytische Charakterisierung zeigt für alle heißisostatisch gepressten Werkstoffe eine Zusammensetzung aus  $B_6O$  und die ausschließliche Bildung amorpher und kristalliner oxidischer Sekundärphasen im Falle der Verwendung zusätzlicher oxidischer Sinteradditive. Abbildung 4.34 stellt die XRD-Diffraktogramme, Abbildung 4.35 die Gefüge der Materialien für variable Additivgehalte von  $0 - 6\text{ Vol.-%}$  gegenüber. Während sich der additivfrei verdichtete Werkstoff entsprechend der XRD-Analyse ausschließlich aus  $B_6O$  zusammensetzt (Abbildung 4.34), führt die Verdichtung mittels  $2\text{ Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven (AIY02060) zur zusätzlichen Bildung einer amorphen Phase in den  $B_6O$ -Kornwickeln, die sich homogen im Material verteilt und sich aus  $B_2O_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Verunreinigungen von  $\text{MgO}$  zusammensetzt (Abbildung 4.35). Darüber hinaus deuten die SEM/EDX-Untersuchungen auf eine vereinzelte Kristallisation von Al-Borat hin, welches aufgrund eines geringen Gesamtanteils jedoch nicht mittels XRD nachgewiesen werden konnte. Entsprechend den Beobachtungen für FAST/SPS-verdichtete Materialien verringern höhere Additivgehalte den Anteil der amorphen Phase zu Gunsten von kristallinen oxidischen Sekundärphasen. Bereits für einen Gesamtadditivgehalt von  $4\text{ Vol.-%}$  Sinteradditiven (AIY04063) übersteigt der Anteil an  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  den der amorphen Phase. Im Gefüge der Zusammensetzung mit  $6\text{ Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven (AIY06063) tritt die amorphe Phase nur noch vereinzelt auf. Wie das XRD-Diffraktogramm in Abbildung 4.34 ferner zeigt, verringert sich im Vergleich zur Zusammensetzung mit  $4\text{ Vol.-%}$  Sinteradditiven gleichzeitig der Anteil an  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  zu Gunsten der bereits im FAST/SPS-verdichteten Werkstoff mit  $15\text{ Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven und einer molaren Zusammensetzung von  $0,55$  und  $0,63$  (AIY15055,

Tabelle 4.7: Verdichtung und Phasenzusammensetzung von heißisostatisch gepresstem, additivfreiem B<sub>6</sub>O sowie B<sub>6</sub>O mit variablen Gehalten oxidischer Sinteradditive.

	Additivzusammensetzung		Dichte und Porosität			Materialzusammensetzung (Nebenphasen nach XRD- und SEM/EDX-Analyse)	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), mol. Verhältnis	Gehalt, Vol.-%	absolut, g/cm <sup>3</sup>	%tD	o. P., Vol.-%		Restporosität, Vol.-%
<b>Additivfrei</b>							
B <sub>6</sub> O-H*	-	-	2,31	90,6	1,2	n .b.	-
<b>B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven</b>							
AlY02060	0,60	1,9	2,59	100	0	0	(Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ); amorphe Phase
AlY04063	0,63	4,1	2,61	99,2	0	0	Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; amorphe Phase
AlY06063	0,63	6,1	2,65	99,3	0	0	Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ; X <sup>a</sup> ; amorphe Phase

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. n. b. - nicht bestimmt. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse. Deklaration der Phasenzusammensetzung: () - Phase nur in Spuren vorhanden, X<sup>a</sup> – unspezifizierte Y-Al-Mg-B-O-Phase mit XRD-Hauptreflexen bei 23,4°; 29,9°; 36,4°; 43,7°; 47,8°; 48,5°; 49,3° 2θ (siehe Abbildung 4.34)

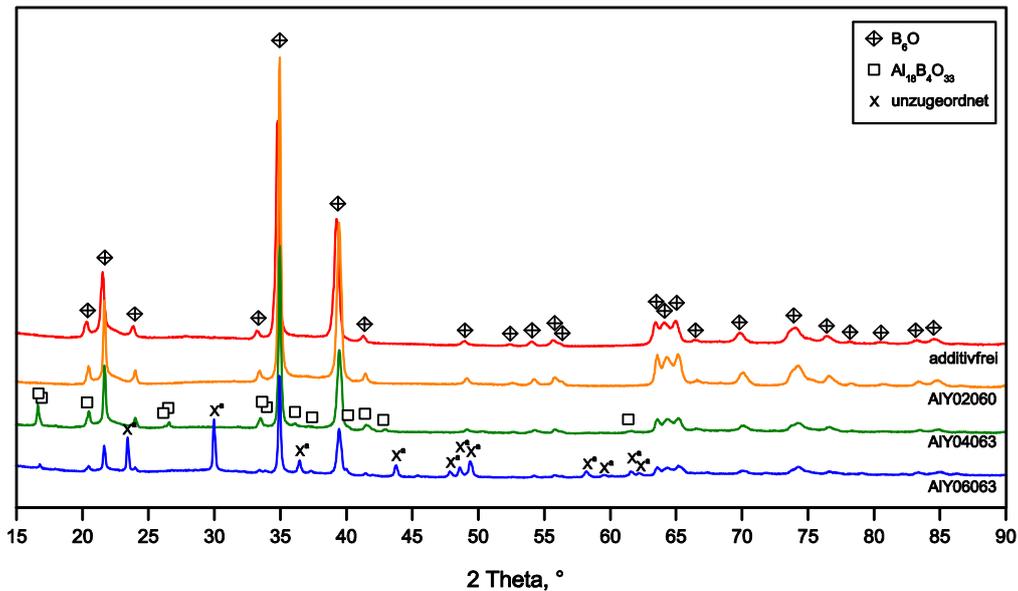


Abbildung 4.34: XRD-Diffraktogramme für heißisostatisch gepresstes additivfreies  $B_6O$  ( $B_6O$ -H\*) sowie  $B_6O$  mit 2 (AlY02060), 4 (AlY04063) und 6 Vol.-% (AlY06063)  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von jeweils 0,6.

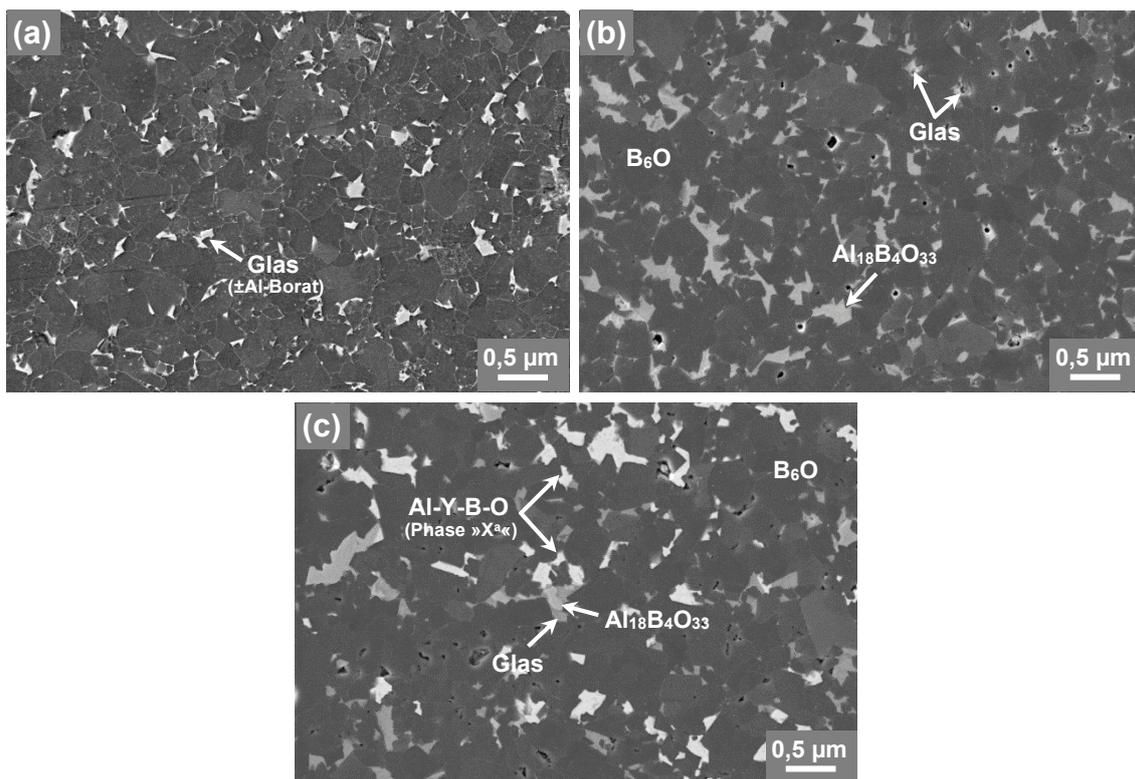


Abbildung 4.35: SE-Aufnahmen von heißisostatisch gepresstem  $B_6O$  mit a) 2 (AlY02060; plasmageätztes Gefüge), b) 4 (AlY04063) und c) 6 Vol.-% (AlY06063)  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von jeweils 0,6.

AlY15063) anhand der ICSD unzugeordneten Phase »X<sup>a</sup>«, welche auf Basis der Strukturanpassung und EDX-Analyse als zu  $LaAl_{2,03}B_4O_{10}O_{0,54}$  (PDF 01-087-0484) isostrukturelles Y-Al-Borat identifiziert wurde. In der SE-Aufnahme des Gefüges in Abbildung

4.35c ist die Phase durch einen deutlich höheren Kontrast sowohl im Vergleich zum koexistierenden Al-Borat als auch zur amorphen Phase charakterisiert. EDX-Messungen bestätigen eine Zusammensetzung aus Al, Y, B und O analog zu den Ergebnissen der Verdichtung mittels FAST/SPS. Die Gegenüberstellung der Gefüge in Abbildung 4.35 verdeutlicht, dass höhere Gesamtadditivgehalte die Abmessungen der oxidischen Sekundärphasen in den Kornwickeln von durchschnittlich 100 – 200 nm für 2 Vol.-% (AIY0260) sukzessive auf bis zu 500 nm für 6 Vol.-% Additivgehalt (AIY06063) erhöhen. Vereinzelt auftretende Poren in Materialien mit Sinteradditivgehalten  $\geq 4$  Vol.-% können zumindest teilweise als Artefakt der mechanischen Querschliffpräparation erachtet werden.

Die B<sub>6</sub>O-Kornstruktur wird insbesondere aus dem plasmageätzten Gefüge der Zusammensetzung mit 2 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY02060) in Abbildung 4.35a ersichtlich. Bereits der qualitative Vergleich mit den bei identischer Vergrößerung aufgenommenen Gefügen von FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen (siehe Abbildung 4.32, S. 98) verdeutlicht ein signifikant feineres Gefüge zu Gunsten der heißisostatischen Verdichtung. Die Ergebnisse der quantitativen Korngrößenanalyse auf Basis der Linearanalyse des Materials mit 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY04063) in Abbildung 4.33a (S. 98) zeigen eine um etwa 25 % geringere mittlere Korngröße von 200 nm im Vergleich zu FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen gleicher Zusammensetzung.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmung in Tabelle 4.8 zeigen eine deutliche Reduktion des Kohlenstoffgehalts für die additivfrei heißisostatisch gepresste Zusammensetzung gegenüber der Verdichtung mittels FAST/SPS (vgl. Tabelle 4.5, S. 80). Dagegen wurden keine signifikanten Unterschiede für die B<sub>6</sub>O-Zusammensetzung mit 4 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY04063) ermittelt.

Tabelle 4.8: Kohlenstoffgehalt von additivfrei sowie mit 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY04063) heißisostatisch gepresstes B<sub>6</sub>O.

	<b>Kohlenstoffgehalt, Ma.-%</b>
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-H*)	0,32 ± 0,01
AIY04063	0,26 ± 0,01

Tabelle A5 (S. 202) listet die ermittelten B<sub>6</sub>O-Gitterparameter für additivfrei sowie unter Zugabe von 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY04063) heißisostatisch gepresste B<sub>6</sub>O-Materialien auf. Eine detaillierte Darstellung dieser Ergebnisse ist im Abschnitt 5.1 zu finden.

### 4.2.3 Hochdruckverdichtete Werkstoffe

Tabelle 4.9 fasst die Ergebnisse der gefüge- und phasenanalytischen Charakterisierung von bei 8 GPa und 1680 °C hochdruckverdichtetem, additivfreiem B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-H\*) und B<sub>6</sub>O mit 3 und 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY03064, AIY06063) zusammen.

Tabelle 4.9: Gefügeanalytisch ermittelte Dichte und Phasenzusammensetzung hochdruckverdichteter B<sub>6</sub>O-Werkstoffe.

	Additivzusammensetzung		Restporosität, Vol.-%	Materialzusammensetzung (Nebenphasen nach XRD- und SEM/EDX-Analyse)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), mol. Verhältnis	Gehalt, Vol.-%		
<b>Additivfrei</b>				
B <sub>6</sub> O-H*	-	-	≤ 1	nanoskalige Mg-Verunreinigungen
<b>B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven</b>				
AIY03064	0,64	3	0	Al <sub>3</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ; (amorphe Phase) <sup>?</sup>
AIY06063	0,63	6	0	Al <sub>3</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ; YBO <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (amorphe Phase) <sup>?</sup>

(<sup>?</sup>) – Bildung unsicher

Die auflichtmikroskopische Aufnahme am Beispiel der additivfreien Zusammensetzung in Abbildung 4.36 veranschaulicht, dass alle hochdruckverdichteten Materialien mit zahlreichen Rissen durchsetzt sind. Im unmittelbaren Kontaktbereich zur Kapselwand bildet sich aus der Reaktion mit dem Probenmaterial eine wenige Mikrometer breite Reaktionsschicht, welche auf Basis von EDX-Messungen einem Übergangsmetallborid zugeordnet werden kann.

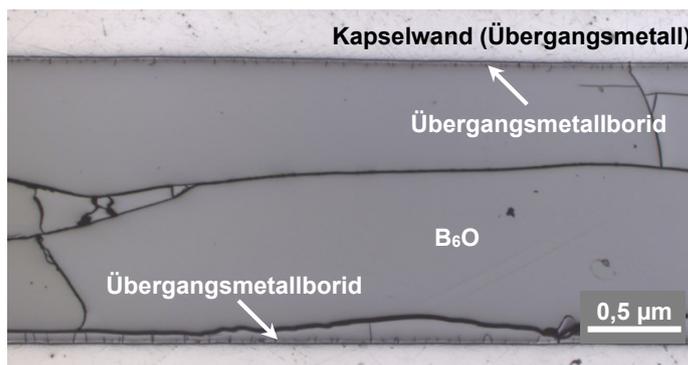


Abbildung 4.36: Auflichtmikroskopische Übersichtsaufnahme von unter Hochdruck mittels kubischer Vielstempelpresse additivfrei verdichtetem B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-H\*).

Röntgenbeugungsdiagramme und die Gefüge hochdruckverdichteter Zusammensetzungen sind in Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38 dargestellt. Die Gefügaufnahmen belegen, dass alle hochdruckverdichteten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe unter den verwendeten Sinterparametern weitestgehend vollständig verdichten. Eine geringe Restporosität im Bereich < 1 Vol.-% ist jedoch für das additivfrei verdichtete Material ermittelt worden.

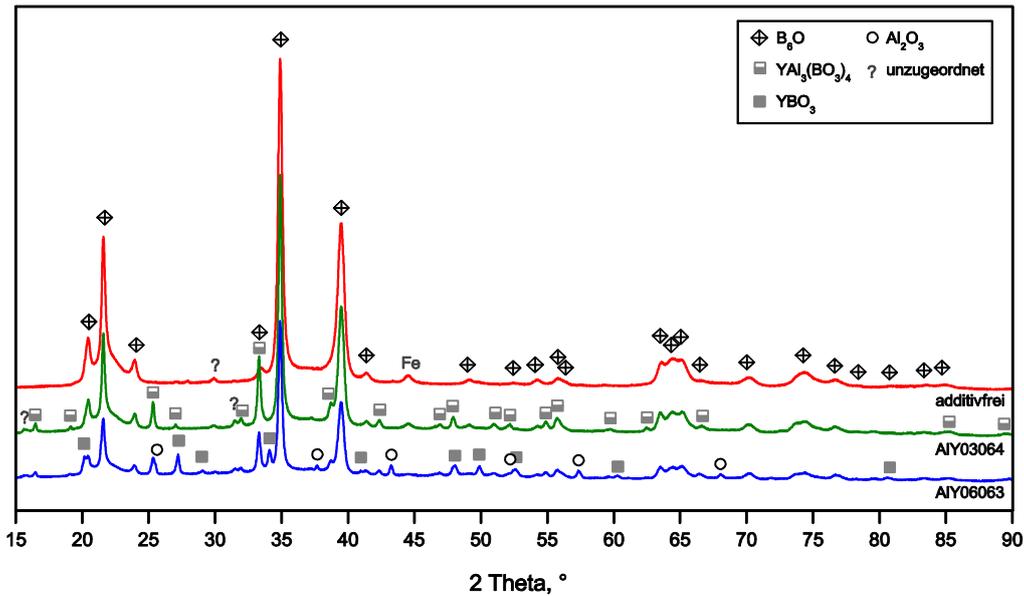


Abbildung 4.37: Gegenüberstellung der XRD-Messungen von hochdruckverdichtetem  $B_2O_3$  mit variablen  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Gehalten von 0 ( $B_2O_3-H^*$ ), 3 (AIY03064) und 6 Vol.-% (AIY06063) und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von jeweils 0,6. Der in allen Materialien auftretende Beugungsreflex von Fe sowie der unzugeordnete Peak bei etwa  $30^\circ 2\theta$  sind einer Kontamination des Probenmaterials im Zuge der Zerkleinerung mittels Stahlmörser zuzuordnen. Zwei weitere und anhand der ICSD nicht eindeutig zuordenbare Reflexe treten in den mittels oxidischen Sinteradditiven verdichteten Werkstoffen (AIY03064; AIY06063) bei etwa  $15,7^\circ$  und  $31,5^\circ 2\theta$  auf.

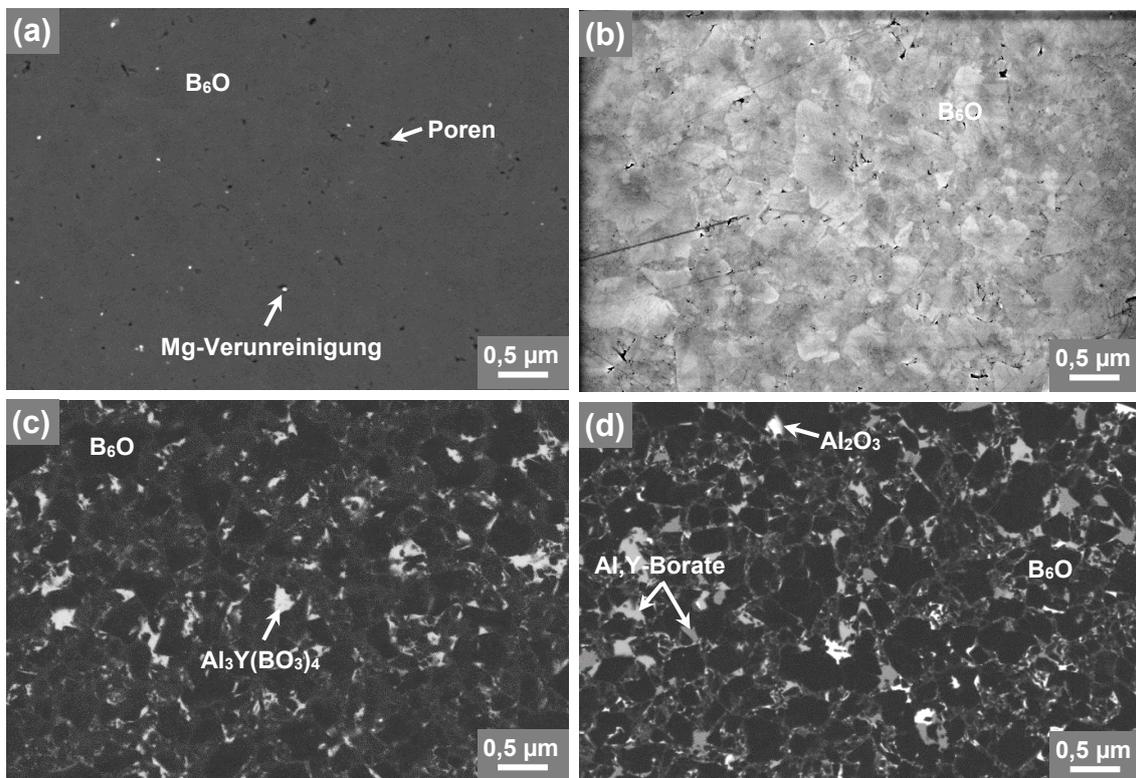


Abbildung 4.38: SEM-Gefügeaufnahmen hochdruckverdichteter Werkstoffe. a) ESB-Aufnahmen eines ionenpolierten und b) Inlens-SE-Ausnahme eines mechanisch polierten Querschliffs der additivfreien Zusammensetzung ( $B_2O_3-H^*$ ). c, d) ESB-Aufnahmen von jeweils ionenpoliertem  $B_2O_3$  mit c) 3 (AIY03064) und d) 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von jeweils 0,6.

Die Phasenanalyse zeigt eine Zusammensetzung aus  $B_6O$  für alle Materialien. Im additivfrei verdichteten Werkstoff können darüber hinaus geringe Anteile nanometerskaliger und homogen verteilter Verunreinigungen an Mg mittels SEM/EDX-Untersuchungen nachgewiesen werden (Abbildung 4.38a). Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven im Bereich von 3 oder 6 Vol.-% und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung von jeweils etwa 0,6 resultieren in der zusätzlichen Bildung von kristallinen oxidischen Sekundärphasen. Sowohl in der Zusammensetzung mit 3 (AIY03063) als auch 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY06063) tritt dabei eine Kristallisation von  $Al_3Y(BO_3)_4$ , für die Verwendung von 6 Vol.-% Sinteradditiven zusätzlich auch von  $YBO_3$  und  $\alpha-Al_2O_3$  auf. Die  $B_6O$ -Kornstruktur wird insbesondere anhand von Zusammensetzungen mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven ersichtlich (Abbildung 4.38c, d), in denen vor allem kleinere, untergeordnet aber auch größere  $B_6O$ -Körner durch meist vollständig umgebene Sekundärphasen definiert sind und sich damit deutlich in der Gefügeabbildung mittels Rückstreuелеktronenkontrast hervorheben. Deutlich wird eine für alle hochdruckverdichteten Werkstoffe charakteristische, stark fragmentierte Kornstruktur annähernd bimodaler Verteilung der  $B_6O$ -Korngröße. Größere kantige  $B_6O$ -Körner mit Abmessungen von meist 200 nm, selten auch bis 300 nm, werden durch Zwischenräume aus kleineren  $B_6O$ -Individuen mit einer Korngröße von teilweise deutlich unter 50 nm separiert. Für die additivfrei verdichtete Zusammensetzung zeichnet sich die  $B_6O$ -Kornstruktur andeutungsweise auch in der Inlens-SE-Aufnahme des standardpräparierten Gefüges in Abbildung 4.38b ab. Die Gefügeuntersuchungen geben nur vereinzelt Hinweise auf amorphe Sekundärphasen. Infolge der sehr geringen Korngröße war allerdings ein Großteil der Sekundärphasen in den hochdruckverdichteten Materialien gefügeanalytisch anhand der durchgeführten SEM-Untersuchungen nicht zugänglich.

Tabelle A5 (S. 202) stellt die  $B_6O$ -Gitterparameter für die hochdruckverdichtete additivfreie Zusammensetzung ( $B_6O-H^*$ ) sowie  $B_6O$  mit 3 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY03064) mit denen des Synthesematerials und Werkstoffen aus den anderen in dieser Arbeit eingesetzten Verdichtungstechnologien gegenüber. Eine detaillierte Darstellung und Interpretation dieser Ergebnisse ist im Abschnitt 5.1 gegeben.

### 4.3 Verdichtung und Mikrostruktur von $B_6O/TiB_2$ -Kompositen

Eine Übersicht zur Dichte und Zusammensetzung aller FAST/SPS-verdichteten und auf einer nicht-reaktiven oder reaktiven Herstellungsroutine basierenden  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ist in Tabelle 4.10 gegeben.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung weisen die hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite eine Dichte von  $2,70 - 3,61 \text{ g/cm}^3$  (nicht-reaktive Herstellungsroutine) bzw.  $2,75 - 2,99 \text{ g/cm}^3$  (reaktive Herstellungsroutine) auf. Ähnliche Zielzusammensetzungen resultieren dabei unabhängig von der Herstellungsroutine in vergleichbaren Dichten (vgl. Probe BT20a, r-BT20a). Damit fallen die Dichten, mit Ausnahme der reaktiv hergestellten Probe mit Borüberschuss (Probe r-BT20e), durchgängig 2 – 5 % niedriger als die in Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6 (S. 43) gegebenen theoretischen Dichten aus. Die im Abschnitt 4.3.1.2 bzw. 4.3.2.2 dargestellten Gefügeuntersuchungen zeigen, dass die aus der theoretischen Dichte abgeschätzte Restporosität die erreichte Verdichtung ausschließlich für Werkstoffe ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive (Proben BT20; BT36; BT57; r-BT20a) mit einer relativen Abweichung von  $\pm 1 \%$  annähernd genau widerspiegelt. Für alle Werkstoffe mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven ist die Verdichtung dagegen vollständig (Proben BT20a; BT06a; r-BT20a; r-BT11a; r-BT20ae) bzw. annähernd vollständig (Probe r-BT20e). Entsprechend den Beobachtungen für andere in dieser Arbeit mittels oxidischer Sinteradditive verdichtete Materialien ist die geringe relative Dichte daher auf die vereinfachte Abschätzung der theoretischen Dichte ohne Berücksichtigung der tatsächlich resultierenden Materialzusammensetzungen sowie der  $B_6O$ -Stöchiometrie zurückzuführen. Auch die typisch gemessene offene Porosität im Bereich um 0,5 Vol.-% deutet nicht zwingend auf eine unvollständige Verdichtung hin und ist vielmehr, entsprechend der im Abschnitt 4.2.1.1 dargestellten Untersuchungen für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven, auf die randnahe Interaktion des Probenmaterials mit dem Graphitwerkzeug bei der Verdichtung mittels FAST/SPS zurückzuführen.

Die FAST/SPS-Verdichtungskurven bis  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  des nicht-reaktiv sowie reaktiv hergestellten Materials mit jeweils 20 Vol.-%  $TiB_2$  und 4,7 Ma.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven (BT20a; r-BT20a) im Vergleich zu additivfrei verdichtetem  $B_6O$  ( $B_6O-H^*$ ) in Abbildung 4.39 bildet die Grundlage für die nachfolgende vergleichende Darstellung des Sinterverhaltens von  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen.

Tabelle 4.10: Verdichtung und Phasenzusammensetzung von FAST/SPS-verdichteten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen.

	Zusammensetzung				Sintertempera- tur/-werkzeug	Dichte und Porosität				Materialzusammensetzung (nach XRD- und FESEM/EDX-Analyse)
	$\frac{\text{TiB}_2}{(\text{TiB}_2+\text{B}_6\text{O})}$	B <sup>Exzess</sup> , Ma.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ma.-%	WC, Ma.-%		Dichte, g/cm <sup>3</sup>	%tD	o. P., Vol.-%	Restporosität, Vol.-%	
<b>Nicht-reaktive Ausgangszusammensetzungen</b>										
BT20	0,20	-	0,2	5,5	1850 °C/d30 (1850 °C/d60)	2,98 (2,98)	96,9 (96,8)	0,4 (0,0)	3 – 4 -	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; (Ti,W)B <sub>2</sub> -
BT36	0,36	-	0,1	4,6	1850 °C/d30 (1900 °C/d30)	3,21 (3,16)	94,7 (93,1)	0,5 (1,2)	3 – 4 -	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; (Ti,W)B <sub>2</sub> -
BT57	0,57	-	0,1	3,5	1850 °C/d30	3,61	95,8	0,1	3 – 4	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; (Ti,W)B <sub>2</sub>
BT20a	0,20	-	4,7	-	1900 °C/d30 (1850 °C/d60)	2,90 (2,90)	97,4 (97,3)	0,5 (0,9)	0 -	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; amorphe Phase -
BT06a	0,06	-	4,8	-	1850 °C/d60	2,70	98,9	0,7	0	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; AlB <sub>31</sub> ; amorphe Phase
<b>Reaktive Ausgangszusammensetzungen</b>										
r-BT20	0,20	-	-	1,6	1850 °C/d30	2,89	97,0	0,1	≤ 2	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; unspezifizierte W-Phase
r-BT20e	0,20	12,1	-	1,4	1900 °C/d50	2,99	103,8	0,1	≤ 1	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; β-B; unspezifizierte W-Phase
r-BT20a	0,20	-	4,7	-	1850 °C/d30	2,91	97,7	0,8	0	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; amorphe Phase
r-BT11a	0,11	-	4,4	-	1850 °C/d30	2,75	97,5	0,4	0	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; amorphe Phase
r-BT20ae	0,20	12,5	4,7	-	1850 °C/d30	2,84	98,3	0,5	0	B <sub>6</sub> O; TiB <sub>2</sub> ; β-B; amorphe Phase

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzung; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse.

### 4.3.1 Nicht-reaktiv hergestellte B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite

#### 4.3.1.1 Verdichtungsverhalten

Die Gegenüberstellung der auf die relative Dichte normierten FAST/SPS-Stempelwege in Abbildung 4.39 verdeutlicht, dass die Zugabe von etwa 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> im Vergleich zur additivfreien Zusammensetzung bzw. B<sub>6</sub>O mit geringen Gehalten an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (vgl. Abbildung 4.5, S. 69) generell eine deutlich höhere Vorverdichtung des Materials bei der Lastaufgabe im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000 °C bewirkt. Dies ist im Wesentlichen in einer breiteren Korngrößenverteilung begründet und resultiert in einer um etwa 5 – 10 % höheren Vorverdichtung im Vergleich zur additivfreien Zusammensetzung. Trotz ähnlicher und teilweise sogar geringfügig gesteigerten Sinterraten von additivfreiem B<sub>6</sub>O im Temperaturbereich > 1700 °C, ist die höhere Vorverdichtung ein wesentlicher Aspekt für die höhere Gesamtverdichtung von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Mischungen im Vergleich zu additivfrei gesintertem B<sub>6</sub>O.

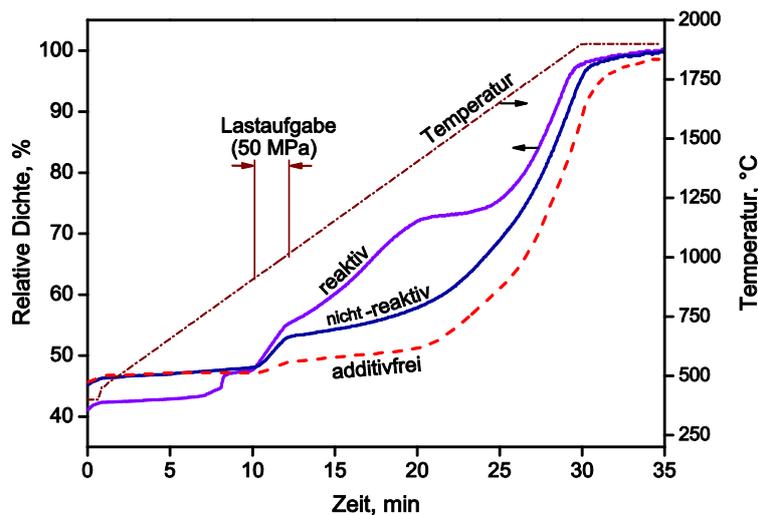


Abbildung 4.39: FAST/SPS-Verdichtungskurven bis 1900 °C (thermische Dehnung des Werkzeugaufbaus korrigiert, Sinterwerkzeug d30) einer nicht-reaktiven B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>- (BT20a) sowie einer reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Pulvermischung (r-BT20a) mit jeweils 4,7 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven und einer Zielzusammensetzung von etwa 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> im Vergleich zu additivfreiem B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-H\*).

Die Verdichtungsgeschwindigkeit im Anschluss an die Lastaufgabe im Temperaturbereich > 1000 °C der Zusammensetzung mit 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> und oxidischen Sinteradditiven (BT20a, Abbildung 4.39) übersteigt die des additivfreien Materials und ist vergleichbar mit der von Materialien mit geringen Mengen oxidischer Sinteradditive (vgl. Abbildung 4.5, S. 69). Aus den Verdichtungskurven von Zusammensetzungen mit variablen TiB<sub>2</sub>-Gehalten zwischen 20 und 57 Vol.-% aber ohne oxidische Sinteradditive in

Abbildung 4.40 wird jedoch deutlich, dass die gesteigerte Sinteraktivität nicht ausschließlich auf die Verwendung zusätzlicher oxidischer Sinteradditive zurückgeführt werden kann. So ist auch die Zusammensetzung mit 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  ohne oxidische Sinteradditive (BT20) durch eine signifikant gesteigerte Sinteraktivität oberhalb von 1000 °C charakterisiert. Zwar zeigen die Zusammensetzungen mit 36 (BT36) bzw. 57 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT57) eine deutlich geringere Sinteraktivität in diesem Temperaturbereich, allerdings basieren diese auf einem vergleichsweise groben Ausgangspulver, da Zusammensetzungen mit  $\text{TiB}_2$ -Gehalten > 20 Vol.-% generell verkürzt aufbereitet wurden und damit die Sinteraktivität dieser Zusammensetzungen insgesamt als niedriger eingestuft werden kann. Darüber hinaus weisen die verkürzt aufbereiteten Pulver geringere Gehalte an Mahlabrieb auf (Tabelle 4.10), was untergeordnet ebenfalls zu einem veränderten Sinterverhalten beitragen kann.

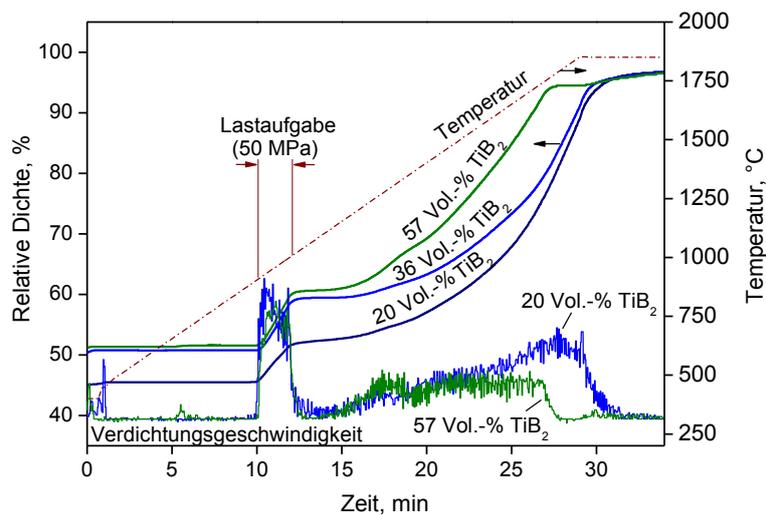


Abbildung 4.40: FAST/SPS-Verdichtungskurven bis 1850 °C (Sinterwerkzeug d30) mit exemplarisch dargestellter Verdichtungsgeschwindigkeit für nicht-reaktiv gesinterte  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite mit variablen  $\text{TiB}_2$ -Gehalten von 20 (BT20), 36 (BT36) oder 57 Vol.-% (BT57) jeweils ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive.

Unter Berücksichtigung der abweichenden Aufbereitungsprozedur wird dennoch deutlich, dass sich die Sinteraktivität von  $\text{B}_6\text{O}$ -Pulvern mit zunehmenden  $\text{TiB}_2$ -Gehalten sukzessive erhöht. Die exemplarische Darstellung der Verdichtungsgeschwindigkeiten in Abbildung 4.40 zeigt dabei zwei Maxima für die Sinteraktivität: ein vergleichsweise schmales Maximum bei etwa 1250 °C sowie ein breites Maximum oberhalb von etwa 1350 °C. Infolgedessen sind insbesondere die Verdichtungskurven von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Pul-

vern mit hohen  $\text{TiB}_2$ -Gehalten durch eine charakteristische Schulter der Verdichtungskurven in diesem Temperaturbereich gekennzeichnet. Die Verdichtung der nicht-reaktiven Zusammensetzung mit 57 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT57) kommt im Gegensatz zu Zusammensetzungen mit geringeren  $\text{TiB}_2$ -Gehalten bei einer Temperatur von etwa 1750 °C und einer relativen Dichte von 94 %tD relativ plötzlich und vollständig zum Erliegen. Dabei übersteigt die relative Dichte des Materials zu diesem Zeitpunkt die der additivfreien Zusammensetzung um etwa 25 % und die von nicht-reaktiven  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen mit 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT20; BT20a) um etwa 16 % bzw. für 36 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT36) um etwa 13 % (siehe Abbildung 4.39, Abbildung 4.40). Insgesamt kann damit das Material mit 57 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  trotz einer deutlich höheren Sinteraktivität bis zu Temperaturen von 1750 °C nicht höher als  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien mit geringeren  $\text{TiB}_2$ -Gehalten verdichtet werden, welche im gesamten Temperaturbereich durchgängig schwinden.

Die aus den Gefügeuntersuchungen ermittelte Restporosität von 3 – 4 % für alle nicht-reaktiv gesinterten  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive (Proben BT20; BT36; BT57) konnte im Falle der Probe mit 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT20) entgegen der generellen Beobachtung für FAST/SPS-verdichtete  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien auch über die indirekte Erhöhung der Sintertemperatur durch die Verwendung eines Sinterwerkzeuges mit größerem Innendurchmesser von 60 mm anstelle von 30 mm nicht reduziert werden und resultiert in einer identischen Dichte (Tabelle 4.10, S. 107). Die direkte Erhöhung der Sintertemperatur von 1850 °C auf 1900 °C im Falle der Zusammensetzung mit 36 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  (BT36) ist sogar von einer geringfügigen Verringerung der Dichte von 94,7 auf 93,1 %tD begleitet.

Für  $\text{TiB}_2$ -Gehalte  $\leq 20$  Vol.-% (BT20a; BT06a) konnte eine vollständige Verdichtung über die zusätzliche Verwendung von 4,7 – 4,8 Ma.-% oxidischer Sinteradditiven erreicht werden. Dabei ist für einen Anteil von 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  eine Sintertemperatur von mindestens 1900 °C (Sinterwerkzeug d30) notwendig. Für größere Sinterwerkzeuge mit 60 mm Innendurchmesser kann die Sintertemperatur sowohl für  $\text{TiB}_2$ -Gehalte von 20 Vol.-% (BT20a) als auch 6 Vol.-% (BT06a) ohne Verringerung der erreichten Verdichtung auf 1850 °C bei ansonsten gleichen Sinterparametern reduziert werden (Tabelle 4.10). Ein eindeutiger Effekt zusätzlicher oxidischer Sinteradditive auf das Verdichtungsverhalten nicht-reaktiver  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite konnte aus den aufgezeichneten Stempelwegen jedoch nicht abgeleitet werden.

#### 4.3.1.2 Phasen und Mikrostruktur

Eine Zusammenfassung zur Phasenbildung in nicht-reaktiv verdichteten  $B_6O/TiB_2$ -Materialien ist in Tabelle 4.10 auf Seite 107 gegeben. Die XRD-Analyse zeigt eine Zusammensetzung aus  $B_6O$  und  $TiB_2$  für alle nicht-reaktiv hergestellten Materialien. Dabei treten weder mögliche Reflexe kristalliner Al-Y-Phasen im Fall von Zusammensetzungen mit zusätzlichen oxidischen Additiven (Proben BT20a; BT06a) noch eine Kristallisation separater WC-Phasen in Zusammensetzungen ohne oxidische Sinteradditive (Proben BT20; BT36; BT57) auf.

Die mikrostrukturellen Untersuchungen belegen, dass sich für alle Werkstoffe  $TiB_2$ -Körner mit meist unregelmäßiger Morphologie homogen in einer Matrix aus  $B_6O$  verteilen (Abbildung 4.41 – Abbildung 4.43). Dabei beträgt die Korngröße einzelner  $TiB_2$ -Partikel durchschnittlich  $0,5 - 1 \mu m$ , selten auch bis  $3 \mu m$ , für Werkstoffe auf Basis von Pulvern, die für 6 h im Attritor aufbereitet wurden (Zusammensetzungen mit  $TiB_2 \leq 20 \text{ Vol.-%}$ ; Proben BT20, BT20a, BT06a) und fällt mit durchschnittlich  $1 - 1,5 \mu m$ , selten auch bis  $3,5 \mu m$ , für Zusammensetzungen mit einer verkürzten Aufbereitungsdauer von 2 h (Proben mit  $TiB_2 > 20 \text{ Vol.-%}$ , BT36, BT57) geringfügig größer aus.

Die Gefüge der nicht-reaktiven Materialien mit variablen Gehalten an  $TiB_2$  zwischen 20 und 57 Vol.-% ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive stellt Abbildung 4.41 gegenüber. Es wird deutlich, dass  $TiB_2$  für Materialien mit einem  $TiB_2$ -Gehalt von 20 und 36 Vol.-% diskontinuierlich in die  $B_6O$ -Matrix eingelagert ist. Dagegen bildet sich bei 57 Vol.-%  $TiB_2$  ein Durchdringungsgefüge aus, in welchem sowohl  $TiB_2$  als auch  $B_6O$  eine kontinuierliche Phase bilden. Wie Abbildung 4.41d exemplarisch zeigt, sind die  $TiB_2$ -Körner aller WC-gemahlenen, nicht-reaktiven Materialien (Zusammensetzungen ohne oxidische Sinteradditive) im Rückstreuелеktronenkontrast durch einen hellen Saum mit einer Breite von durchschnittlich  $100 \text{ nm}$ , selten auch  $200 - 300 \text{ nm}$ , charakterisiert. EDX-Untersuchungen resultieren in einer Zusammensetzung aus Ti, W und B und deuten damit zusammen mit der Abwesenheit separater W-Phasen in den korrespondierenden Röntgenbeugungsdiffraktogrammen auf die Bildung einer zu  $TiB_2$  isostrukturellen  $(Ti,W)B_2$ -Randphase hin. Elektronenbeugung und EDX-Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnten die Bildung eines  $(Ti,W)$ -Mischborids mit der hexagonalen Raumgruppe  $P_6/mmm$  verifizieren [Thi12].

Alle ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive auf Basis einer nicht-reaktiven Herstellungsroutine verdichteten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite, weisen eine Restporosität im Bereich

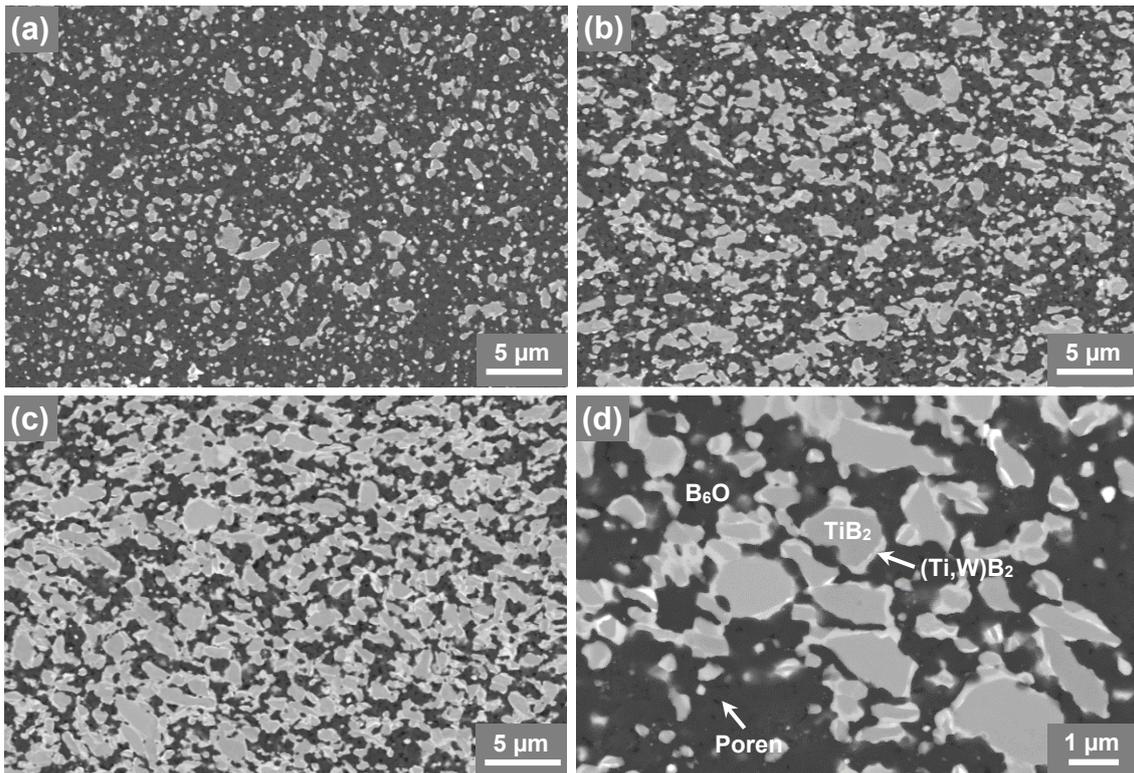


Abbildung 4.41: BSE-Aufnahmen ionenpolierte Gefüge von nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ohne zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven ( $1850\text{ °C}/d30$ ) mit variablen  $TiB_2$ -Gehalten von a) 20 (BT20), b,d) 36 (BT36) und c) 57 Vol.-% (BT57).

von 3 – 4 Vol.-% auf, welche mittels Grauwertsegmentation auf Basis von BSE-Aufnahmen ionenpolierter Querschliffe ermittelt wurde und insbesondere bei höherer Vergrößerung in Abbildung 4.41d erkennbar ist. Dagegen belegen die Gefügaufnahmen der Materialien mit 20 und 6 Vol.-%  $TiB_2$  (BT20a, BT06a) in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43, dass die Verwendung zusätzlicher  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditive in porenfreien Gefügen resultiert. Die oxidischen Sinteradditive bilden ein Glas in den  $B_6O$ -Kornzwickeln, das sich homogen im Gefüge verteilt. EDX-Messungen dieser überwiegend 100 – 200 nm, selten 500 nm großen amorphen Bereiche zeigen eine Zusammensetzung aus Al, Y, B und O. Daneben können zumindest im Material mit 6 Vol.-%  $TiB_2$  (Probe BT05a) vereinzelt bis zu 5 µm große Körner von  $AlB_3$  nachgewiesen werden (Abbildung 4.43). Damit entspricht die Sekundärphasenbildung in nicht-reaktiven  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen mit oxidischen Sinteradditiven qualitativ weitestgehend der in FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$ -Materialien mit vergleichbaren Additivzusammensetzungen. Deutlich ist jedoch eine wesentlich geringere Tendenz zur Boridbildung.

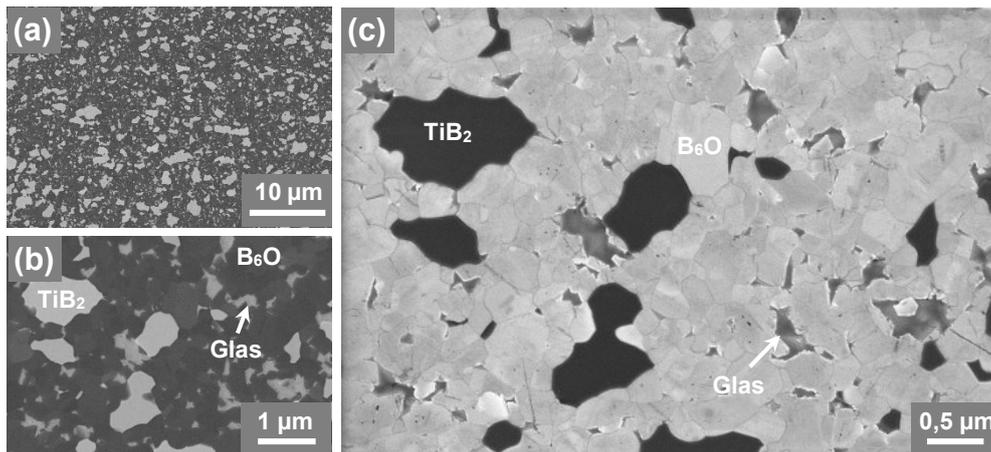


Abbildung 4.42: a, b) SE- und c) Inlens-SE-Gefügeaufnahme (identische Probenposition zu (b) des unter Verwendung zusätzlicher oxidischer Sinteradditive nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  (BT20a, 1900 °C/d30).

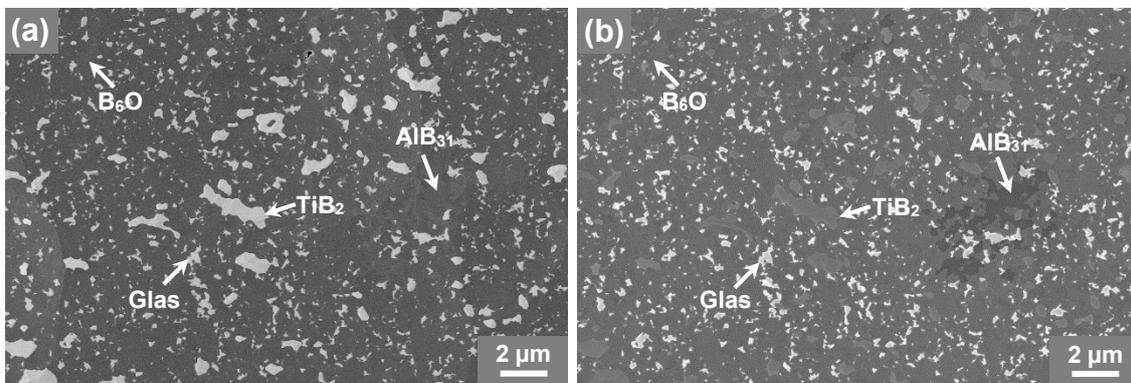


Abbildung 4.43: a) SE- und b) Inlens-SE-Aufnahme von identischer Probenposition des ionenpolierten Gefüges eines nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit 6 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Additiven (BT06a, 1850 °C/d60).

Abbildung 4.42c veranschaulicht die  $B_6O$ -Kornstruktur anhand einer Inlens-SE-Aufnahme, wie sie charakteristisch für alle nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ist. Die auf Basis dieser Aufnahmen mittels Linearanalyse exemplarisch ermittelte Korngrößenverteilung für das Material mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (BT20a) listet Tabelle 4.11 auf. Insbesondere die Werte für die  $TiB_2$ -Phase, in geringerem Ausmaß aber auch die Werte für die amorphe Phase sind hierbei aufgrund der geringen Anzahl von Einzelmessungen nur als Näherung anzusehen. Im Vergleich zu FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen mit oxidischen Additiven fällt die Korngrößenverteilung für nicht-reaktive  $B_6O/TiB_2$ -Komposite geringfügig schmäler und die mittlere  $B_6O$ -Korngröße etwa 15 % geringer aus (vgl. Abbildung 4.33, S. 98). Dies ist insbesondere durch die Verwendung eines feineren  $B_6O$ -Ausgangspulvers ( $B_6O-F$ ) gegenüber Materialien mit oxidischen Sinteradditiven ( $B_6O-H$ ) bedingt. Für  $B_6O/TiB_2$ -Materialien

mit einer verkürzten Aufbereitung von 2 h ( $\text{TiB}_2 > 20$  Vol.-%, Proben BT36; BT57) kann qualitativ eine geringfügig größere mittlere  $\text{B}_6\text{O}$ -Korngröße festgestellt werden. Diese wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert.

Tabelle 4.11: Korngrößenverteilung für einen nicht-reaktiv und einen reaktiv hergestellten  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposit mit jeweils 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  und 4,7 Ma.-% oxidischen Sinteradditiven (BT20a; r-BT20a). Aufgrund der deutlich geringeren Anzahl an Einzelkornmessungen unterliegen die ermittelten Werte für  $\text{TiB}_2$  und der amorphen Phase im Vergleich zur  $\text{B}_6\text{O}$ -Vermessung einer höheren Unsicherheit.

	Anzahl gemessener Partikel	Korngröße, $\mu\text{m}$		
		$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
<b>Nicht-reaktive Herstellungsroutine</b>				
$\text{B}_6\text{O}$	1611	0,08	0,22	0,51
$\text{TiB}_2$	154	0,21	0,64	1,47
amorphe Phase	452	0,04	0,11	0,33
<b>Reaktive Herstellungsroutine</b>				
$\text{B}_6\text{O}$	1615	0,07	0,16	0,32
$\text{TiB}_2$	262	0,10	0,26	0,47
amorphe Phase	263	0,03	0,09	0,27

### 4.3.2 Reaktiv hergestellte $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite

#### 4.3.2.1 Verdichtung und Phasenbildung

Der Vergleich der FAST/SPS-Sinterkurven in Abbildung 4.39 (S. 108) verdeutlicht, dass sich das Verdichtungsverhalten reaktiver B/ $\text{TiO}_2$ -Mischungen signifikant von dem nicht-reaktiv hergestellter  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Werkstoffe unterscheidet. Neben der nochmals gegenüber additivfreien Zusammensetzungen leicht höheren Kompaktion des Materials während der Lastaufgabe, findet bereits vor dem Aufbringen der Last, zunächst langsam ab 750 °C dann sprunghaft zwischen 790 °C und 820 °C, eine Verdichtung des Materials statt. Wie die herausgestellte Verdichtungskurve des Werkstoffs mit einer Zielzusammensetzung von etwa 20 Vol.-%  $\text{TiB}_2$  und 4,7 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven (r-BT20a) in Abbildung 4.44 zeigt, ist diese sprunghafte Verdichtung im gekennzeichneten Bereich »A« begleitet von einem plötzlichen Abfall der Heizleistung und deutet damit auf einen hohen zusätzlichen Wärmeintrag aus der Probe selbst und somit auf eine exotherme Reaktion hin. Die DTA/TG Analyse einer B/ $\text{TiO}_2$ -Mischung identischer Zusammensetzung jedoch ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditive (entsprechend der Zusammensetzung r-BT20) in Abbildung 4.45 bestätigt diese Annahme. Bis zu einer Temperatur von etwa 500 °C ist die B/ $\text{TiO}_2$ -Mischung zunächst durch eine Masseabnahme von etwa 0,75 Ma.-% charakterisiert, welche von einer schwachen aber signifikanten Exothermie begleitet ist.

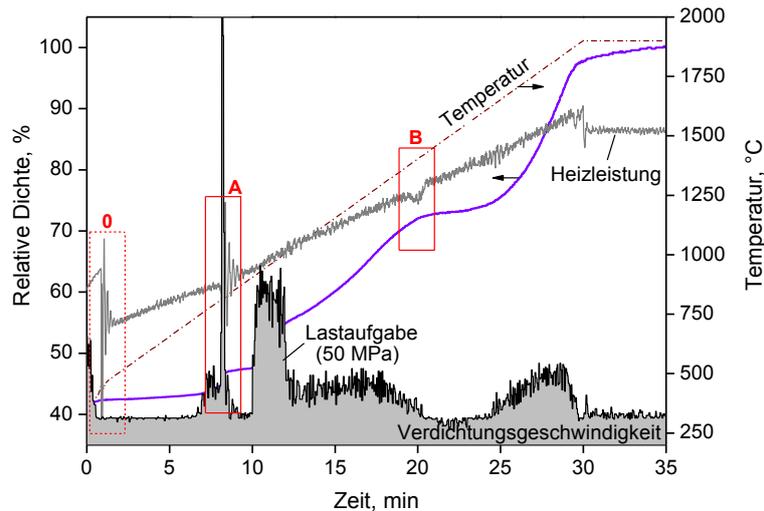


Abbildung 4.44: FAST/SPS-Verdichtungskurve, -geschwindigkeit und Heizleistung als Funktion der Zeit/Temperatur einer reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung mit einer Zielzusammensetzung von etwa 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> und 4,7 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (r-BT20a). Rot markierte Bereiche »A« und »B« kennzeichnen den sprunghaften Abfall der Heizleistung als Resultat der exothermen Bildung von TiB<sub>2</sub> (Bereich »A«) und B<sub>6</sub>O (Bereich »B«) bei etwa 780 °C bzw. 1400 °C. Der Heizleistungsabfall im gestrichelten Bereich »0« stellt keinen Probeneffekt dar, sondern korreliert mit dem Wechsel von leistungs- zu pyrometerkontrollierter Temperaturregelung bei 450 °C im verwendeten FAST/SPS-Sinterregime.

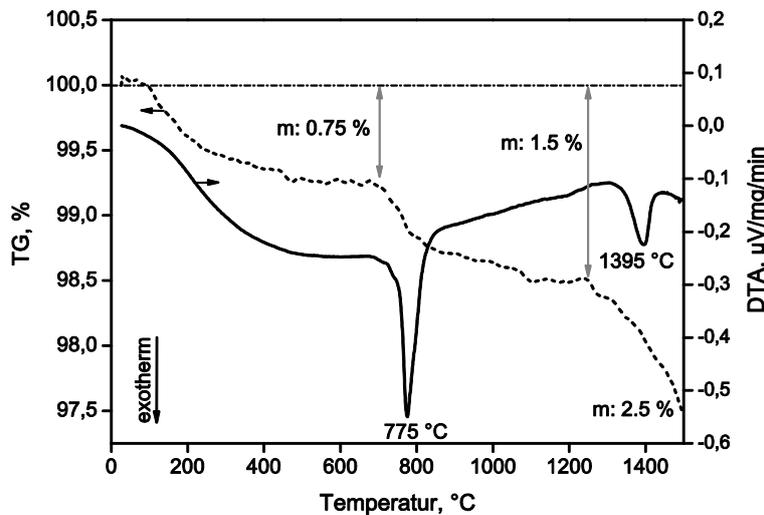


Abbildung 4.45: DTA/TG-Kurven bis 1500 °C einer reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung aus 64,4 Ma.-% Bor, 34,0 Ma.-% TiO<sub>2</sub> und 1,6 Ma.-% WC (entspricht Zusammensetzung r-BT20).

Die ausgeprägte exotherme Reaktion setzt dann bei 700 °C ein, endet bei etwa 830 °C und weist eine Peaktemperatur von 775 °C auf. Im Verlauf der exothermen Reaktion findet ein leichter Masseverlust von etwa 0,5 Ma.-% statt. Die Ergebnisse der XRD-Analyse von Sinterabbruchfahrten vor und nach dem exothermen Effekt auf Basis der Zusammensetzung r-BT20 in Abbildung 4.46 zeigen, dass während der Reaktion TiB<sub>2</sub> auf Kosten

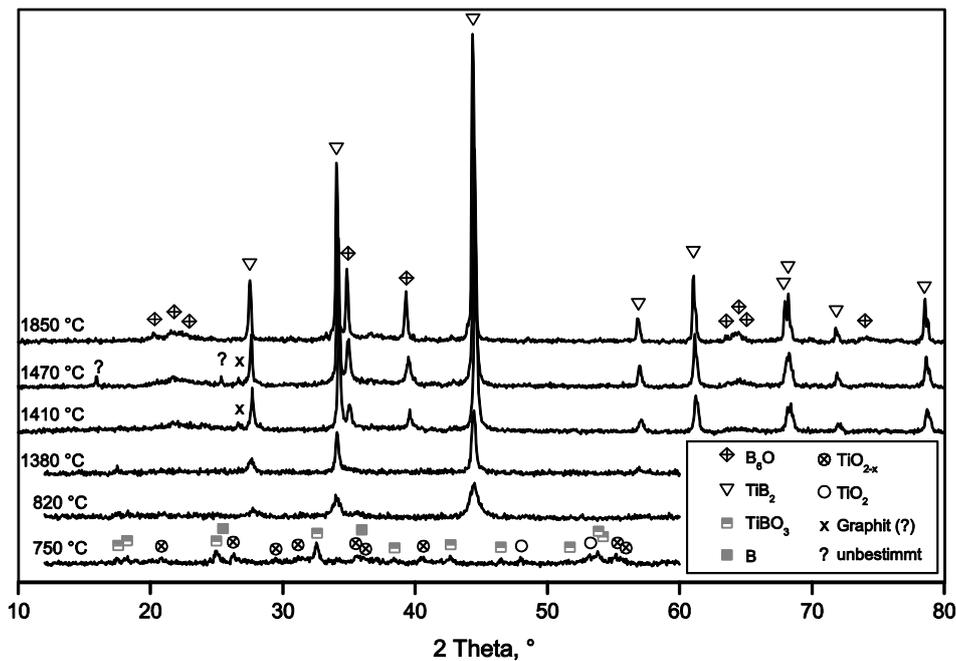


Abbildung 4.46: Röntgenbeugungsdiffraktogramme einer reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung aus 64,4 Ma.-% Bor, 34,0 Ma.-% TiO<sub>2</sub> und 1,6 Ma.-% WC (entsprechend Zusammensetzung r-BT20a) bei verschiedenen Sintertemperaturen. Mit Ausnahme der Daten bei 1850 °C resultieren alle Messungen aus FAST/SPS Abbruchfahrten ohne isothermale Haltezeit (Sinterwerkzeug d30). Das Diffraktogramm der bei 1470 °C gesinterten Probe zeigt zwei unerklärte Reflexe, die nicht auf Basis der verwendeten ICSD zugeordnet werden konnten (Bezeichnung mit »?«). Der mit »X« markierte schwache Reflex bei 1410 °C und 1470 °C ist möglicherweise auf Reste von Graphitfolie aus dem FAST/SPS Werkzeugaufbau zurückzuführen.

von oxidischen Ausgangsphasen gebildet wird. Während sich das Material bei 750 °C aus TiO<sub>2</sub>, einer TiO<sub>2-x</sub> Phase (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> und Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> konnten zugewiesen werden), TiBO<sub>3</sub> und  $\beta$ -Bor (jedoch überwiegend amorph) zusammensetzt, treten nach der Reaktion bei 850 °C lediglich Reflexe von TiB<sub>2</sub> und  $\beta$ -Bor auf. Dabei deuten die relativ große Breite und geringe Intensität der TiB<sub>2</sub>-Reflexe auf eine anfänglich niedrige Kristallinität sowie einen geringen Gesamtanteil des gebildeten Titandiborids hin. Die Gegenüberstellung der Diffraktogramme der Abbruchfahrten belegt jedoch eine sukzessive Erhöhung der Kristallinität bzw. des TiB<sub>2</sub> Anteils mit zunehmender Sintertemperatur (Abbildung 4.46).

Im Anschluss an die initiale TiB<sub>2</sub>-Bildung um 775 °C nimmt die Verdichtungsgeschwindigkeit zunächst deutlich ab (Abbildung 4.44). Im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000 °C setzt dann bis zu einer Sintertemperatur von etwa 1400 °C eine weitere intensive Verdichtung des Materials ein. Der Vergleich der Sinterkurven in Abbildung 4.39 (S. 108) zeigt, dass die dabei erreichte Verdichtungsgeschwindigkeit die des nicht-reaktiven B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposits gleicher Zielzusammensetzung deutlich übersteigt und in einer 15 – 20 % höheren relativen Dichte bei einer Sintertemperatur von 1400 °C resultiert. Diese

Verdichtungsphase wird abgeschlossen durch einen leichten und reproduzierbaren Einbruch der Heizleistung bei etwa 1400 °C (Bereich »B«, Abbildung 4.44), welcher auf eine weitere Exothermie, jedoch mit deutlich geringerer Intensität als der bei 775 °C auftretenden Reaktion, hindeutet. In der DTA/TG-Analyse des Materials in Abbildung 4.45 ist diese Exothermie durch eine Peaktemperatur von 1395 °C und einer gleichzeitigen Massereduktion von etwa 1 % charakterisiert. Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiffraktogramme der durchgeführten Abbruchfahrten vor und nach der Reaktion deutet auf eine Kristallisation von  $B_6O$  auf Kosten von verbliebenem Bor hin (Abbildung 4.46). Dabei wird im Fall von stöchiometrischen Startzusammensetzungen Bor vollständig aufgebraucht. Analog zur Bildung von  $TiB_2$  ist auch für die vollständige Kristallisation von  $B_6O$  eine höhere Sintertemperatur erforderlich, wie die Zunahme der Intensität bei gleichzeitiger Reduktion der Breite der  $B_6O$ -Reflexe für Sinterfahrten bei höheren Temperaturen zeigt (Abbildung 4.46). Unmittelbar im Anschluss an die initiale Bildung von kristallinem  $B_6O$  bei 1395 °C stagniert die Verdichtung und setzt erst wieder ab einer Temperatur von etwa 1650 °C ein. Da nicht-reaktive  $B_6O/TiB_2$ -Mischungen mit vergleichbarer Zusammensetzung keine Stagnation der Verdichtungsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich aufweisen (vgl. Abbildung 4.39, S. 108), reduziert sich die anfänglich hohe Differenz der relativen Dichte zwischen beiden Herstellungsroutinen zu Gunsten der reaktiven Sinterung auf etwa 5 % bei 1650 °C. Wie die resultierenden Dichten am Ende des Sinterzyklus in Tabelle 4.10 (S. 107) zeigen, kann die reaktive  $B/TiO_2$ -Mischung mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (r-BT20a) entgegen des nicht-reaktiven Materials gleicher Zusammensetzung (BT20a) bereits bei 1850 °C (Sinterwerkzeug d30) und damit einer 50 K niedrigeren Sintertemperatur vollständig verdichtet werden. Die im nachfolgenden Abschnitt dargestellten Gefügeuntersuchungen belegen ferner eine vollständige Verdichtung auch für andere untersuchte reaktive Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven (11 Vol.-%  $TiB_2$ : r-BT11a; 20 Vol.-%  $TiB_2$  und Borüberschuss: r-BT20ae). Dagegen weisen Zusammensetzungen ohne oxidische Sinterhilfsmittel (r-BT20; r-BT20e), entsprechend der Beobachtungen für nicht-reaktive  $B_6O/TiB_2$ -Komposite, eine signifikante Restporosität auf, welche mit einem Anteil von 1 – 2 Vol.-% jedoch vergleichsweise gering ausfällt. Insbesondere das Material mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  und 12 Ma.-% Borüberschuss (r-BT20e) kann trotz höherer Sintertemperaturen von 1900 °C und gleichzeitiger Verwendung eines größeren Sinterwerkzeugs mit 50 mm Innendurchmesser nur annähernd vollständig verdichtet werden.

Eine Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung für reaktiv verdichtete  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ist in Tabelle 4.10 (S. 107) gegeben. Neben der Bildung von  $B_6O$  und  $TiB_2$  in allen untersuchten Zusammensetzungen deutet die XRD-Analyse zusätzlich auf Reste von nicht-umgesetzten Bor in Zusammensetzungen mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie hin (r-BT20e; rBT20ae). Darüber hinaus ist  $B_6O$  in diesen Werkstoffen tendenziell durch eine geringere Kristallinität charakterisiert. In Übereinstimmung mit der Phasenbildung in nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite treten weder kristalline Al-Y-Sekundärphasen im Falle der Verwendung zusätzlicher oxidischer Sinteradditive noch separate, kristalline Wolframphasen im Falle der Aufbereitung der Pulver mit WC-Mahlkugeln auf.

#### 4.3.2.2 Mikrostruktur

Das Gefüge des reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit einer Zielzusammensetzung von etwa 20 Vol.-%  $TiB_2$  und 4,7 Ma.-% oxidischen Sinteradditiven (Material r-BT20a) in Abbildung 4.47 ist durch eine homogene Verteilung von  $TiB_2$  in einer Matrix aus  $B_6O$  sowie einer amorphen Phase in den  $B_6O$ -Kornzwickeln charakterisiert.  $TiB_2$ -Körner sind überwiegend facettiert und weisen häufig eine hexagonale Morphologie auf. Der mittels Flächenanalyse abgeschätzte Gesamtanteil von  $TiB_2$  entspricht mit  $20 \pm 1$  Vol.-% der berechneten Zusammensetzung. Der Vergleich mit den bei identischer Vergrößerung aufgenommenen Gefügen des nicht-reaktiv hergestellten Komposits gleicher Zusammensetzung (Abbildung 4.42, S. 113) zeigt, dass die reaktive Herstellungsroutine in deutlich feineren Gefügen resultiert.

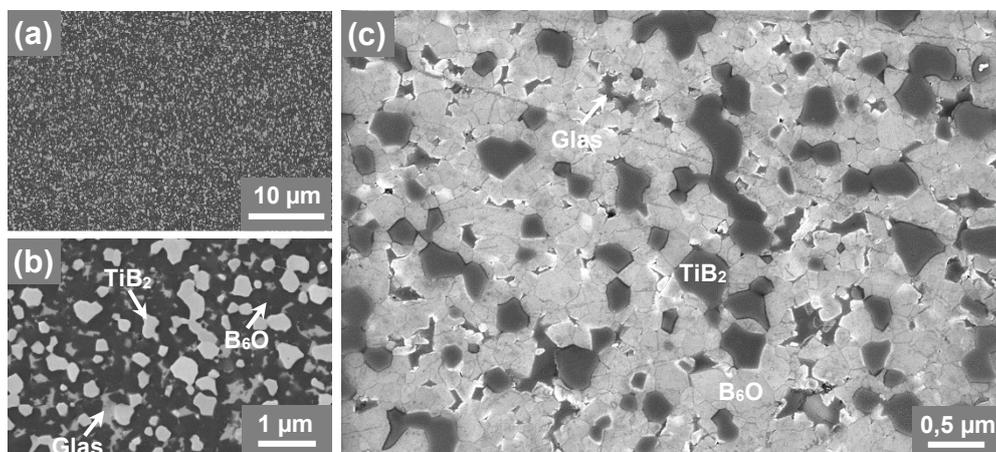


Abbildung 4.47: a, b) SE- und c) Inlens-SE-Gefügeaufnahme (identische Probenposition zu (b)) eines unter Verwendung zusätzlicher oxidischer Sinteradditive reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  (r-BT20a, 1850 °C/d30).

Die Ergebnisse der quantitativen Korngrößenanalyse in Tabelle 4.11 (S. 114) belegen eine gegenüber dem nicht-reaktiv hergestellten Komposit gleicher Zusammensetzung deutlich schmalere Korngrößenverteilung mit einer um 25 % bzw. 60% geringeren mittleren Korngröße für  $B_6O$  und  $TiB_2$ . Dabei sind die ermittelten Werte für  $TiB_2$  aber auch die der zusätzlich aufgeführten amorphen Phase, aufgrund einer relativ geringen Anzahl von Einzelmessungen, nur als grobe Orientierung zu betrachten. Für die Zugabe von vorgemahlenem  $B_6O$  zu einer stöchiometrisch zusammengesetzten reaktiven B/ $TiO_2$ -Ausgangsmischung im Falle des Materials mit 11 Vol.-%  $TiB_2$  (Probe r-BT11a) deuten die qualitativen Gefügeuntersuchungen auf eine geringfügig breitere  $B_6O$ -Korngrößenverteilung hin.

Abbildung 4.48 zeigt am Beispiel von Gefügaufnahmen des Materials mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  (Probe r-BT20), dass sich der aus der Pulveraufbereitung eingebrachte WC-Abrieb im Falle von Zusammensetzungen ohne oxidische Sinteradditive inhomogen im Gefüge verteilt und ähnlich der nicht-reaktiven Herstellungsroutine eine Kern-Hülle-Struktur mit  $TiB_2$  ausbildet.

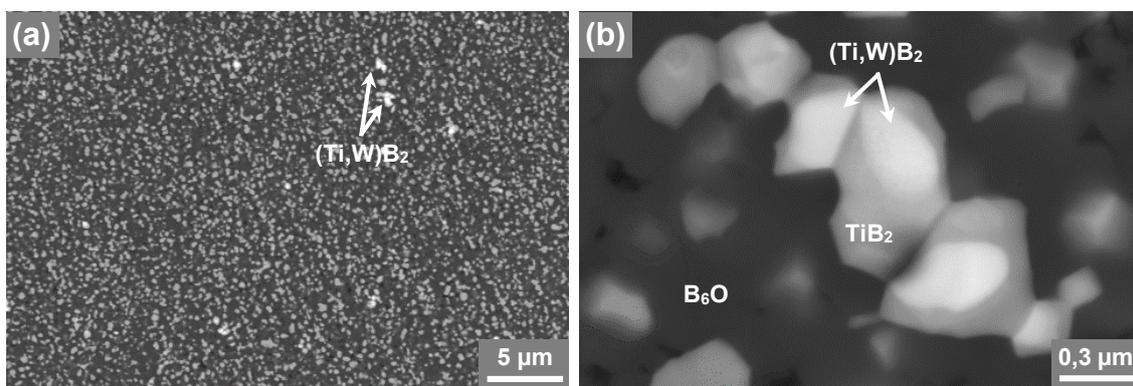


Abbildung 4.48: a) BSE- und b) SE-Gefügaufnahme (ionenpoliert) eines reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  ohne oxidische Sinterhilfsmittel (Probe r-BT20, 1850 °C/d30).

Im Gegensatz zu nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen konzentriert sich Wolfram dabei im Kern und nicht im Randbereich (vgl. Abbildung 4.41, S. 112). Die geringe Größe des W-haltigen Kerns von etwa 200 – 300 nm erlaubt keine eindeutige Spezifizierung der genauen Zusammensetzung mittels EDX-Untersuchungen am FESEM. Aus phasenchemischen Überlegungen aber auch der teilweise beobachteten hexagonalen Morphologie des Kerns in Abbildung 4.48b ist jedoch entsprechend der Beobachtungen für nicht-reaktiv hergestellte Kompositen auch in diesem Fall von der Bildung eines zu  $TiB_2$  isostrukturellen (Ti,W)-Mischborids auszugehen.

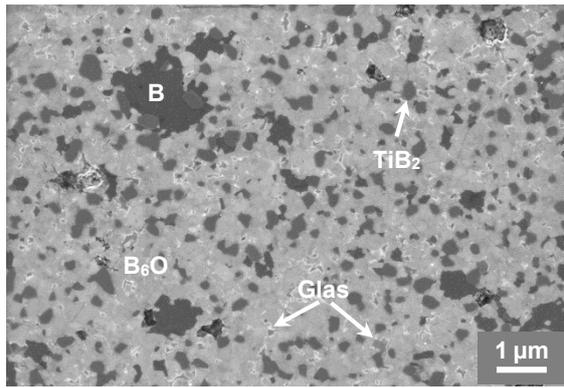


Abbildung 4.49: Inlens-SE-Gefügeaufnahme des reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit 20 Vol.-%  $TiB_2$ , oxidischen Sinteradditiven und reduzierter Sauerstoffstöchiometrie (Probe r-BT20ae, 1850 °C/d30).

In allen reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie (Proben r-BT20e, r-BT20ae), dabei bevorzugt in der Zusammensetzung mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven (r-BT20ae), treten bis zu 1 µm große Bereiche von Bor auf (Abbildung 4.49) bei denen es sich wahrscheinlich um nicht-umgesetztes Material aus der Einwaage handelt. Im Vergleich zu Metallboriden wie z. B.  $AlB_{31}$  grenzt sich die Phase in SEM-

Untersuchungen durch eine nochmals geringere Ausbeute an niederenergetischen SE2-Elektronen und das Fehlen von Nebenelementen bei der EDX-Analyse ab. Ferner zeigt Bor im Gegensatz zu den Metallboriden häufig Schleifspuren aus der Querschliffpräparation infolge einer geringeren Härte.

Insbesondere die reaktive  $B/TiO_2$ -Mischung mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie (r-BT20e), zu geringerem Maße jedoch auch alle anderen in dieser Arbeit hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive, sind durch eine schlechte Anbindung von  $TiB_2$  an die umgebene  $B_6O$ -Matrix charakterisiert. Wie Abbildung 4.50 exemplarisch am Beispiel des Gefüges von Material r-BT20e zeigt, resultiert dies in einem Ausbrechen der  $TiB_2$ -Körner während der mechanischen Schliffpräparation, wodurch der (falsche) Eindruck einer ausgeprägten Porosität entsteht.

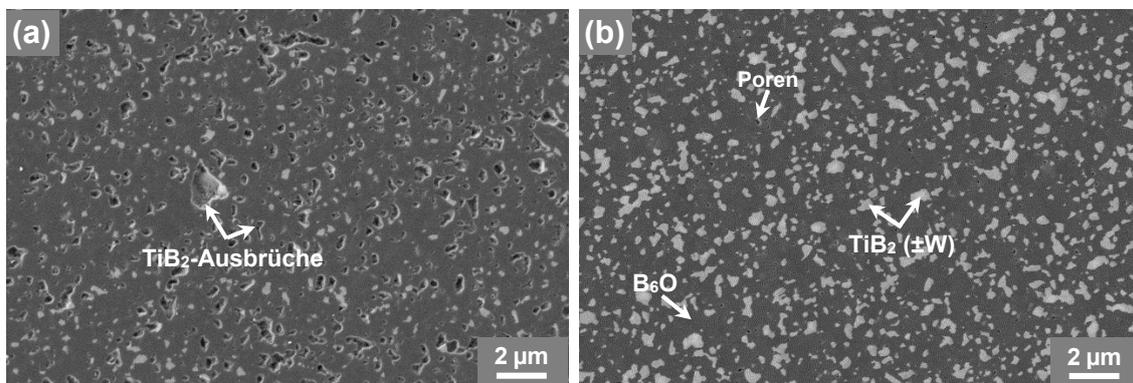


Abbildung 4.50: SE-Gefügeaufnahmen a) vor und b) nach einer Ionenpolitur des reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposits mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive (Probe r-BT20e, 1900 °C/d50).

## 4.4 Gefügeanalytische Kurzcharakterisierung der Referenzmaterialien

### 4.4.1 Borcarbid

Das kommerzielle Referenzmaterial ESK Tetrabor© ist durch eine gemessene Dichte von  $2,51 \text{ g/cm}^3$  (offene Porosität 0,1 Vol.-%) charakterisiert. XRD- und SEM/EDX-Analysen zeigen, dass sich das Material aus Borcarbid mit etwa 10 Vol.-% Graphit zusammensetzt. Wie aus der Gefügaufnahme in Abbildung 4.51a deutlich wird, ist Borcarbid meist polysynthetisch verzwillingt und weist eine Korngröße von etwa  $5 - 15 \mu\text{m}$  auf. Graphit-ausscheidungen mit Abmessungen von  $1 - 5 \mu\text{m}$  finden sich überwiegend in den Kornzwickeln und sind homogen im Gefüge verteilt. Vereinzelt tritt  $\text{TiB}_2$  mit einem Korndurchmesser von bis zu  $2 \mu\text{m}$  auf. Die untersuchte Probe zeigt keine Restporosität.

### 4.4.2 Kubisches Bornitrid

Bei der kommerziellen Schneidkeramik DBC50© von Element Six handelt es sich um eine etwa  $0,5 \text{ mm}$  dicke Schicht aus  $\text{TiC}$ -gebundenem kubischen Bornitrid auf einem WC-basierenden Substrat. Die SEM-Gefügaufnahme in Abbildung 4.51b, zeigt eine homogene Verteilung von meist facettierten, teilweise auch unregelmäßig gebrochenen cBN-Körnern mit einer Größe von  $0,2 - 1 \mu\text{m}$ , selten  $2 \mu\text{m}$ , in einer Matrix aus  $\text{TiC}$ . Der Gesamtanteil an c-BN entspricht der Herstellerangabe von etwa 50 Vol.-%. Daneben treten unregelmäßig geformte Bereiche aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Größe von  $0,2 - 0,5 \mu\text{m}$  und einem Gesamtanteil von etwa 5 – 10 Vol.-% auf. XRD-Untersuchungen deuten zusätzlich auf geringe Mengen von  $\text{TiB}_2$  im Gefüge hin.

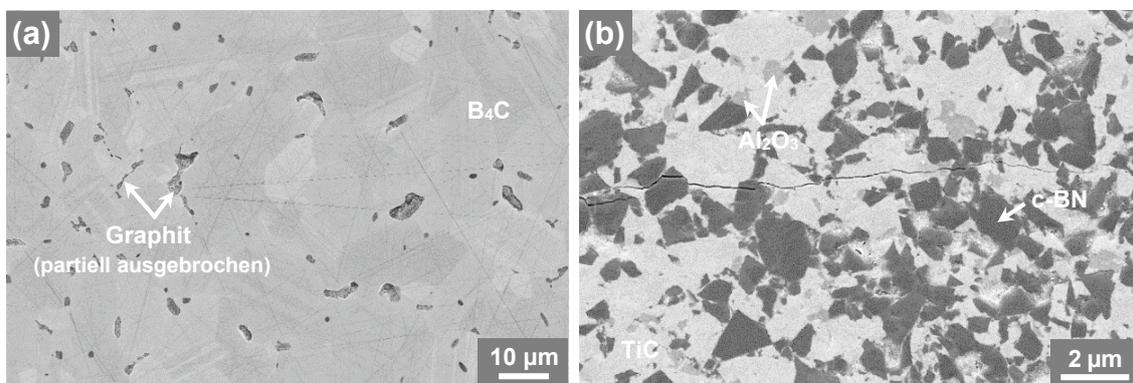


Abbildung 4.51: a) Inlens-SE-Gefügaufnahme des Borcarbid-Referenzmaterials (Tetrabor, ESK). b) SE-Gefügaufnahme einer auf cBN-basierenden Schneidkeramik (DBC50©, Element Six). Der mittig im Gefüge verlaufende Riss resultiert aus einem bei  $400^\circ\text{C}$  gesetzten Vickersdruck und zeigt ein überwiegend transkristallines Bruchverhalten mit nur gelegentlich auftretender Rissablenkung an c-BN-Partikeln an.

#### 4.4.3 FAST/SPS-verdichtetes B<sub>6</sub>O mit abnormalem Kornwachstum

Der aus früheren Untersuchungen des IKTS Dresden hervorgegangene und in einem Sinterwerkzeug mit 70 mm Innendurchmesser bei 1850 °C FAST/SPS-verdichtete B<sub>6</sub>O-Werkstoff »1153« mit 2,6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven und einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,61 zeichnet sich durch ein ausgeprägtes abnormales Kornwachstum einzelner B<sub>6</sub>O-Individuen aus. Wie die Gefügeaufnahme in Abbildung 4.52 zeigt, treten B<sub>6</sub>O-Körner mit einer Größe von bis zu 20 µm auf. Diese sind meist deutlich facettiert und weisen häufig einen rhomboedrischen Habitus auf. Typisch ist die Ausbildung von Zwillingen, dabei insbesondere von Kontaktzwillingen bei denen zwei Individuen einen schwalbenschwanz- bzw. V-förmigen Zwillings entsprechend der schematischen Zeichnung in Abbildung 4.52b ausbilden. Die Riesenkörner sind in einer B<sub>6</sub>O-Matrix mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,2 – 0,4 µm eingebettet. XRD- und SEM/EDX-Untersuchungen zeigen, dass die verwendeten Sinteradditive eine amorphe Phase in den Kornwickeln formen (Abbildung 4.52a, hell), welche homogen im Material verteilt ist und eine durchschnittliche Größe von 0,2 bis 0,3 µm aufweist. Daneben treten locker gepackte AlB<sub>31</sub>-Cluster mit etwa 10 – 20 µm Durchmesser und ca. 0,5 – 1 µm Durchmesser einzelner Körner auf (Abbildung 4.52b, dunkel). Auf Grundlage der bekannten Zusammensetzung und Dichte ist für das Material eine relative Dichte von 98,8 %tD ermittelt worden. Die Gefügeuntersuchungen belegen nur vereinzelt vorkommende Poren im Kontaktbereich zu größeren B<sub>6</sub>O-Körnern.

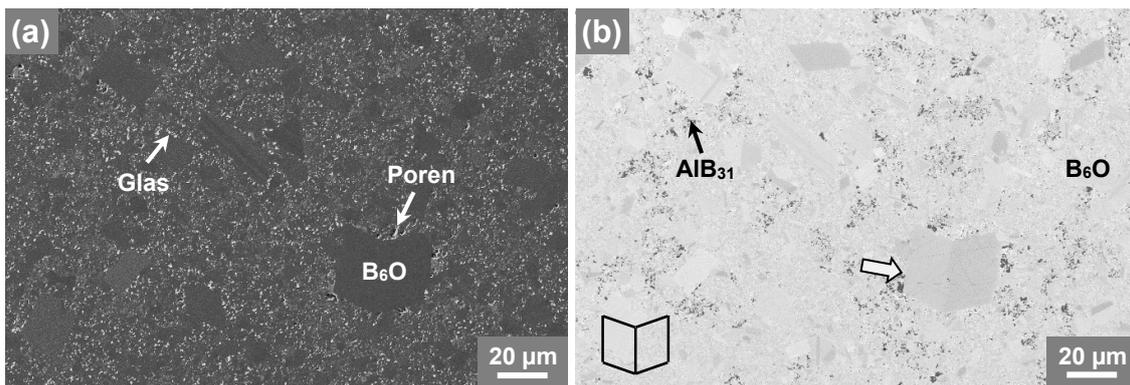


Abbildung 4.52: a) SE- und b) Inlens-SE-Gefügeaufnahme von identischer Probenposition des Referenzmaterials »1153« mit ausgeprägtem abnormalem B<sub>6</sub>O-Kornwachstum (FAST/SPS, T<sub>s</sub>1850 °C/d70, 2,6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die deutlich facettierten B<sub>6</sub>O-Riesenkörner mit bis zu 20 µm Durchmesser bilden häufig V-förmige Kontaktzwillinge entsprechend dem markierten Korn in der Bildmitte bzw. der Skizze links unten in Abbildung (b).

## 4.5 Mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften

### 4.5.1 Härte unter Raum- und Hochtemperaturbedingungen

Die mittels Vickers Eindringversuchen und Nanoindentation ermittelten Härten ausgewählter B<sub>6</sub>O-Werkstoffe sowie des kommerziellen B<sub>4</sub>C- und c-BN-Referenzmaterials unter Raumtemperaturbedingungen stellt Tabelle 4.12 gegenüber. Eine vollständige Übersicht aller ermittelten Härten sowie anderer mechanischer Eigenschaften in Verbindung mit verdichtungstechnologischen Details ist in Tabelle A7 (S. 202) gegeben.

Tabelle 4.12: Übersicht der ermittelten Härten ausgewählter Materialien.

	Härte, GPa			
	HV <sub>0,05</sub>	HV <sub>0,4</sub>	HV <sub>5</sub>	Nanoindentation (NH <sub>0,07</sub> )
<b>B<sub>6</sub>O-Einkristallmessung</b>				
FAST/SPS, Referenzmaterial »1153«	49,1 ± 1,1	-	25,6 ± 0,2	-
<b>Additivfrei</b>				
FAST/SPS, B <sub>6</sub> O-F*	36,8 ± 1,8	35 – 37	24 – 28	36 – 39
HIP, B <sub>6</sub> O-H*			Porös	
KVP, B <sub>6</sub> O-H*	-	39,2 ± 0,6	-	39 – 41
<b>B<sub>6</sub>O mit 2 – 6 Vol.-% oxid. Sinteradditiven</b>				
FAST/SPS, AIY02068	35,8 ± 1,4	36,0 ± 0,5	23,5 ± 1,3	35,5 ± 0,9
FAST/SPS, AIY03064	-	30,4 ± 0,4	24,7 ± 1,1	35,2 ± 1,2
FAST/SPS, AIY06063	-	31,7 ± 0,6	21,8 ± 0,6	-
HIP, AIY02060	-	34,9 ± 0,5	-	34,1 ± 1,1
HIP, AIY06063	-	30,9 ± 0,8	22,3 ± 0,3	-
KVP, AIY03063	-	34,6 ± 0,4	-	43,7 ± 0,3
KVP, AIY06063	-	35,1 ± 0,7	-	-
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite mit oxid. Sinteradditiven</b>				
Nicht-reaktiv, 20 Vol.% TiB <sub>2</sub> (BT20)	-	30,4 ± 0,9	22,7 ± 1,0	-
Reaktiv, 20 Vol.% TiB <sub>2</sub> (r-BT20)	-	35,5 ± 0,8	23,1 ± 0,5	26,6 ± 1,7
<b>Referenzmaterialien</b>				
c-BN (DBC50©, Element Six)	-	-	33,2 ± 0,4	-
B <sub>4</sub> C (Tetrabor©, ESK)	34,1 ± 2,0	27 – 30	21,9 ± 1,1	39,7 ± 2,0

Abbildung 4.53 zeigt die Vickershärte für FAST/SPS-verdichtetes additivfreies B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*) sowie B<sub>6</sub>O mit 2 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY02068) als Funktion der Prüflast. Generell wird deutlich, dass die für B<sub>6</sub>O-Werkstoffe ermittelten Härten für Prüflasten < 50 N eine Abhängigkeit von der Eindrückkraft zeigen und damit vom sogenannten »indentation size effect« (ISE) betroffen sind. Dabei ist eine exponentielle Zunahme der Härte mit abnehmender Prüflast festzustellen. Der Vergleich der beiden verdichteten Werkstoffe zeigt, dass die Zugabe geringer Gehalte an oxidischen Sinteradditiven im Bereich von 2 Vol.-% die Härte nur marginal verringert und nahezu

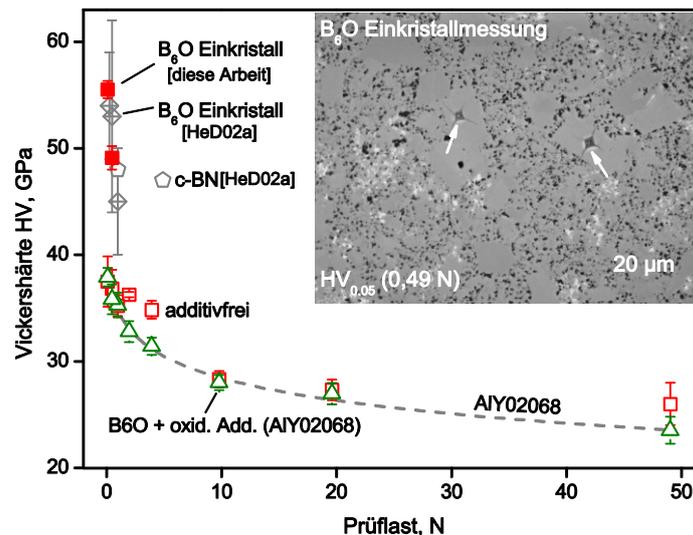


Abbildung 4.53: Vickershärte als Funktion der Prüflast für jeweils mittels FAST/SPS additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*) und B<sub>6</sub>O mit 2 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY02068) im Vergleich zur Einkristallhärte für B<sub>6</sub>O auf Basis der Referenzprobe mit abnormalem Kornwachstum »1153« sowie Literaturdaten für hochdrucksynthetisierte B<sub>6</sub>O- und c-BN-Einkristalle nach He et al. [HeD02a]. Die auflichtmikroskopische Gefügeaufnahme im rechten Diagrammbereich zeigt exemplarisch zwei Vickers-eindrücke im Referenzmaterial »1153« als Grundlage der Bestimmung der Einkristallhärte bei einer Prüflast von 0,49 N (HV<sub>0,05</sub>).

identische Werte für beide Materialien ermittelt wurden. Neben Literaturdaten von hochdrucksynthetisierten B<sub>6</sub>O- und c-BN-Einkristallen stellt Abbildung 4.53 darüber hinaus die Ergebnisse von (Mikro-)Vickershärtemessungen an bis zu 20 µm großen B<sub>6</sub>O-Einkristallen des in einem 70 mm Sinterwerkzeug bei 1850 °C FAST/SPS-verdichteten Referenzmaterials »1153« dar. Mit ermittelten Werten von  $55,5 \pm 0,8$  GPa (HV<sub>0,01</sub>) bzw.  $49,1 \pm 1,1$  GPa (HV<sub>0,05</sub>) fällt die B<sub>6</sub>O-Einkristallhärte etwa 50 % (HV<sub>0,01</sub>) bzw. 30 % (HV<sub>0,05</sub>) höher als die der FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen aus (Tabelle 4.12). Dagegen ist die Makrohärte HV<sub>5</sub> mit  $25,6 \pm 0,2$  GPa vergleichbar mit denen von FAST/SPS-verdichtetem additivfreiem B<sub>6</sub>O bzw. B<sub>6</sub>O-Werkstoffen mit geringen Gehalten an oxidischen Additiven.

Den Einfluss höherer Gesamtadditivgehalte und der molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additivzusammensetzung auf die Härte für sowohl FAST/SPS als auch mittels HIP und KVP verdichteten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen stellt Abbildung 4.54 für Prüflasten von 3,9 N (HV<sub>0,4</sub>) sowie 49 N (HV<sub>5</sub>) dar. Für die Härte des additivfrei, FAST/SPS-verdichteten Materials ergeben sich Werte von 36 GPa (HV<sub>0,4</sub>) bzw. 26 GPa (HV<sub>5</sub>), welche sich mit steigendem Gehalt an oxidischen Sinteradditiven annähernd linear auf 26 – 28 GPa (HV<sub>0,4</sub>) bzw. 18 – 20 GPa (HV<sub>5</sub>) verringern. Insbesondere die Mikrohärtens (HV<sub>0,4</sub>) von Werkstoffen mit geringen Additivgehalten fallen kaum geringer als die der additivfreien Zusammensetzung aus.

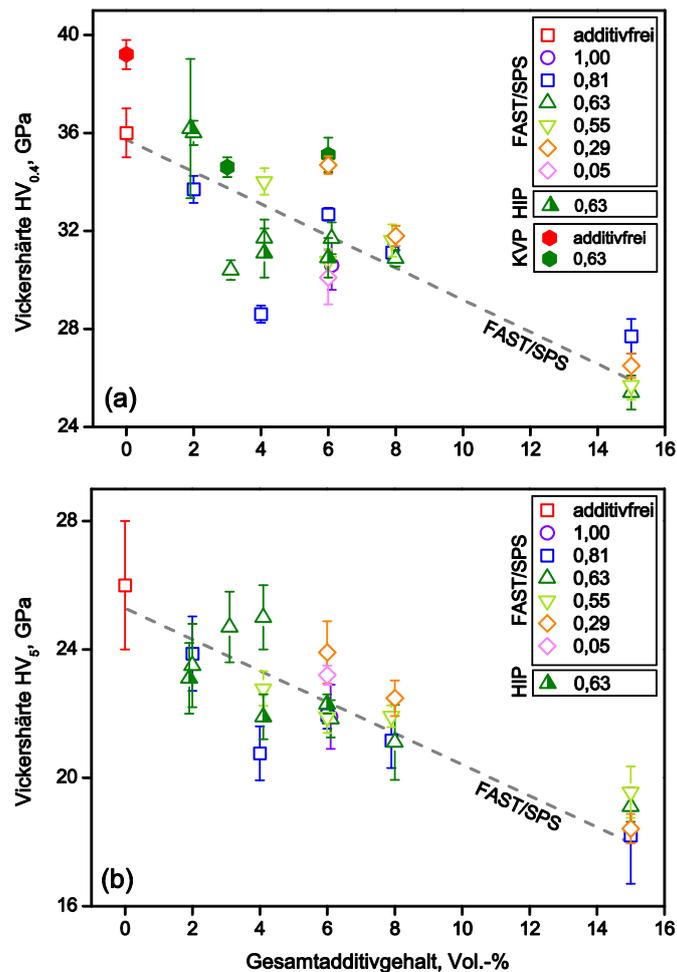


Abbildung 4.54: Vickershärte für mittels FAST/SPS, HIP oder KVP verdichtetes  $\text{B}_6\text{O}$  mit variablen molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzungen zwischen 0,05 und 1 als Funktion des Gesamtadditivgehalts bei einer Prüflast von a) 3,9 N ( $\text{HV}_{0,4}$ ) und b) 49 N ( $\text{HV}_5$ ).

Eine eindeutige Korrelation der Härten mit dem molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis der Additive fehlt bzw. ist im Rahmen der Streuung der Werte der Härtemessung nicht aufgelöst. Gegenüber FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen zeigt die heißisostatische Verdichtung identischer Ausgangszusammensetzungen vergleichbare Härten ( $\text{HV}_{0,4}$ : 31 – 36 GPa,  $\text{HV}_5$ : 22 – 23 GPa). Die Hochdruckverdichtung mittels kubischer Vielstempelpresse resultiert für ein additivfreies Ausgangsmaterial in einer vergleichsweise hohen Mikrohärtigkeit ( $\text{HV}_{0,4}$ ) von 39 GPa. Additivgehalte von 3 bzw. 6 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven mit einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,63 verringern die Mikrohärtigkeit auf jeweils etwa 35 GPa. Damit liegen die Werte nur geringfügig über denen von FAST/SPS-verdichteten bzw. heiß-gepressten Werkstoffen mit vergleichbarer Additivzusammensetzung.



(36 GPa), ist jedoch gleichzeitig durch die geringste Makrohärte aller reaktiv verdichteten B/TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzungen charakterisiert (22 GPa). Auch die reaktiv verdichtete Zusammensetzung mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie (r-BT20e) zeigt einerseits die höchste Makrohärte aller hergestellten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite (28 GPa), gleichzeitig jedoch nur eine moderate Mikrohärtigkeit (32 GPa). Aufgrund einer breiteren Variation der TiB<sub>2</sub>-Gehalte und der daraus resultierenden größeren Unterschiede in den Härten fallen diese Inkonsistenzen für nicht-reaktiv hergestellte B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite weniger deutlich aus. Allerdings liegt die Mikrohärtigkeit der nicht-reaktiv verdichteten Zusammensetzung mit einem TiB<sub>2</sub>-Gehalt von 6 Vol.-% und oxidischen Sinteradditiven (BT06a) mit 29 GPa deutlich unter dem auf Basis der vergleichsweise hohen Makrohärte (24 GPa) bzw. aus der linearen Abhängigkeit der Härte vom TiB<sub>2</sub>-Gehalt zu erwartenden Wert. Eine daraufhin durchgeführte Wiederholungsmessung der Mikrohärtigkeit konnte den ermittelten Wert verifizieren. Bei konstantem TiB<sub>2</sub>-Gehalt (20 Vol.-%) fällt die Härte unter Verwendung zusätzlicher oxidischer Additive sowie für Zusammensetzungen mit reduzierter Sauerstoffstöchiometrie insbesondere aufgrund einer leicht reduzierten Restporosität (siehe Tabelle 4.10, S. 107) tendenziell geringfügig höher aus.

Die Ergebnisse der Nanohärtebestimmung bei einer Prüflast von 0,7 N an additivfrei verdichtetem B<sub>6</sub>O und B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven spiegeln generell den Trend der Vickershärteprüfung wider (Tabelle 4.12). Die FAST/SPS-verdichtete additivfreie Zusammensetzung weist eine Nanohärte im Bereich von 36 – 39 GPa auf, welche sich für Zusammensetzungen mit 2 – 3 Vol.-% oxidischen Additiven sowohl für die Verdichtung mittels FAST/SPS als auch HIP geringfügig auf etwa 35 GPa reduziert. Die Hochdruckverdichtung von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen resultiert in einer Nanohärte von 39 – 41 GPa für die additivfreie Zusammensetzung bzw. 44 GPa für B<sub>6</sub>O mit 3 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven.

Abbildung 4.56 stellt die Härte (HV<sub>5</sub>) ausgewählter FAST/SPS-verdichteter B<sub>6</sub>O-Werkstoffe im Vergleich zum kommerziellen c-BN- und B<sub>4</sub>C-Referenzmaterial als Funktion der Temperatur dar. Alle untersuchten Materialien sind durch eine stetige Reduktion der Härte bis zu einer Temperatur von 1000 °C charakterisiert. Gegenüber c-BN, dessen Härte sich von Raumtemperatur bis 1000 °C von 33 GPa auf 16 GPa annähernd halbiert, fällt diese jedoch für alle untersuchten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe deutlich geringer aus. Infolgedessen übersteigt die Härte für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O (B<sub>6</sub>O-F\*), B<sub>6</sub>O mit 4 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY04063) sowie des nicht-reaktiv hergestellten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-

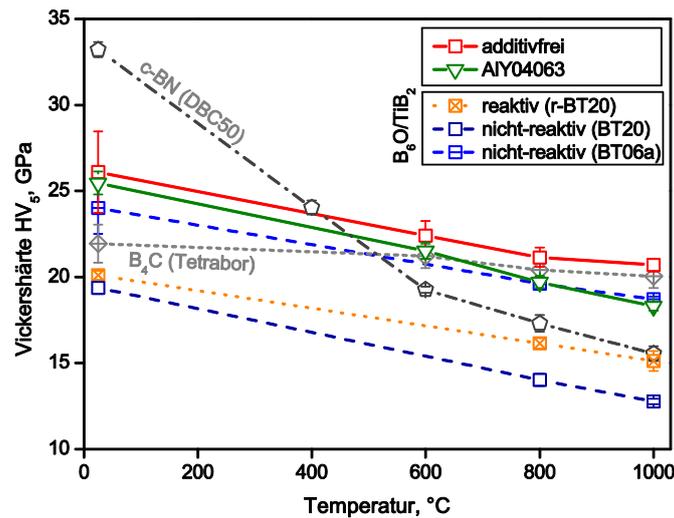


Abbildung 4.56: Vickershärte ( $HV_3$ ) als Funktion Temperatur für jeweils FAST/SPS-verdichtetes additivfreies  $B_6O$  ( $B_6O-F^*$ ),  $B_6O$  mit 4 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY04063), einem reaktiv sowie nicht-reaktiv verdichteten  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit jeweils 20 Vol.-%  $TiB_2$  (r-BT20; BT20) sowie für einen nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit 6 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (BT06a) im Vergleich zu kommerziellem Borcarbid (Tetrabor<sup>®</sup>, ESK) und einer c-BN-basierenden Schneidkeramik (DBC50<sup>®</sup>, Element Six).

Komposits mit 6 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (BT06a) ab Temperaturen oberhalb von 600 °C die Härte von c-BN und ordnet sich damit etwa auf dem Niveau von  $B_4C$  (20 GPa) ein. Zumindest für Temperaturen im Bereich von 1000 °C zeigt  $B_6O$  mit 4 Vol.-% oxidischer Sinteradditive (AlY04063) eine signifikant geringere Härte als die additivfrei verdichtete Zusammensetzung. Für  $B_6O/TiB_2$ -Komposite nimmt die Reduktion der Härte mit steigender Temperatur bei steigendem  $TiB_2$ -Gehalt zu (6 Vol.-%  $TiB_2$ :  $\Delta HV^{RT-1000\text{ °C}} = 20\%$ ; 20 Vol.-%  $TiB_2$ :  $\Delta HV^{RT-1000\text{ °C}} = 40\%$ ). Bei vergleichbarem  $TiB_2$ -Gehalt deuten die Messungen eine stärkere Reduktion der Warmhärte für nicht-reaktiv gegenüber reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen an (nicht-reaktiv 20 Vol.-%  $TiB_2$ :  $\Delta HV^{RT-1000\text{ °C}} = 40\%$ ; reaktiv 20 Vol.-%  $TiB_2$ :  $\Delta HV^{RT-1000\text{ °C}} = 30\%$ ).

#### 4.5.2 Bruchzähigkeit

Die Darstellung der mittels SEVNB-Methode ermittelten Werte für die Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  für FAST/SPS-verdichtetes und heißisostatisch gepresstes  $B_6O$  in Abbildung 4.57 zeigt, dass bereits geringe Mengen von 2 Vol.-% oxidischer Sinteradditive die Bruchzähigkeit sprunghaft von 2,0  $MPa\sqrt{m}$  für additivfreies  $B_6O$  auf etwa 3,1  $MPa\sqrt{m}$  erhöhen. Damit wird ein Wert erreicht, der annähernd der ermittelten Bruchzähigkeit des kommerziellen Borcarbids ( $3,2 \pm 0,2\text{ MPa}\sqrt{m}$ ) entspricht. Höhere Additivgehalte bis 15 Vol.-% bewirken insgesamt keine weitere signifikante Steigerung der Bruchzähigkeit. Mit

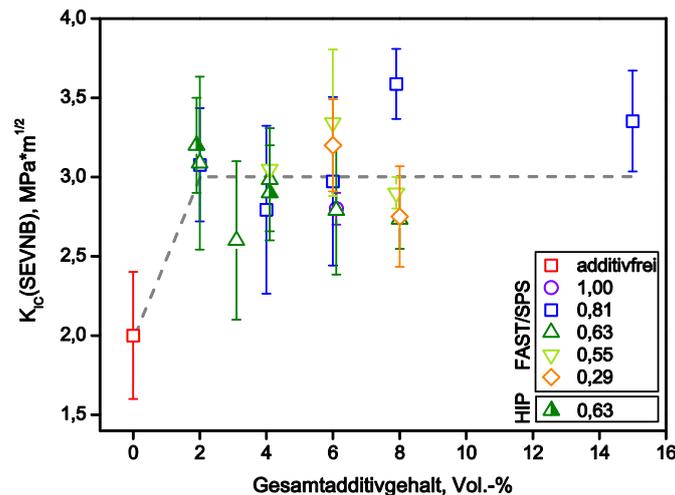


Abbildung 4.57: Mittels Kerbmethode (SEVNB) ermittelte Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  für FAST/SPS-verdichtetes und heißisostatisch gepresstes  $B_6O$  mit variablen molaren  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Zusammensetzungen zwischen 0,29 und 1 als Funktion des Gesamtadditivgehalts.

$3,6 \pm 0,2$  MPa $\sqrt{m}$  hebt sich die FAST/SPS-verdichtete Zusammensetzung mit 8 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY08081) positiv aus dem Trend hervor und weist die höchste Zähigkeit aller untersuchten  $B_6O/Al_2O_3/Y_2O_3$ -Werkstoffe auf. Eine eindeutige Korrelation der Bruchzähigkeit mit dem molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Verhältnis fehlt. FAST/SPS-verdichtete und heißisostatisch gepresste Werkstoffe mit identischer Zusammensetzung sind durch vergleichbare Werte charakterisiert. Die zusätzlich ermittelten Bruchzähigkeiten aus der IF-Methode sind in Tabelle A7 (S. 202) aufgeführt. Aufgrund der eingeschränkten Aussagekraft der Werte [Qui07] wird an dieser Stelle jedoch auf eine detaillierte Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Im Gegensatz zu Materialien mit oxidischen Sinteradditiven liegen für die hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite nur vereinzelt Werte zur Bruchzähigkeitsbestimmung nach der SEVNB-Methode vor und erlauben keine umfassende Darstellung der Werkstoffe. Für den nicht-reaktiv verdichteten Komposit mit 6 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (BT06a) wurde ein Wert von  $3,1 \pm 0,4$  MPa $\sqrt{m}$  ermittelt, welcher sich bei einem  $TiB_2$ -Gehalt von 20 Vol.-% (BT20) jedoch ohne oxidische Sinteradditive auf  $4,0 \pm 0,5$  MPa $\sqrt{m}$  erhöht. Das mittels reaktiver Herstellungsroutine verdichtete Material mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  und reduzierter Sauerstoffstöchiometrie (r-BT20e) weist eine Bruchzähigkeit von  $3,6 \pm 0,2$  MPa $\sqrt{m}$  auf (Tabelle A7, S. 202). Die in Abbildung 4.58 dargestellte Bruchzähigkeit als Funktion des  $TiB_2/(TiB_2+B_6O)$ -Verhältnisses auf Basis der IF-Methode deutet auf eine Zunahme der Bruchzähigkeit mit steigendem  $TiB_2$ -Gehalt hin.

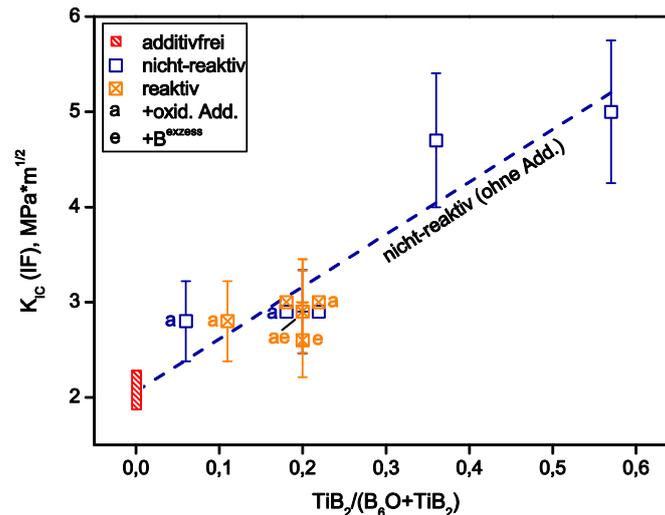


Abbildung 4.58: Auf Basis der Indentermethode (IF-Methode) ermittelte Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  für nicht-reaktiv sowie reaktiv mittels FAST/SPS-verdichtete  $B_6O/TiB_2$ -Komposite als Funktion des  $TiB_2$ -Gehalts. Der angegebene Wert für additivfrei verdichtetes  $B_6O$  stellt einen Schätzwert dar.

Eine eindeutige Korrelation der Bruchzähigkeit mit der Herstellungsroutine, der Verwendung oxidischer Sinteradditive oder einer reduzierten Sauerstoffstöchiometrie zeigen die Werte jedoch nicht. Im Vergleich zur SEVNB-Methode fallen die mittels IF-Methode ermittelten Bruchzähigkeiten für alle untersuchten Werkstoffe durchgängig geringer aus.

### 4.5.3 Festigkeit und elastische Eigenschaften

Abbildung 4.59a bzw. Tabelle A7 (S. 202) fassen die mittels 4-Punkt-Biegeversuch ermittelten Festigkeiten für FAST/SPS- und HIP-verdichtete Werkstoffe mit oxidischen Sinteradditiven dar. Geringe Additivgehalte erhöhen die Festigkeit von FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen von etwa 400 MPa für den additivfrei verdichteten Werkstoff ( $B_6O-F^*$ ) auf bis zu 540 MPa für  $B_6O$  mit 3 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY03064). Höhere Additivgehalte resultieren in einer deutlichen Verringerung der Festigkeit auf 200 – 300 MPa. Noch geringere Werte sind für Zusammensetzungen mit 15 Vol.-% Additivgehalt und einer molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzung  $\leq 0,63$  zu erwarten, die aufgrund ihrer geringen Festigkeit nicht zu Biegestäben verarbeitet werden konnten. Im Vergleich zum FAST/SPS-verdichteten Werkstoff gleicher Ausgangszusammensetzung weist das heißisostatisch gepresste Material mit 4 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY04063) eine etwa 20 % höhere Festigkeit von etwa 500 MPa auf, ist allerdings gleichzeitig durch eine höhere Streuung der Messwerte charakterisiert.

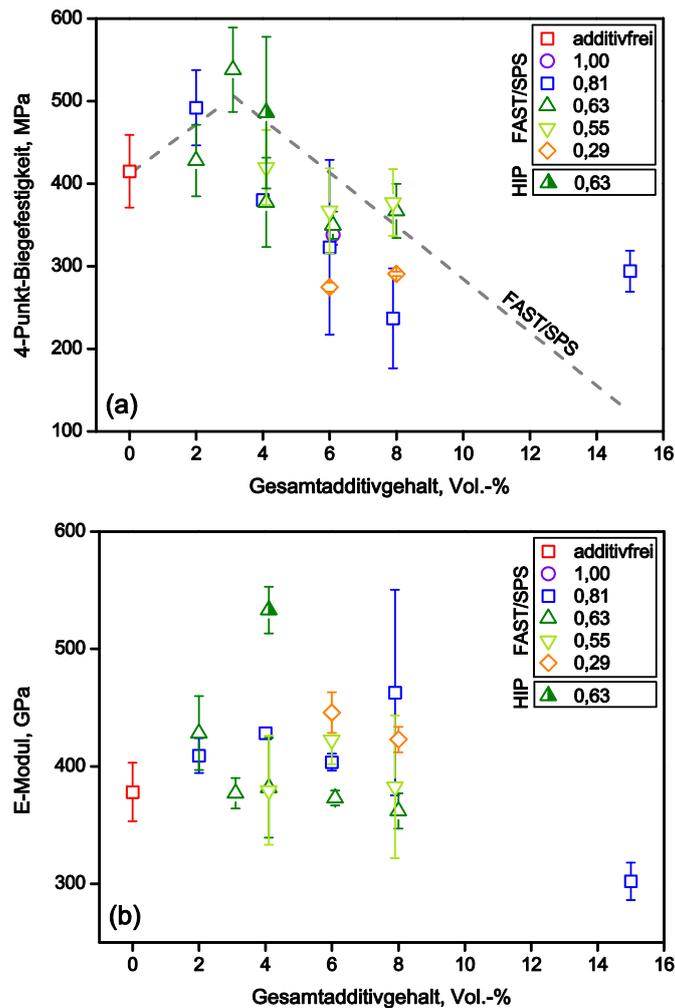


Abbildung 4.59: Aus 4-Punkt-Biegeversuchen ermittelte(r) a) Festigkeit und b) E-Modul für FAST/SPS-verdichtetes und heißisostatisch gepresstes B<sub>6</sub>O mit variablen molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzungen als Funktion des Gesamtadditivgehalts.

Die ebenfalls auf Basis von 4-Punkt-Biegeversuchen ermittelten Elastizitätsmoduln in Abbildung 4.59b zeigen eine geringe Zunahme der Steifigkeit für geringe Gehalte an oxidischen Sinteradditiven bis 2 Vol.-%. Höhere Additivgehalte reduzieren tendenziell den E-Modul. Dabei deutet sich an, dass Zusammensetzungen mit einer mittleren molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,55 – 0,63 einen signifikant geringeren E-Modul aufweisen als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichere Zusammensetzung. Im Vergleich zum FAST/SPS-verdichteten Werkstoff resultiert das heißisostatische Pressen einer identischen Zusammensetzung (AlY04063) in einem etwa 25 % höheren E-Modul von 530 GPa und damit der höchsten Steifigkeit von allen in dieser Arbeit untersuchten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen. In Ergänzung zu den Elastizitätskonstanten ausgewählter Werkstoffe aus dem 4-Punkt-Biegeversuch listet Tabelle 4.13 zusätzlich Werte des elastischen Eindringmoduls E<sub>IT</sub> aus den instrumentierten Eindringversuchen auf. Für die in dieser Arbeit untersuchten

Werkstoffe übersteigt letzterer generell den E-Modul. Dabei folgen die Werte des Eindringmoduls nicht der beobachteten Tendenz aus dem 4-Punkt-Biegeversuch. So reduzieren tendenziell bereits geringe Gehalte an oxidischen Sinteradditiven die elastischen Eigenschaften. Für den reaktiv verdichteten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposit mit 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> und oxidischen Sinteradditiven verringert sich der Eindringmodul deutlich auf etwa 400 GPa gegenüber 490 – 540 GPa für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O. Die Messungen des Eindringmoduls geben keine Hinweise auf einen signifikanten Einfluss der Verdichtungstechnologie (FAST/SPS, HIP, KVP) auf die elastischen Eigenschaften von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen (Tabelle 4.13). An dieser Stelle soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass es sich bei instrumentierten Eindringversuchen methodisch um ein sehr lokales Messverfahren handelt, wogegen die 4-Punkt-Biegung ein vergleichsweise großes Probenvolumen einschließt.

Tabelle 4.13: Elastizitätskonstanten ausgewählter Materialien aus 4-Punkt-Biegeversuchen (E-Modul, E) sowie instrumentierten Eindringversuchen mittels Nanoindentation (Eindringmodul, E<sub>IT</sub>).

	Elastizitätskonstanten, GPa	
	E-Modul, E	Eindringmodul, E <sub>IT</sub>
<b>Additivfrei</b>		
FAST/SPS, B <sub>6</sub> O-F*	380 ± 25	490 – 540
KVP, B <sub>6</sub> O-H*	-	515 ± 15
<b>B<sub>6</sub>O mit 2 - 3 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven</b>		
FAST/SPS, AIY02068	430 ± 30	480 ± 15
FAST/SPS, AIY03064	375 ± 15	495 ± 15
HIP, AIY02060	-	475 ± 10
HIP, AIY04063	535 ± 20	-
KVP, AIY03063	-	480 ± 10
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite mit oxid. Sinteradditiven</b>		
Reaktiv, 20 Vol.-% TiB <sub>2</sub> (r-BT20)	-	405 ± 30
<b>Referenzmaterialien</b>		
B <sub>4</sub> C (Tetrabor©, ESK)	430 ± 20	540 ± 20

#### 4.5.4 Thermische Eigenschaften

Abbildung 4.60 stellt die ermittelte spezifische Wärmekapazität  $c_p(T)$  für FAST/SPS-verdichtetes additivfreies B<sub>6</sub>O, Abbildung 4.61 die Temperaturleitfähigkeit  $a(T)$  und Abbildung 4.62 den thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  jeweils als Funktion der Temperatur dar, auf deren Basis exemplarisch Werte für die in Abbildung 4.63 dargestellte Wärmeleitfähigkeit von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen ermittelt wurden. Detaillierte Angaben zu den ermittelten thermischen Eigenschaften können dem Anhang in Tabelle A8 (S. 202) entnommen werden.

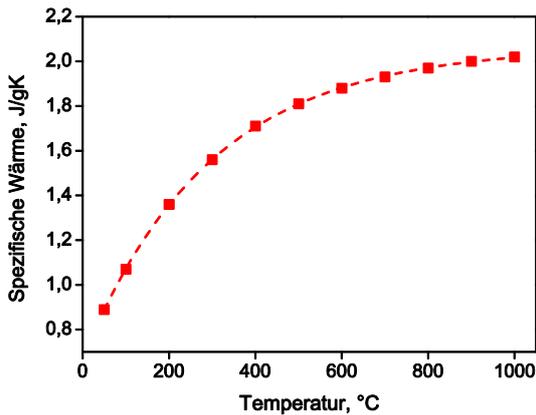


Abbildung 4.60: Wärmekapazität für FAST/SPS-verdichtetes additivfreies B<sub>6</sub>O (1900 °C/d60) als Funktion der Temperatur.

Die thermische Leitfähigkeit nimmt für alle untersuchten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe generell mit steigender Temperatur exponentiell ab (Abbildung 4.61a). Dabei reduziert sich die Temperaturleitfähigkeit sukzessive mit steigendem Gehalt an oxidischen Sinteradditiven (vgl. Proben AIY02081, AIY06081). Für molare Zusammensetzungen von 0,81 und 0,63 und identischem Gesamtadditivgehalt von 6 Vol.-% (AIY06081, AIY06063) fallen die Werte annähernd identisch aus. Dagegen

ist die ebenfalls FAST/SPS-verdichtete Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Zusammensetzung mit einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,29 (AIY06029) durch eine signifikant höhere Temperaturleitfähigkeit charakterisiert. Heißisostatisch gepresstes B<sub>6</sub>O mit 2 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY02060) ist im gesamten Temperaturbereich trotz vergleichsweise geringer Additivgehalte durch die geringste Temperaturleitfähigkeit aller untersuchten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe charakterisiert (Abbildung 4.61a).

Aufgrund einer deutlich höheren thermischen Leitfähigkeit von TiB<sub>2</sub> gegenüber B<sub>6</sub>O (TiB<sub>2</sub>: 30 mm<sup>2</sup>/s [Mun00]) nimmt die thermische Leitfähigkeit von FAST/SPS-verdichteten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen mit steigendem TiB<sub>2</sub>-Gehalt generell zu (Abbildung 4.61b). Im Vergleich zu additivfrei verdichteten Zusammensetzungen als auch B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven fällt darüber hinaus die Abnahme der thermischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur deutlich geringer aus. Infolgedessen übersteigt die thermische Leitfähigkeit der B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite die Werte von additivfrei verdichtetem B<sub>6</sub>O für die nicht-reaktiv hergestellte Zusammensetzung mit 36 Vol.-% TiB<sub>2</sub> (BT36) ab etwa 250 °C und für die reaktiv als auch nicht-reaktiv verdichtete Zusammensetzungen mit jeweils 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> ab etwa 600 °C (r-BT20a, BT20). Signifikante Unterschiede zwischen Werkstoffen der reaktiven und nicht-reaktiven Herstellungsroutine treten allenfalls im Temperaturbereich < 700 °C auf, für welchen die reaktive Zusammensetzung (r-BT20a) trotz zusätzlicher Gehalte an oxidischen Sinteradditiven durch eine höhere thermische Leitfähigkeit charakterisiert ist. Der Vergleich mit den Messergebnissen von kommerziellem Borcarbid zeigt, dass die Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur aller untersuchter B<sub>6</sub>O-Werkstoffe generell deutlich geringer ausfällt, sich jedoch infolge

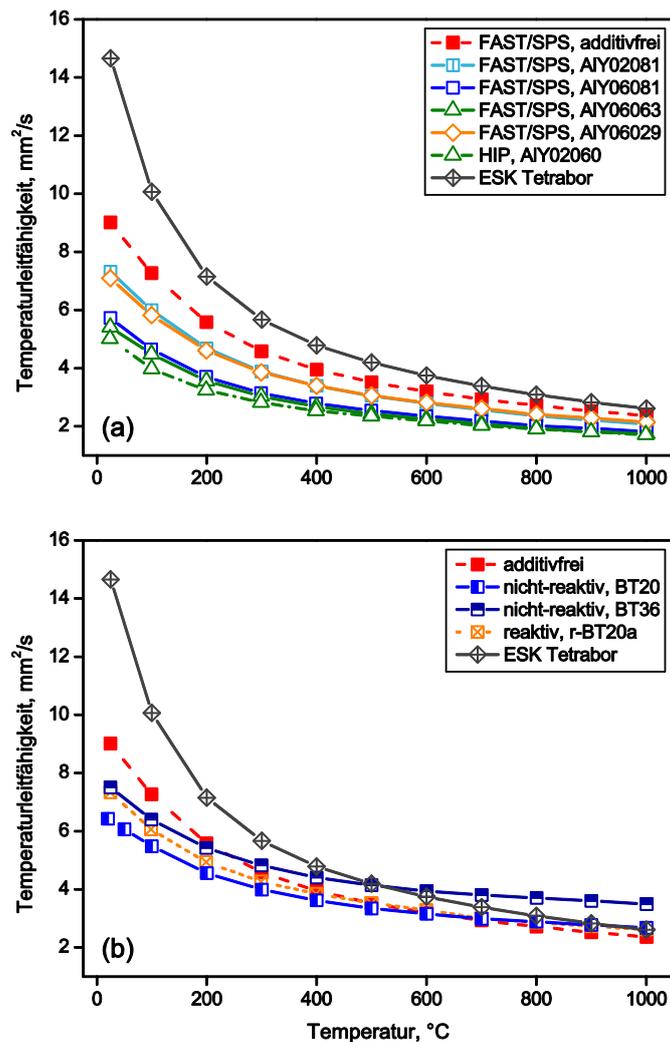


Abbildung 4.61: Temperaturleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für a) FAST/SPS-verdichtete und heißisostatisch gepresste  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit oxidischen Sinteradditiven und b) FAST/SPS-verdichtete  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite jeweils im Vergleich zu additivfreien  $\text{B}_6\text{O}$  ( $\text{B}_6\text{O-F}^*$ ) und kommerziellem  $\text{B}_4\text{C}$  (Tetrabor©, ESK).

eines wesentlich ausgeprägteren Abfalls der Temperaturleitfähigkeit mit steigender Temperatur für  $\text{B}_4\text{C}$  zu höheren Temperaturen zunehmend angleicht bzw. im Falle der  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite diese sogar teilweise übersteigt (Abbildung 4.61a,b).

Die Ergebnisse der dilatometrischen Messungen in Abbildung 4.62 zeigen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  von  $5,76 \times 10^{-6}/\text{K}$  bis  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  für additivfreies  $\text{B}_6\text{O}$  und damit einen geringfügig höheren Wert als der von kommerziellem Borcarbid ( $5,39 \times 10^{-6}/\text{K}$ ). Für  $\text{B}_6\text{O}$  mit oxidischen Sinteradditiven nimmt der Ausdehnungskoeffizient Werte zwischen  $5,79 \times 10^{-6}/\text{K}$  (AlY06029) und  $6,74 \times 10^{-6}/\text{K}$  (AlY06063) an. Höhere Werte korrespondieren dabei mit höheren Gesamtadditivgehalten bzw. bei gleichen Ad-

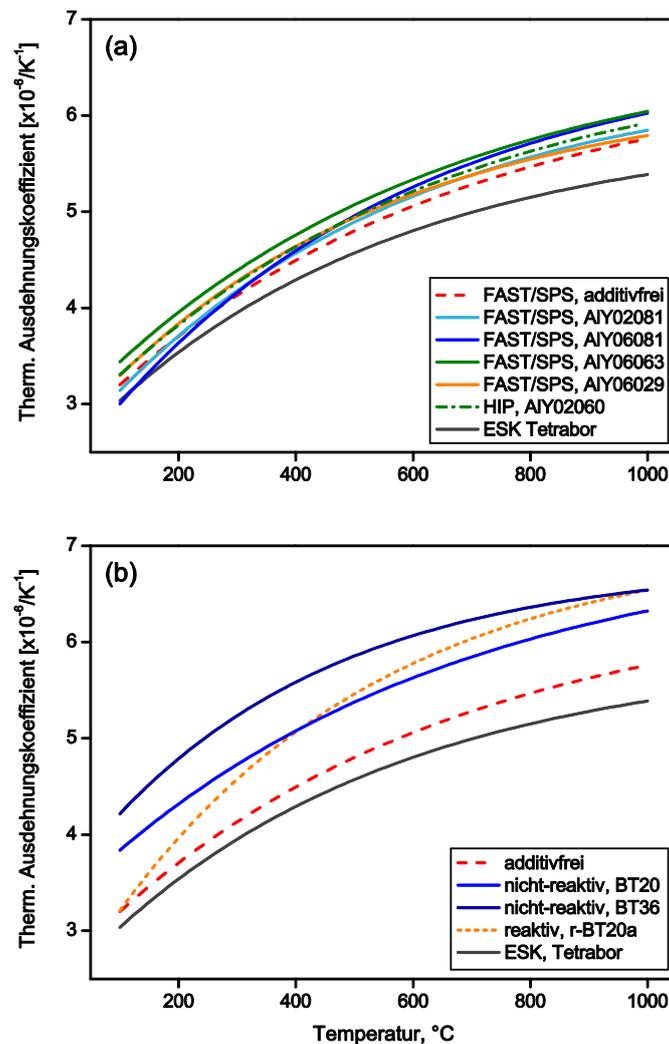


Abbildung 4.62: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (für  $T > 850$   $^{\circ}C$  extrapoliert) als Funktion der Temperatur für a) FAST/SPS-verdichtete und heißisostatisch gepresste Materialien mit oxidischen Sinteradditiven und b) FAST/SPS-verdichtete  $B_6O/TiB_2$ -Komposite jeweils im Vergleich zu additivfreien  $B_6O$  ( $B_6O$ -F\*) und kommerziellem  $B_4C$  (Tetrabor©, ESK).

ditivgehalten mit Zusammensetzungen mit einem höheren molaren  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Verhältnis. Das heißisostatisch gepresste Material ist durch einen Ausdehnungskoeffizienten bis 1000  $^{\circ}C$  von  $5,92 \times 10^{-6}/K$  charakterisiert und hebt sich damit nur unwesentlich von FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen ähnlicher Zusammensetzung ab.

Eine nochmals höhere thermische Dehnung mit Werten im Bereich von  $6,32 \times 10^{-6}/K$  (BT20) bis  $6,54 \times 10^{-6}/K$  (BT36; r-BT20a) weisen  $B_6O/TiB_2$ -Komposite auf (Abbildung 4.62b). Höhere Ausdehnungskoeffizienten korrespondieren dabei mit höheren  $TiB_2$ -gehalten. Der Vergleich der verschiedenen Herstellungsroutinen deutet auf einen signifikant höheren Ausdehnungskoeffizienten der reaktiv verdichteten Zusammensetzung (r-

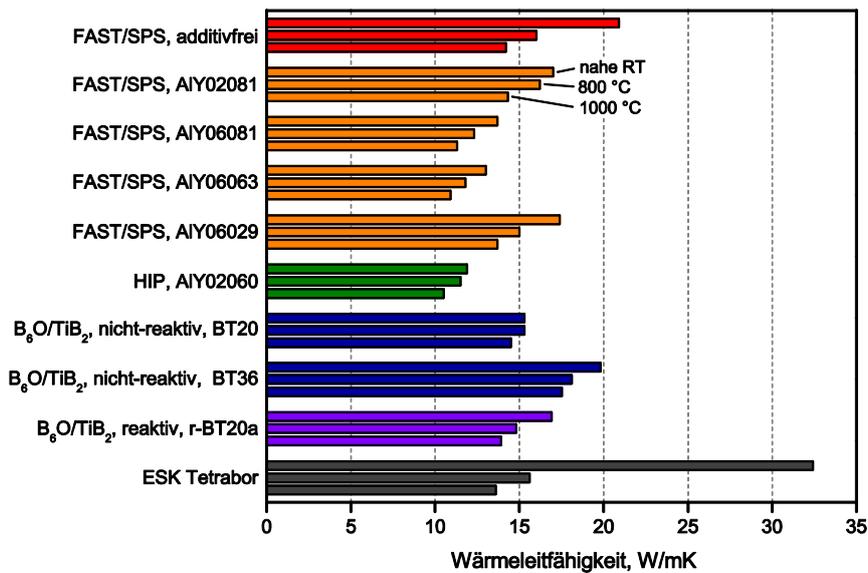


Abbildung 4.63: Berechnete Wärmeleitfähigkeit nahe Raumtemperatur (RT), 800 °C und 1000 °C für FAST/SPS-verdichtete sowie heißisostatisch gepresste B<sub>6</sub>O-Werkstoffe verschiedener Zusammensetzungen im Vergleich zu kommerziellem B<sub>4</sub>C (Tetrabor©, ESK).

BT20a) gegenüber dem nicht-reaktiven hergestellten Werkstoff mit gleichem TiB<sub>2</sub>-Gehalt (BT20) hin. Dabei zeigt der reaktiv hergestellte B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposit die höchste Temperaturabhängigkeit der thermischen Dehnung aller untersuchten B<sub>6</sub>O-Werkstoffe.

Die auf Basis dieser Messungen berechneten Wärmeleitfähigkeiten in Abbildung 4.63 spiegeln generell den Trend der Temperaturleitfähigkeiten wider. Ermittelt wurden Werte bei Raumtemperatur zwischen 12 W/mK (HIP, AIY02060) und 21 W/mK (FAST/SPS, additivfrei), welche sich bis 1000 °C auf 10 W/mK (HIP, AIY02060) bis 17 W/mK (FAST/SPS, BT36) verringern. Im Vergleich dazu ist das kommerzielle Borcarbid durch eine Wärmeleitfähigkeit zwischen 32 W/mK (nahe Raumtemperatur) und 14 W/mK (1000 °C) charakterisiert. Die berechneten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der exemplarisch durchgeführten direkten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nahe Raumtemperatur mittels Heißdrahtmethode. Dabei wurde für additivfreies B<sub>6</sub>O ein Wert von  $18,1 \pm 0,9$  W/mK, für FAST/SPS-verdichtetes B<sub>6</sub>O mit 2 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY02081) ein Wert von  $16,0 \pm 0,8$  W/mK und für den nicht-reaktiv hergestellten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposit mit 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub> (BT20) ein Wert von  $15,6 \pm 0,9$  W/mK ermittelt.

#### 4.5.5 Widerstand gegen abrasiven Verschleiß

Die Charakterisierung der Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiß mittels Reibradmethode ist exemplarisch an FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$  mit 3 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY03064) sowie einem nicht-reaktiven und reaktiven  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit 6 (BT06a) bzw. 20 Vol.-%  $TiB_2$  (r-BT20a) jeweils mit oxidischen Sinteradditiven durchgeführt worden. Daneben wurde das  $B_4C$ -Referenzmaterial getestet.

Abbildung 4.64a dokumentiert die erodierte Oberfläche im Anschluss an den Reibradtest. Es zeigt sich, dass die Verschleißspur für alle Proben nur geringfügig in das Material eindringt und sich eine polierte Fläche ausbildet. Damit konnte die üblicherweise ermittelte Verschleißrate in  $\mu\text{m}/\text{m}$  d.h. das Eindringen der Verschleißspur in den Probekörper mit ansteigendem Verschleißweg messtechnisch nicht erfasst werden. SEM-Untersuchungen im zentralen Bereich der Verschleißspur in Abbildung 4.64b-c bestätigen den visuellen Eindruck und zeigen eine sehr geringe Oberflächenrauheit für alle untersuchten Materialien. Schleifriefen sind ausschließlich im Randbereich der erodierten

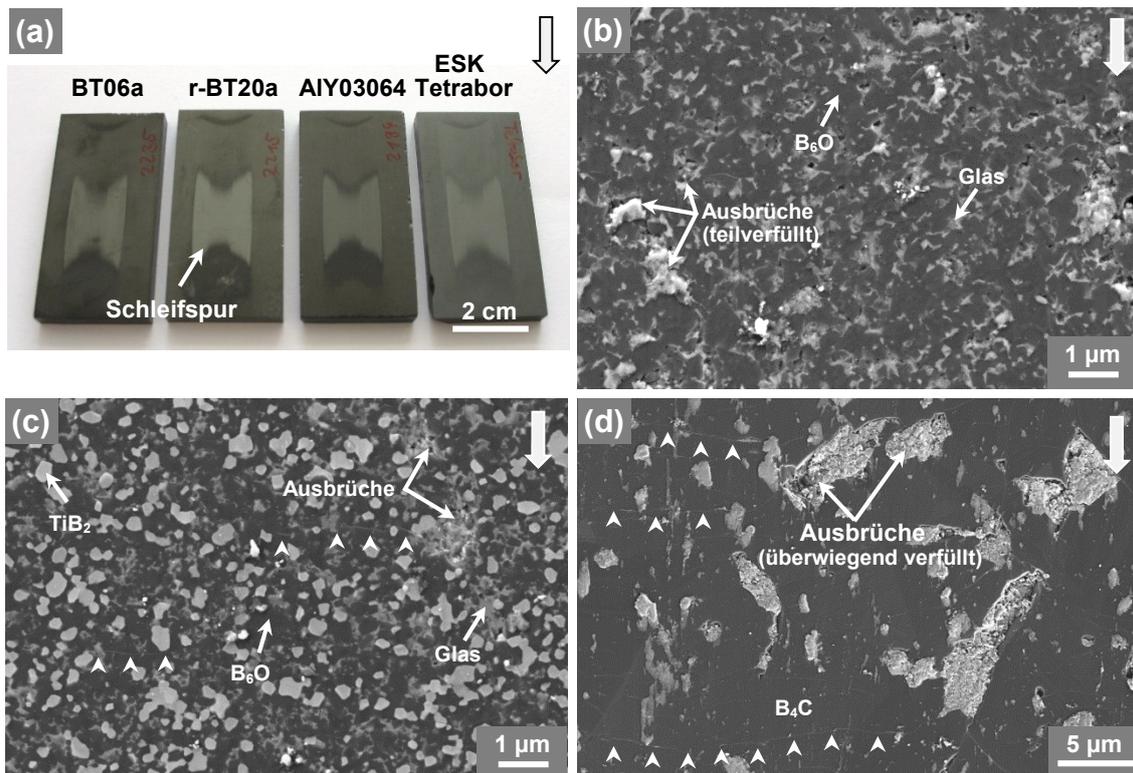


Abbildung 4.64: a) Photographische Übersichtsaufnahme der erodierten Oberflächen im Anschluss an den Reibradtest. c-d) SE-Aufnahmen aus dem zentralen Bereich der Verschleißspur für jeweils FAST/SPS-verdichtetes b)  $B_6O$  mit 3 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AIY03064, 1850 °C/d60), c) einen reaktiv verdichteten  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  und oxidischen Sinteradditiven (r-BT20a, 1850 °C/d60) sowie d) kommerziellem  $B_4C$  (Tetrabor©, ESK). Die Schleifrichtung ist im oberen rechten Bildrand markiert. Kleinere Pfeile kennzeichnen exemplarisch laterale Risse senkrecht zur Schleifrichtung.

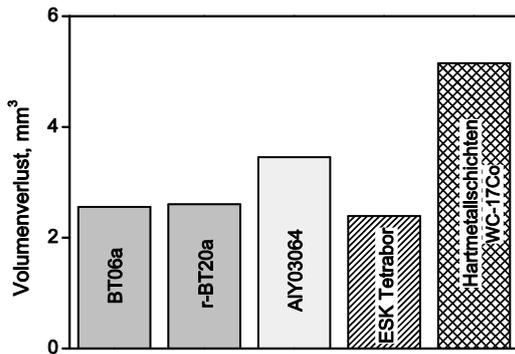


Abbildung 4.65: Volumenverlust im Anschluss an den Reibradtest für FAST/SPS-verdichtetes  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven (AlY03064) und  $B_6O/TiB_2$ -Komposite (BT06a, r-BT20a) im Vergleich zu kommerziellem  $B_4C$  (Tetrabor©, ESK) und Hartmetallschichten.

Fläche zu beobachten. Vereinzelt auftretende Ausbrüche beschränken sich überwiegend auf weichere Sekundärphasenbereiche und sind im Werkstoff mit oxidischen Sinteradditiven bzw. dem  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit der amorphen Phase, im Borcarbid mit Graphit assoziiert. Insbesondere bis zu mehrere Mikrometer große Ausbrüche im Borcarbid sind meist durch das zerkleinerte Abrasivmedium verfüllt (EDX-Analyse: Si, Al, O,  $\pm$  Fe, K, Ti, Ca). Darüber hinaus treten vor allem im Bor-

carbid, untergeordnet aber auch auf den erodierten Flächen der  $B_6O$ -Werkstoffe, Risse senkrecht zur Schleifrichtung auf.

Die Ergebnisse der Quantifizierung des Volumenverlustes im Anschluss an den Abrasivverschleißtest in Abbildung 4.65 belegen einen vergleichbaren Verschleißwiderstand für  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ( $2,6 \text{ mm}^3$ ) gegenüber kommerziellem Borcarbid ( $2,4 \text{ mm}^3$ ). Der  $B_6O$ -Werkstoff mit oxidischen Sinteradditiven ist durch einen etwa 25 % höheren Verschleiß charakterisiert ( $3,5 \text{ mm}^3$ ). Für unter identischen Bedingungen getestete Hartmetallschichten (WC-17%Co) resultierte aus vorherigen Untersuchungen des IKTS ein Wert von  $5,2 \text{ mm}^3$  [Thi11].

#### 4.5.6 Elektrische Leitfähigkeit und Versuche zur elektroerosiven Bearbeitung

Auch wenn in dieser Arbeit vordergründig die mechanischen und thermischen Materialeigenschaften betrachtet werden, die mit der Verschleißbeständigkeit assoziiert sind, ist der elektrische Widerstand von  $B_6O$ -Werkstoffen einerseits für die Ergründung des Potentials alternativer Bearbeitungstechnologien (elektroerosive Bearbeitung, EDM) als auch für die Modellierung der Temperaturverteilung für den FAST/SPS-Prozess von Interesse und liefert darüber hinaus strukturelle Informationen zu den hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffen.

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur in Abbildung 4.66 zeigen für alle untersuchten Werkstoffe eine exponentielle Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und spiegeln damit generell de-

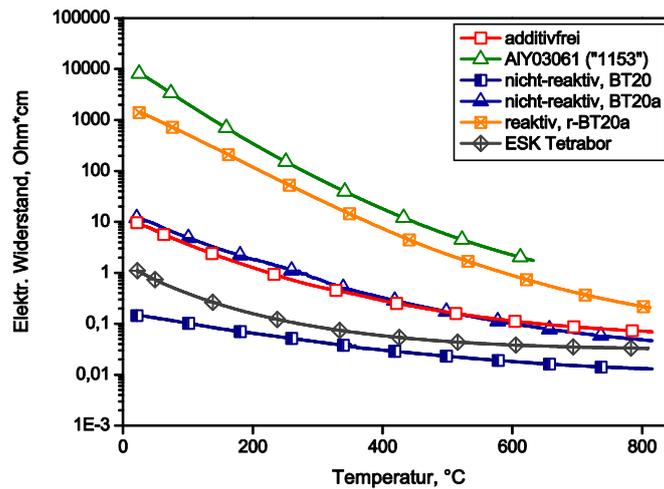


Abbildung 4.66: Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur für FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe verschiedener Zusammensetzung im Vergleich zu kommerziellem Borcarbid (Tetrabor©, ESK).

Tabelle 4.14: Elektrischer Widerstand für FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe im Vergleich zu kommerziellem Borcarbid.

Elektrischer Widerstand, $\Omega cm$	
<b>Additivfrei</b>	
FAST/SPS, $B_6O$ -F*	9,0
<b><math>B_6O</math> mit 2,6 Vol.-% oxid. Sinteradditiven</b>	
FAST/SPS, Referenzmaterial »1153«	$8,2 \times 10^3$
<b><math>B_6O/TiB_2</math>-Komposite</b>	
Nicht-reaktiv, 20 Vol.-% $TiB_2$ (BT20)	0,15
Nicht-reaktiv, 20 Vol.-% $TiB_2$ + oxid Add. (BT20a)	11,6
Reaktiv, 20 Vol.-% $TiB_2$ + oxid Add. (r-BT20a)	$1,4 \times 10^3$
<b>Referenzmaterialien</b>	
$B_4C$ (Tetrabor©, ESK)	1,1

ren halbleitende Eigenschaften wider. Dabei fällt die Temperaturabhängigkeit für Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven deutlich stärker aus. Tabelle 4.14 listet den elektrischen Widerstand für FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe verschiedener Zusammensetzungen bei Raumtemperatur auf. Ausgehend von einem Wert von  $9 \Omega cm$  für das additivfrei verdichtete Material verringert die Zugabe von 20 Vol.-%  $TiB_2$  unter Verwendung einer nicht-reaktiven Herstellungsroutine (BT20) den elektrischen Widerstand um rund 1,5 Größenordnungen auf  $0,15 \Omega cm$ . Damit weist die Zusammensetzung die höchste elektrische Leitfähigkeit aller untersuchten  $B_6O$ -Werkstoffe auf. Die Verdichtung mittels zusätzlicher oxidischer Sinteradditive im Bereich von 3 Vol.-% resultiert für alle Materialien in einer deutlichen Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit. So erhöht sich für das FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Referenzmaterial mit abnormalem Kornwachstum »1153«

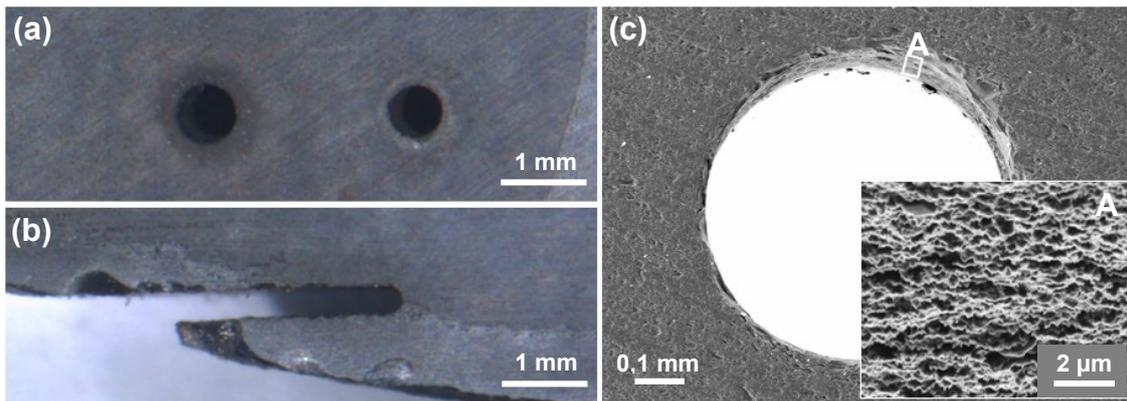


Abbildung 4.67: a, b) Lichtmikroskopische und c) Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahmen der elektroerosiven Bearbeitung von FAST/SPS-verdichtetem, additivfreien  $B_6O$  ( $B_6O-F^*$ ,  $1900\text{ °C}/d60$ ) mittels a, c) Senkerosion und b) Drahterosion.

der elektrische Widerstand im Vergleich zur additivfreien Zusammensetzung um einen Faktor von 900, für den nicht-reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Komposit mit identischem  $TiB_2$ -Gehalt von 20 Vol.-% (BT20a) um einen Faktor von 80. Gegenüber dem  $B_6O/TiB_2$ -Komposit aus der nicht reaktiven Herstellungsroutine und oxidischen Sinteradditiven (BT20a) ist der reaktiv hergestellte  $B_6O/TiB_2$ -Komposit identischer Zusammensetzung (r-BT20a) um einen nochmals um den Faktor 120 höheren elektrischen Widerstand charakterisiert. Mit Ausnahme des nicht-reaktiv hergestellten Werkstoffs mit 20 Vol.-%  $TiB_2$  (BT20) übersteigt die elektrische Leitfähigkeit des kommerziellen Borcarbids die der untersuchten  $B_6O$ -Werkstoffe im gesamten Temperaturbereich. Bei Raumtemperatur ist Borcarbid durch einen elektrischen Widerstand von  $1,06\ \Omega\text{cm}$  charakterisiert.

Die Ergebnisse der Versuche zur elektroerosiven Bearbeitung<sup>8</sup> von additivfrei verdichtetem  $B_6O$  dokumentiert Abbildung 4.67. Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 4.67a zeigt, dass das Einbringen von Löchern mittels Senkerosion in das Material möglich ist. Insbesondere aus den SEM-Aufnahmen eines eingebrachten Lochs in Abbildung 4.67c wird allerdings deutlich, dass die Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich zur Bearbeitung von gutleitenden Metallen vergleichsweise rau ist. Als prinzipiell möglich erwies sich auch das Schneiden von additivfrei verdichteten  $B_6O$ -Werkstoffen mittels Drahterosion (Abbildung 4.67b). Wenige Millimeter Schnitfortschritt waren dabei allerdings durch mehrmaliges Reißen des Erodierdrahtes begleitet. Eine Bearbeitung von  $B_6O$ -Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven erwies sich dagegen aufgrund des hohen elektrischen Widerstands als ausgeschlossen.

<sup>8</sup> EDM-Bearbeitung durch Europräzisa GmbH, Hermsdorf

## 5 Diskussion

### 5.1 Rolle der Sintertechnologie und oxidischen Sinteradditive auf die Verdichtung und Phasenbildung

Das Verdichtungsverhalten und die Phasenbildung in  $B_6O$ -Materialien sind maßgeblich durch  $B_2O_3$  bestimmt, welches infolge der Pulveraufbereitung unter atmosphärischen Bedingungen stets in Form einer oberflächennahen Schicht im  $B_6O$  auftritt. Im Gegensatz zu z. B.  $SiO_2$  in  $Si_3N_4$ -oder  $SiC$ -Werkstoffen lässt sich der Anteil an  $B_2O_3$  in einem  $B_6O$ -Pulver jedoch nicht ohne Weiteres über eine einfache Oxidanalyse ermitteln. Abgesehen von generellen methodischen Schwierigkeiten bei der quantitativen Erfassung leichter Elemente, sind die Komponenten der Oxidschicht Bestandteil von  $B_6O$  selbst und können daher nicht eindeutig vom  $B_6O$  getrennt werden. Hinderlich ist dabei insbesondere, dass normaldrucksynthetisiertes  $B_6O$  durch ein Sauerstoffdefizit charakterisiert ist, welches auch z. B. auf Basis der Gitterkonstanten nicht hinreichend genau ermittelt werden kann. Basierend auf früheren Heißgasextraktionsversuchen unter kontrollierten Heizraten wird jedoch ein Gehalt von 1,5 Ma.-% als plausibler Wert für den Anteil an  $B_2O_3$  in einem Ethanol gewaschenen  $B_6O$ -Ausgangsmaterial angenommen [Gru08].

$B_2O_3$  bildet ab etwa 450 °C eine Flüssigphase und unterstützt so bereits bei geringen Temperaturen in einem frühen Sinterstadium die Partikelumordnung. Damit kann die Verdichtung von  $B_6O$  auch ohne den Einsatz zusätzlicher Sinterhilfsmittel nicht ausschließlich auf Prozesse des Festphasensinterns reduziert werden. Sintertemperaturen oberhalb von etwa 1000 °C führen zum sukzessiven Abdampfen von  $B_2O_3$  und zur Bildung volatiler Borsuboxide und begründen so die Notwendigkeit von druckunterstützten Sintertechnologien für die Verdichtung von  $B_6O$ . In Übereinstimmung mit früheren Berichten zum Heißpressen [And08a, Sha08a] zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch, dass die Anwendung druckunterstützter Technologien die Restporosität additivfreier  $B_6O$ -Materialien zwar minimieren, jedoch meist nicht vollständig eliminieren kann. So resultiert die additivfreie Verdichtung mittels FAST/SPS bei 50 MPa (1900 °C/d60) in  $B_6O$ -Werkstoffen mit einer Restporosität von mindestens 1,5 Vol.-%, das heißisostatische Pressen bei 180 MPa (1800 °C) in einer relativen Dichte von nur 91 %tD und selbst das bei 8 GPa (1680 °C) mittels Hochdruck verdichtete Material ist durch eine Restporosität

von etwa 1 Vol.-% charakterisiert. Dennoch lässt sich aus dieser Gegenüberstellung natürlich kein genereller Einfluss des Pressdrucks ableiten, da diese Sinterversuche sowohl auf unterschiedlichen Druckverhältnissen (uniaxial: FAST/SPS, isostatisch: HIP, Hochdruckverdichtung), insbesondere jedoch auf unterschiedlichen Sintertemperaturen basieren. So bedingt z. B. der stark kovalente Bindungscharakter von  $B_6O$ , dass bei der vergleichsweise geringen Sinter Temperatur von 1680 °C der Hochdruckverdichtung Materialtransportmechanismen, wie die Korngrenz- und Volumendiffusion, nur untergeordnet zur Verdichtung beitragen und somit eine vollständige Verdichtung von  $B_6O$  bei höheren Temperaturen auf Basis dieser Technologie prinzipiell möglich scheint (siehe auch [Ito98, Ito00a]).

Bereits frühere Untersuchungen mit Al [And08a,b, Sha08],  $Al_2O_3$  [And08a,b, Kle08],  $Al_2O_3/Y_2O_3$  [Her09a,b] sowie Übergangsmetallen [Her09a, Joh10a,b, Joh12] zeigten, dass die Verwendung flüssigphasenbildender Sinterhilfsmittel einen vielversprechenden Ansatz für die Verbesserung des Sinterverhaltens darstellt. Sinteradditive können allgemein dann als geeignet betrachtet werden, wenn diese

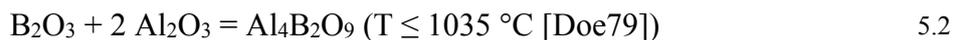
- a) thermodynamisch stabil neben  $B_6O$  vorliegen,
- b) selbst bzw. mit oberflächlich vorhandenem  $B_2O_3$  eine  $B_6O$ -benetzende Flüssigphase, möglichst bereits bei geringen Temperaturen, bilden und damit
- c) insbesondere der Zersetzung von  $B_2O_3$  sowie  $B_6O$  bei höheren Temperaturen entgegenwirken und
- d) im Falle von verschleißbeständigen Werkstoffen bestenfalls selbst eine möglichst hohe physikalische/chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit belegen, dass Sinteradditive auf Basis von  $Al_2O_3/Y_2O_3$  unabhängig vom Gesamtgehalt, dem molaren  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Verhältnis und der Verdichtungstechnologie im Temperaturbereich bis mindestens 2090 °C/50 MPa in Vakuum (FAST/SPS), 1800 °C/180 MPa (HIP) bzw. 1680 °C/8 GPa (KVP) weitestgehend stabil neben  $B_6O$  vorliegen, kristalline und/oder amorphe Sekundärphasen bilden und bereits für geringe Gesamtanteile von 2 Vol.-% eine vollständige Verdichtung von  $B_6O$  ermöglichen. Dabei zeigt sich, dass die Verdichtung überwiegend auf flüssigphasenunterstützten Umordnungsprozessen basiert und nur geringes Kornwachstum stattfindet. Ein höherer Sinterdruck begünstigt dabei sowohl die Partikelumordnung im Anfangsstadium der Sinterung als auch das Korngrenzgleiten im mittleren und späteren Sinterabschnitt und begründet damit einerseits die am Beispiel der FAST/SPS nachgewiesene

deutliche Abhängigkeit der Verdichtung von der Presskraft, andererseits die vergleichsweise geringe notwendige Sintertemperatur für eine vollständige Verdichtung mittels HIP und KVP. Das im Vergleich zur FAST/SPS resultierende feinere Gefüge mit einer eher kantigen Morphologie der  $B_6O$ -Körner letzterer Verdichtungstechnologien zeigt, dass insbesondere zu höheren Temperaturen Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse einsetzen, welche die Gefüge der  $B_6O$ -Materialien sukzessive mit steigender Sintertemperatur vergrößern. Auch das in TEM-Untersuchungen von Kleebe et al. berichtete epitaktische Aufwachsen von sekundärem  $B_6O$  auf größeren primären  $B_6O$ -Körnern der Matrix im System  $B_6O/Al_2O_3$  weist auf eine partielle Löslichkeit von  $B_6O$  in der oxidischen Flüssigphase und damit auf flüssigphasenunterstützte Transportmechanismen hin [Kle08]. Eine Löslichkeit von  $B_6O$  in einer  $B_2O_3$ -Schmelze fanden auch Solozhenko et al. in Hochdruckexperimenten [Sol08b]. Das feine Gefüge mit annähernd bimodaler Korngrößenverteilung der hochdruckverdichteten Zusammensetzungen ist zusätzlich einem speziellen Sinterregime zuzuordnen, bei dem der Pressdruck noch vor dem Beheizen des Probenmaterials aufgegeben wird und so größere  $B_6O$ -Körner infolge einer eingeschränkten Plastizität teilweise fragmentieren.

Aus dem binären System  $Y_2O_3-Al_2O_3$  (siehe Abbildung 3.1, S. 39) wird deutlich, dass bei den in dieser Arbeit meist verwendeten Sintertemperaturen  $\leq 1850$  °C  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additive selbst allenfalls für molare  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Zusammensetzungen im Bereich von 0,82 ( $T_E \approx 1830$  °C) verdichtungswirksame Anteile an Schmelze bilden können und damit erst die Präsenz von  $B_2O_3$  die Bildung größerer Mengen an Flüssigphasen ermöglicht. Dabei scheint es wahrscheinlich, dass  $B_2O_3$  in einem frühen Sinterstadium mit den oxidischen Sinteradditiven reagiert und zunächst überwiegend durch die Bildung von Boraten gebunden wird. Der bei der DTA-Messung der Pulvermischung mit 8 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY08063, Abbildung 4.6, S. 70) detektierte, schwache exotherme Effekt bei 785 °C könnte mit einer solchen Reaktion korrelieren. Alternativ kann der Effekt auch als Glasübergangstemperatur interpretiert werden. Zumindest die Zusammensetzung der Sinterabbruchfahrt bei 1300 °C weist darauf hin, dass ein Teil der oxidischen Additive tatsächlich unterhalb von 1300 °C mit  $B_2O_3$  primär  $YBO_3$ , möglicherweise auch geringe Anteile an Al-Borat ( $Al_4B_2O_9/Al_{18}B_4O_{33}$ ) entsprechend der Reaktionsgleichungen:





*bzw.*



bildet. Zusätzliche und anhand der ICSD nicht zweifelsfrei zuordenbare Beugungsreflexe im Röntgendiffraktogramm der Abbruchfahrt zeigen dementsprechend möglicherweise weitere Y-Al-Mischborate an (siehe Abbildung 4.8, S. 72; Tabelle A3, S. 202). Allerdings ist bei der Interpretation der Phasenzusammensetzungen der Abbruchfahrten generell zu berücksichtigen, dass diese nicht zwingend den Phasenbestand der Sintertemperatur widerspiegeln. So könnte eine Boratbildung auch aus der Kristallisation eines primär gebildeten  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glases während des Abkühlprozesses resultieren.

Die Gegenüberstellung der FAST/SPS-Verdichtungskurven (Abbildung 4.5, S. 69) zeigt ein signifikant gesteigertes Verdichtungsverhalten von  $\text{B}_6\text{O}$  mit oxidischen Sinteradditiven gegenüber additivfreiem  $\text{B}_6\text{O}$  bereits ab 900 – 1000 °C, welches sowohl der möglichen Boratbildung als auch einer lokalen Schmelzbildung zuzuordnen ist (die exakte Temperatur ist überlagert durch die Lastaufgabe in diesem Temperaturbereich). Die Bildung größerer Mengen einer verdichtungsunterstützenden  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase findet jedoch erst bei höheren Temperaturen im Bereich von 1300 – 1400 °C statt. Indikatoren dafür sind eine deutliche Zunahme der Schwindungsrate bei der Verdichtung mittels FAST/SPS (Abbildung 4.5, S. 69), der reproduzierbare Austritt von Flüssigphase aus dem Sinterwerkzeug in diesem Temperaturbereich bei sehr hohen Additivgehalten von 15 Vol.-% sowie ein breiter endothermer Effekt bei 1350 °C für die DTA-Analyse der Pulvermischung mit 8 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (AlY08063, Abbildung 4.6, S. 70). Im Zuge der Flüssigphasenbildung schmelzen die anfänglich gebildeten Borate sowie Reste der oxidischen Additive und treten daher in der Phasenanalyse der Abbruchfahrten oberhalb von 1400 °C nicht mehr in Form separater Phasen auf. Auch die Zusammensetzung der ausgetretenen Schmelze aus  $\text{YBO}_3$ ,  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\pm \text{MgO}$ )-Glas belegt eine ternäre Natur der Flüssigphase. Die sukzessive Verschiebung der FAST/SPS-Verdichtungskurven zu geringeren Temperaturen mit abnehmender molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung (Abbildung 4.5b, S. 69) weist auf eine Verringerung der Schmelztemperaturen mit Zunahme des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt hin und resultiert insgesamt in einer beschleunigten Verdichtung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien. Die Bildung von  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  in den Sinterabbruchmaterialien zwischen 1350 – 1550 °C ist sehr wahrscheinlich einer Teilkristallisation der Flüssigphase beim Abkühlen

zuzuordnen, worauf die Ausbildung großräumiger  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ -Segregationen in den Gefügen der Sintermaterialien hinweist (siehe Abbildung 4.9, S. 73). Für Abbruchfahrten oberhalb von  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  erstarrt die oxidische Flüssigphase überwiegend glasig und es treten nur noch untergeordnet Reflexe kristalliner oxidischer Phasen auf. Zusammen mit einem weiteren scharf abgegrenzten, endogenen Effekt der DTA-Analyse bei  $1575\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.6, S. 70) weist dies vermutlich auf eine weitere und vergleichsweise sprunghaft stattfindende Änderung der Schmelzzusammensetzung hin, welche aus der Lösung von ggf. vorhandenen Oxid-/Boratresten resultieren könnte und zur Stabilisierung der amorphen Phase beiträgt. Wie die Sinterabbruchfahrten zeigen, erstreckt sich der Stabilitätsbereich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase mit einer mittleren molaren Zusammensetzung von 0,63 gegenüber  $\text{B}_6\text{O}$  bei der Verdichtung mittels FAST/SPS bis etwa  $2090\text{ }^\circ\text{C/d20}$ . Oberhalb dieser Temperaturen bilden sich infolge der Interaktion mit den bereits bei geringerer Temperatur gebildeten Boriden, und möglicherweise zusätzlich auch mit  $\text{B}_6\text{O}$  selbst, große Mengen einer ternären Schmelze, die aus dem Sinterwerkzeug herausgepresst wird.

Ein hoher Druck, wie er bei der Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  in der kubischen Vielstempelpresse eingesetzt wurde, verzögert die Schmelzbildung und damit die Verfügbarkeit einer verdichtungsunterstützenden Flüssigphase zu höheren Temperaturen. So zeigen Hochdruckexperimente von Solozhenko et al., dass sich allein der Schmelzpunkt von  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei 5 GPa bereits auf über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht (siehe Abbildung 2.8, S. 23) [Sol08b]. Dementsprechend deutet vereinzelt auftretendes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Gefüge der hochdruckverdichteten Werkstoffe darauf hin, dass bei einer Sintertemperatur von  $1680\text{ }^\circ\text{C}$  möglicherweise nur eine partielle Aufschmelzung der Sinteradditive stattfindet und damit die effektive Flüssigkeitsmenge bei der Hochdruckverdichtung im Vergleich zur Verdichtung mittels FAST/SPS bzw. dem heißisostatischen Pressen geringer ist. Die dennoch bereits bei geringen Gesamtadditivgehalten erreichte, vollständige Verdichtung ist insbesondere eine Folge des hohen Drucks, bei dem bereits vergleichsweise geringe Mengen an Flüssigphase effektiv wirken können. So lassen die rasterelektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchungen von hochdruckverdichteten Zusammensetzungen teilweise vollständig durch oxidische Sekundärphasen eingeschlossene  $\text{B}_6\text{O}$ -Körner vermuten, wogegen Sekundärphasen in FAST/SPS-verdichteten und heiß-gepressten  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen ausschließlich isoliert in den  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornwickeln auftreten. Im Gegensatz zu FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen, für welche TEM-Untersuchungen auf unbenetzte  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornkontakte hindeuten [Her09b],

liegen derzeit jedoch noch keine detaillierten Untersuchungen zur Kornstruktur in hochdruckverdichteten oder auch heißisostatisch gepressten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen vor. Diese sind jedoch für das Verständnis der Sinterprozesse und insbesondere die Gefüge-Eigenschaftskorrelation von essentieller Bedeutung.

Neben der Bildung einer verdichtungsunterstützenden Flüssigphase geht das gesteigerte Sinterverhalten von B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven insbesondere auf die Verringerung der Aktivität von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurück. Wie bereits Andrews et al. anhand von thermodynamischen Messungen zeigten, stabilisieren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additive eine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Flüssigphase und verringern so die Bildung volatiler Bor(sub)oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (BO)<sub>2</sub>) [And08a]. Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass durch eine zusätzliche Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente eine weitere Stabilisierung der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flüssigphase erreicht werden kann. Unter Berücksichtigung der Gefügeuntersuchungen, welche keine signifikante Abhängigkeit der Restporosität von der Additivzusammensetzung zeigen, deutet so bereits die sukzessive Abnahme der Diskrepanz zwischen theoretischer und gemessener Dichte mit abnehmender molarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung für FAST/SPS-verdichtete Werkstoffe mit gleichem Gesamtadditivgehalt auf eine Reduktion volatiler Zersetzungsprodukte mit steigendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt hin (Abbildung 5.1, Tabelle 4.4, S. 67). Gestützt wird diese Interpretation insbesondere durch die prozessbegleitende Erfassung des Gaspartialdrucks bei der FAST/SPS-Verdichtung von B<sub>6</sub>O verschiedener Zusammensetzung unter Vakuum (siehe Abbildung 4.15, S. 78). Dabei können für B<sub>6</sub>O-Werkstoffe generell drei charakteristische Temperaturbereiche bei 450 – 700 °C, T > 1000 °C sowie T > 1600 °C abgegrenzt werden, in denen sich der Gaspartialdruck deutlich erniedrigt und damit auf eine Bildung volatiler Zersetzungsprodukte hindeutet. Die erste Phase im Temperaturbereich zwischen 450 – 700 °C ist charakteristisch für alle untersuchten Zusammensetzungen und kann sowohl dem Verdampfen an ggf. vorhanden Resten des Lösungsmittels aus der Pulveraufbereitung, insbesondere jedoch der Abgabe von H<sub>2</sub>O infolge der zweistufigen Zersetzung von oberflächiger Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) entsprechend der Reaktionsgleichungen [Sev06]:



*und*



		$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$						
		0,05	0,29	0,55	0,63	0,68	0,81	1,00
Gesamtadditivgehalt, Vol.-%	2					99,8 % (2,58)	98,7 % (2,55)	
	3				97,8 % (2,55)			
	4			99,5 % (2,62)	97,3 % (2,56)		98,1 % (2,57)	
	6	99,9 % (2,70)	99,3 % (2,67)	98,9 % (2,64)	98,5 % (2,63)		97,6 % (2,59)	97,6 % (2,57)
	8		98,8 % (2,70)	97,9 % (2,66)	97,7 % (2,65)		97,3 % (2,62)	
	15		97,7 % (2,83)	97,2 % (2,78)	97,0 % (2,76)		95,4 % (2,68)	

Abbildung 5.1: Gegenüberstellung der berechneten relativen Dichte für FAST/SPS-verdichtete  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit oxidischen Sinteradditiven in Abhängigkeit vom Gesamtadditivgehalt und der molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung. Dunklere Grautöne korrespondieren mit höheren relativen Dichten. Die absolute Dichte ist in Klammern angegeben. Obwohl Mikrostrukturuntersuchungen eine quantifizierbare Restporosität ausschließlich für das Material mit einer molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung von 0,05 zeigen (siehe Tabelle 4.4, S. 67), wird eine sukzessive Abnahme der berechneten relativen Dichte mit steigendem Additivgehalt (Ursache: Approximation der theoretischen Dichte auf Basis der eingewogenen Oxide unter Vernachlässigung der tatsächlichen Nebenphasen, partieller Flüssigphasenaustritt für Zusammensetzungen mit 15 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sowie steigender molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung deutlich (möglicher Indikator einer verstärkten Bildung volatiler Al-Phasen).

zugeordnet werden. Im Vergleich zur TG-Analyse des Materials mit 8 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven (Abbildung 4.6, S. 70) sind diese eigentlich bereits ab 100 °C einsetzenden Prozesse bei der Verdichtung mittels FAST/SPS aufgrund einer deutlich höheren Probenmenge, des Pressdrucks sowie einer höheren Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Für additivfreie Zusammensetzungen setzt dann im Sinterabschnitt > 1000 °C das Abdampfen der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase entsprechend der Reaktion:



ein. Für höhere Temperaturen > 1600 °C erfolgt zusätzlich die Bildung volatiler Borsubsuboxide aus der Wechselwirkung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{B}_6\text{O}$  bzw. der Zersetzung von  $\text{B}_6\text{O}$  selbst entsprechend der Reaktionsgleichungen [And08a,b]:

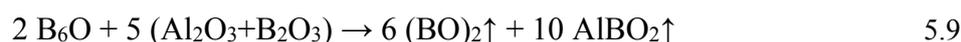


bzw.



Dabei wird deutlich, dass sich der sprunghafte Anstieg des Partialdrucks oberhalb von 1000 °C infolge der Bindung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in Boraten bzw. in einer Flüssigphase mit der

Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich zu höherer Temperatur verschiebt und weniger intensiv ausgeprägt ist. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditive entfällt der Einbruch des Gaspartialdrucks in diesem Temperaturbereich sogar gänzlich und weist so auf eine nochmals verringerte Aktivität von  $\text{B}_2\text{O}_3$  hin. Tatsächlich deutet auch die bevorzugte Bildung von Y-Borat gegenüber Al-Borat in diesem Temperaturbereich (siehe Sinterabbruchfahrten, Tabelle A3, S. 202) auf eine höhere Reaktivität von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  und eine möglicherweise daraus resultierende vollständigeren Bindung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  hin. Nichtsdestotrotz zeigt die wesentlich sensiblere TG-Messung (Abbildung 4.6, S. 70), dass auch für  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven geringe Mengen an  $\text{B}_2\text{O}_3$  freigesetzt werden. Im oberen Temperaturbereich kann neben dieser Bindung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  insbesondere die höhere Verdichtung als eine wesentliche Ursache für ein verringertes Zersetzungsverhalten von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven erachtet werden. So zeigt die Gegenüberstellung der FAST/SPS-Sinterkurven (Abbildung 4.5, S. 69) bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  eine etwa 10 % höhere relative Dichte für  $\text{B}_6\text{O}$  mit 6 Vol.-% oxidischen Sinteradditiven gegenüber der additivfreien Zusammensetzung, was die Bildung von  $(\text{BO})_2$  aus der Zersetzung von  $\text{B}_6\text{O}$  (Reaktionsgleichung 5.7, 5.8) verringert. Aus den Gaspartialdruckmessungen der FAST/SPS-Verdichtung wird deutlich, dass prinzipiell jedoch auch für  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Additiven eine starke Zersetzung ab etwa  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzt. Wie bereits Andrews et al. zeigten, bilden sich dabei neben  $(\text{BO})_2$  zusätzlich volatile Al-Verbindungen entsprechend der Reaktion [And08a,b]:



, welche zwar prinzipiell eine um etwa eine Größenordnung geringere Aktivität als  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $(\text{BO})_2$  aufweisen, jedoch ebenfalls zu einem hohen Partialdruck beitragen. Auch wenn die Gaspartialdruckmessungen der FAST/SPS in ihrer quantitativen Aussagekraft eingeschränkt sind, deutet der deutlich verringerte Einbruch des Vakuums bei der Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven an, dass eine zusätzliche  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Komponente auch im Hochtemperaturbereich entweder eine höhere Stabilisierung der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase bewirkt oder infolge des geringeren Anteils an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Bildung volatiler Zersetzungsprodukte verringert und damit die reproduzierbare Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  unterstützt.

Im Vergleich zum konventionellen Heißpressverfahren sind die ablaufenden Zersetzungsprozesse bei der Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  mittels FAST/SPS infolge der kurzen Pro-

zesszeiten zwar generell reduziert, allerdings resultiert die Verwendung von Graphitwerkzeugen in einer verstärkten Wechselwirkung von  $B_6O$  mit Kohlenstoff, was wiederum zusätzlich die Freisetzung volatiler und der Verdichtung entgegenwirkender Reaktionsprodukte fördert. Unmittelbar deutlich wird dies insbesondere am Gefüge des Kontaktbereichs zwischen  $B_6O$  und dem Sinterwerkzeug (Abbildung 4.16, S. 79), bei dem die Reduktion von  $B_6O$  zu  $B_4C$  unter Freisetzung von  $CO$  entsprechend der Reaktionsgleichung:



von der Ausbildung eines hohen Anteils an (offener) Porosität begleitet ist. Dabei zeigen thermodynamische Rechnungen von Andrews et al., dass die Bildung von Borcarbid erst für Sintertemperaturen oberhalb von etwa 1600 °C relevant ist [And08a,b]. Für geringere Temperaturen liegt Kohlenstoff dagegen stabil neben  $B_6O$  vor und kann zunächst entsprechend der Reaktion:



$B_2O_3$  zu  $B_6O$  reduzieren. Neben der Reduktion von  $B_6O$  ist auch die sekundäre Bildung von Borcarbid auf Grundlage einer Gasphasenreaktion vorstellbar, bei der volatile Borsuboxide, aus der Zersetzung von  $B_6O$  bei hohen Sintertemperaturen (siehe Reaktion 5.7/5.8, S. 147), beim Erreichen der Werkzeugkontaktzone, aufgrund einer hohen Kohlenstoffaktivität, entsprechend der Gleichung:



zu  $B_4C$  umgesetzt werden können. Die Gefügeuntersuchungen belegen, dass Borcarbid grundsätzlich thermodynamisch instabil gegenüber  $B_6O$  ist und sich daher im Kontaktbereich der beiden Phasen auf Grundlage der Reaktion:



eine Reaktionsschicht aus Bor ausbildet.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse von FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen belegen, dass die Wechselwirkung von Kohlenstoff mit  $B_6O$  nicht auf den unmittelbaren Werkzeugkontakt beschränkt ist, sondern über die Sinteratmosphäre auch im Probenzentrum stattfindet. Dabei zeigt sich eine deutlich stärkere Anreicherung von Kohlenstoff für additivfrei verdichtete Zusammensetzungen gegenüber Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven, welche insgesamt aus einer langsameren Verdichtung im oberen

Temperaturbereich resultiert und so eine intensivere Wechselwirkung des Materials mit der kohlenstoffhaltigen Atmosphäre ermöglicht. Die Gefügeuntersuchungen zeigen, dass im Vergleich zum unmittelbaren Werkzeugkontakt, infolge einer vergleichsweise geringen Kohlenstoffaktivität, jedoch keine Bildung von Carbiden oder anderen kohlenstoffhaltigen Phasen stattfindet und weist damit auf einen möglichen Einbau von Kohlenstoff im Borsuboxidgitter hin.

Die Kapselung des Probenmaterials in einem Glas beim heißisostatischen Pressen bzw. dem Druckübertragungsmedium bei der Hochdruckverdichtung reduziert die Bildung volatiler Phasen infolge des limitierten Gasvolumens und begünstigt damit, neben einem generell höheren als auch isostatischen Pressdruck, die reproduzierbare Verdichtung von  $B_6O$ -Werkstoffen. Darüber hinaus arbeiten diese Sintertechnologien kohlenstofffrei, wodurch insbesondere auch Zersetzungsreaktionen aus der Interaktion von  $B_6O$  mit Kohlenstoff unterbunden werden.

Die gegenüber den gekapselten Systemen bevorzugt ablaufenden Zersetzungsprozesse bei der Verdichtung von  $B_6O$  mittels FAST/SPS stehen möglicherweise im unmittelbaren Zusammenhang zur beobachteten Boridbildung. So treten in den untersuchten Zusammensetzungen Boride ausschließlich in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven, nicht aber in heißisostatisch gepressten und hochdruckverdichteten Zusammensetzungen auf. Thermodynamische Berechnungen von Herrmann et al. zeigten, dass  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additive generell stabil neben  $B_6O$  vorliegen und damit die Boridbildung auf die Verfügbarkeit von freiem Bor entsprechend der Reaktionsgleichung [Her09a]:



beschränkt ist. Ausgehend davon, dass Bor keine Komponente der Ausgangszusammensetzungen darstellt, muss dessen Genese unmittelbar aus dem Verdichtungsprozess mittels FAST/SPS resultieren. Vorstellbar ist hierfür zunächst die Bildung von Bor aus der Zersetzung von  $B_6O$  unter Abgabe volatiler Borsuboxide entsprechend der Reaktionsgleichung 5.8 (S. 147). Dabei sprechen jedoch sowohl die Beobachtung, dass die Boridbildung bereits ab vergleichsweise geringen Temperaturen von 1500 °C auftritt (siehe Abbruchfahrten) als auch das Fehlen von Boriden bei der additivfreien Verdichtung gegen einen solchen Bildungsmechanismus als alleinigen Auslöser. Darüber hinaus ist der  $(BO)_2$ -Partialdruck prinzipiell zu niedrig um hinreichende Mengen an Bor für die Bildung

von Boriden bereitzustellen (siehe [And08a,b]). Wahrscheinlicher scheint daher vielmehr die Zersetzung der  $B_2O_3$ -reichen Flüssigphase als Ursache für die Boridbildung. Obgleich Kohlenstoff dabei eine Reduktion der Flüssigphase prinzipiell begünstigen könnte, zeigt die Bildung von  $YB_{12}$  im Produkt der DTA/TG-Analyse des Pulvers mit 8 Vol.-% Sinteradditiven (AlY08063) bis 1600 °C (kohlenstofffreies System), dass dieser hierfür nur von untergeordneter Bedeutung sein kann. Im Gefüge deuten im unmittelbaren Kontakt zu größeren Boriden häufig angrenzende Poren auf einen Bildungsmechanismus auf Grundlage von Zersetzungsprozessen hin. Typisch auftretende, intrakristalline Einschlüsse von  $B_6O$  könnten daher entsprechend der Reaktionsgleichung 5.14 zumindest teilweise sekundär gebildet und aus der Reaktion von Bor mit den oxidischen Komponenten der Flüssigphase hervorgegangen sein. Gegenüber primärem  $B_6O$  der Matrix weisen diese eine geringere Korngröße und weniger facettierte Morphologie auf. Wie die Sinterabbruchfahrten belegen, wird anfänglich gebildetes  $YB_{12}$  ab etwa 1800 °C, wahrscheinlich vorrangig aufgrund des mit zunehmender Temperatur sukzessiv ansteigenden Borgehalts, durch borreicherer Verbindungen auf Basis der  $\beta$ -Bor-Struktur ersetzt. Anschaulich wird diese Phasentransformation insbesondere aus der Bildung zonierter Boridkomplexe aus einem  $YB_{12}$ -Kern und einem  $AlB_{31}$ -Rand für Sinterfahrten im Temperaturbereich der Umwandlung. Auch wenn auf Grundlage der vorliegenden Messergebnisse nicht sicher widerlegt werden kann, dass die Boridbildung erst im Abkühlsegment der Sinterung erfolgt, sprechen insbesondere die Ergebnisse der Sinterabbruchfahrten und die chemische Zonierung für eine Bildung der Boride bereits in der Aufheiz- bzw. der isothermalen Phase. Weitere Untersuchungen sind notwendig um die Faktoren, die für die Boridbildung in FAST/SPS-Werkstoffen verantwortlich sind, zu verstehen. So kann z. B. derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass bereits das  $B_6O$ -Syntheseprodukt Reste von (nicht-umgesetztem) Bor enthält oder Bor infolge einer Änderung der  $B_6O$ -Stöchiometrie im Verlauf der Verdichtung freigesetzt wird [Her13]. Die Bildung von Boriden in FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$ -Werkstoffen konnte auch für  $Al_2O_3/Sc_2O_3$ -Additivzusätze nachgewiesen werden [Rei10].

Unabhängig von der eingesetzten Verdichtungstechnologie stellen amorphe und/oder kristalline oxidische Nebenphasen den Hauptbestandteil an Sekundärphasen in allen hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven dar. Damit spiegelt die Phasenbildung prinzipiell frühere Ergebnisse im System  $B_6O/Al_2O_3/(Y_2O_3)$  wieder, welche die Bildung einer amorphen Phase in den  $B_6O$ -Kornzwickeln berichten [Her09a,b, Kle08,

And08a,b, Sha08]. Neben der Flüssigphasenzusammensetzung sind die Zusammensetzung, Struktur und Anteile der gebildeten oxidischen Sekundärphasen maßgeblich durch die Abkühlkinetik bestimmt und repräsentieren damit nicht zwingend den thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Systems. So ist die Bildung einer oxidischen, amorphen Phase aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten von mehreren 100 K/min bei der Verdichtung mittels FAST/SPS generell begünstigt, während die kontrollierte Abkühlung bei 5 K/min beim heißisostatischen Pressen die Entglasung fördert und bei vergleichbarer Ausgangszusammensetzung in einer deutlich höheren Fraktion an kristallinen oxidischen Sekundärphasen resultiert. Folge der hohen Abkühlraten ist auch die vereinzelt beobachtete dendritische Kristallisation der Glasphase in FAST/SPS-verdichteten Zusammensetzungen (Abbildung 4.28, S. 94). Den Ungleichgewichtszustand in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen demonstrierten bereits früherer Untersuchungen an  $B_6O$ -Werkstoffen mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven, welche unmittelbar nach der Verdichtung ausschließlich amorphe, oxidische Sekundärphasen aufwiesen, jedoch die Bildung verschiedener Al-Y-Borate im Anschluss an eine Auslagerung bei 870 °C zeigten [Her11b]. Hohe Abkühlgeschwindigkeiten von mehreren 100 K/min treten auch bei den durchgeführten Hochdruckversuchen auf. Zwar suggeriert die Analyse dieser Materialien einen vergleichsweise hohen Gehalt an kristallinen, oxidischen Sekundärphasen jedoch ist zu berücksichtigen, dass sich der überwiegende Teil der Sekundärphasen feindispers im Gefüge verteilt und damit phasenanalytisch auf Basis der verwendeten Methodik nicht zugänglich war. Unter der Annahme, dass sich trotz des hohen Sinterdrucks signifikante Anteile einer unter Sinterbedingungen flüssigen Schmelzphase gebildet haben, ist daher anzunehmen, dass auch diese Materialien einen hohen Gehalt an amorphen Phasen aufweisen.

Die systematische Variation der Additivgehalte und molaren  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Verhältnisse für FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe zeigt eine bevorzugte Bildung kristalliner oxidischer Sekundärphasen mit steigendem Additivgehalt, was einer begrenzten Menge an  $B_2O_3$  für die Stabilisierung der amorphen Phase zuzuordnen ist. Die dabei bevorzugt bei sehr hohen Additivgehalten von 15 Vol.-% gebildeten Al- und Y-Boratsegregationen (Abbildung 4.29, S. 95, Abbildung 4.30, S. 96) stellen vermutlich in Analogie zu den berichteten Mechanismen in flüssigphasengesinterten  $Si_3N_4$ - oder auch SiC-Werkstoffen (siehe u. a. [Her08, Her10]) große Einkristalle dar, welche infolge einer geringen Keim-

bildungsrate sowie eines kontinuierlichen Netzwerks aus über die Flüssigphase miteinander verbundenen Kornzwickeln kristallisieren. Die bevorzugte Glasbildung für mittlere molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse spiegelt generell die Ergebnisse von Studien des ternären Systems  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (YAB) wider, die eine Bildung homogener Al-Y-Boratgläser für molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzungen im Bereich von etwa 0,4 – 0,8 bei  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalten von 35 – 65 Mol.-% berichten [Roc03, Hem06, Hov09]. Die deutlich höhere Tendenz der Entglasung mit abnehmender molarer  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Zusammensetzung (Abbildung 4.31, S. 97) geht dabei insbesondere auf die Sonderstellung von Aluminium bei der Glasbildung zurück. So erhöht das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion als Netzwerkbildner im YAB-System prinzipiell die Glasbildungstendenz [Cha86], woraus die asymmetrische Lage des Glasbildungsbereichs resultiert.

Abbildung 5.2 fasst die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von  $\text{B}_6\text{O}$  zur Untersuchung der Rolle der Verdichtungstechnologie und der oxidischen Sinteradditive auf die  $\text{B}_6\text{O}$ -Struktur zusammen. Zusätzlich gekennzeichnet sind die auf Basis der linearen Interpolation der Literaturdaten im Abschnitt 2.3.1 ermittelten Gitterkonstanten für  $\text{B}_6\text{O}_x$  mit einer Sauerstoffplatzbesetzung  $x$  zwischen 0,6 bis 1. Eine tabellarische Übersicht aller ermittelten Gitterkonstanten ist in Tabelle A5 (S. 202) gegeben. Aus dem Vergleich der Gitterkonstanten mit den Literaturdaten bzw. der linearen Interpolation der Literaturdaten wird zunächst deutlich, dass das  $\text{B}_6\text{O}$ -Syntheseprodukt infolge der Normaldrucksynthese und in Übereinstimmung mit früheren Forschungsergebnissen [siehe u. a. Kob93, Lun96, Lun97a, Olo97] unterstöchiometrisch zusammengesetzt ist. Dabei bleibt die anhand der Gitterkonstanten ermittelte Sauerstoffplatzbesetzung  $x$  in  $\text{B}_6\text{O}_x$  des Syntheseprodukts mit 0,6 bis 0,7 jedoch noch unter den Werten von etwa 0,8 für ein unter vergleichbaren Synthesebedingungen von Oloffson et al. hergestelltes  $\text{B}_6\text{O}$  [Olo97] bzw. einer auf Basis von Sauerstoffmessungen mittels Heißgasextraktion unter kontrollierten Heizraten [Gru08] vermuteten Zusammensetzung für ein unter identischen Bedingungen hergestelltes  $\text{B}_6\text{O}$ -Pulver von etwa  $\text{B}_6\text{O}_{0,8}$  [Her13] zurück. Unter Berücksichtigung der generellen Unsicherheit bei der Ermittlung der  $\text{B}_6\text{O}$ -Stöchiometrie sind diese Abweichungen jedoch kaum als signifikant zu erachten. Die Verdichtung des Synthesematerials resultiert insbesondere für mittels FAST/SPS und HIP verdichtete Zusammensetzungen in einer signifikanten Zunahme des Zellvolumens unter Verringerung des  $c/a$ -Verhältnisses und weist damit auf eine Veränderung der  $\text{B}_6\text{O}$ -Struktur im Zuge der Wärmebehandlung hin. Die additivfreie Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  mittels FAST/SPS reduziert das  $c/a$ -Verhältnisses um 1 % von

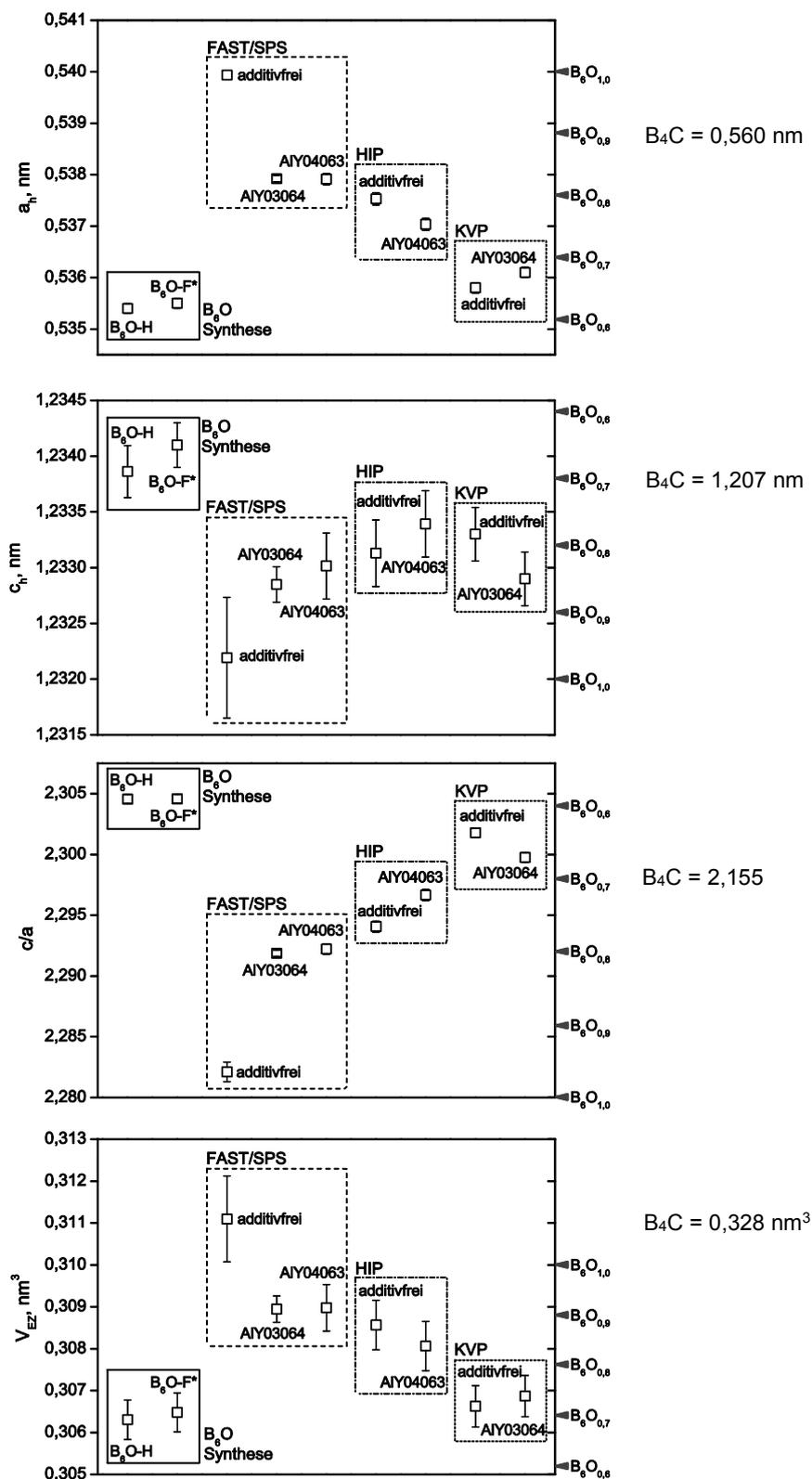


Abbildung 5.2:  $B_2O_3$ -Gitterkonstanten und  $c/a$ -Verhältnis des unbehandelten ( $B_2O_3-H$ ) sowie des aufbereiteten Synthesematerials ( $B_2O_3-F^*$ ) im Vergleich zu additivfrei (FAST/SPS:  $B_2O_3-F^*$ ; HIP/KVP:  $B_2O_3-H^*$ ) sowie unter Verwendung von 3 (AIY0364) bzw. 4 Vol.-% (AIY04064) oxidischen Sinteradditiven mittels FAST/SPS, heißisostatischem Pressen (HIP) und kubischer Vielstempelpresse (KVP) verdichtetem  $B_2O_3$ . Zur Einordnung der Werte sind die für unterschiedliche  $B_2O_3$ -Stöchiometrien aus der linearen Interpolation von Literaturdaten resultierenden Gitterkonstanten gekennzeichnet (siehe Abbildung 2.4, S. 15) und zusätzlich die Gitterparameter für  $B_4C$  nach [Ase92] angegeben.

2,305 auf 2,282 ( $\Delta a$ : +0,8 %,  $\Delta c$ : -0,15 %, Abbildung 5.2). Der Vergleich dieser Werte mit den Literaturdaten suggeriert ein stöchiometrisch zusammengesetztes  $B_6O$ . Eine Erhöhung der Sauerstoffstöchiometrie bei der Verdichtung von additivfreien Zusammensetzungen mittels FAST/SPS ist allerdings insbesondere unter Berücksichtigung der generellen Verarmung des Materials an Sauerstoff, infolge der Bildung volatiler  $(BO)_x$ -Verbindungen, unwahrscheinlich. Vielmehr weist die Kohlenstoff- und Gefügeanalyse auf einen zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff in die  $B_6O$ -Struktur aus der Interaktion mit der Sinteratmosphäre als Ursache für die Änderung der Gitterparameter hin. Dass eine Inkorporation von Kohlenstoff in die  $B_6O$ -Struktur prinzipiell möglich ist, zeigten bereits frühere experimentelle Untersuchungen, welche auf eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen  $B_6O$  und  $B_4C$  hindeuten [Gar97, Gla01, Hub97]. Unter Berücksichtigung der bevorzugten Verteilung von Bor und Kohlenstoff im Borcarbid mit variablen B/C-Zusammensetzungen [Sch91, Kuh92] kann dabei die Besetzung der Sauerstoffleerstellen der interikosaedrischen 6c-Position durch Kohlenstoff als wahrscheinlichster Substitutionsmechanismus erachtet werden. Die ebenfalls mögliche Substitution der polaren B-Atome der  $B_{12}$ -Ikosaeder durch Kohlenstoff scheint dagegen kristallchemisch eher für sehr kohlenstoffreiche  $\alpha$ -Bor Strukturen begünstigt und ist daher im Falle von  $B_6O$  eher unwahrscheinlich. Beide Substitutionsmechanismen sind konform mit der beobachteten Aufweitung des  $B_6O$ -Gitters. Aus dem Vergleich der Gitterparameter mit denen von  $B_4C$  bzw. einem kohlenstoffreichen  $B_6C_xO_y$  (siehe Tabelle 2.2, S. 16) wird allerdings deutlich, dass der Anteil an zusätzlich eingebautem Kohlenstoff vergleichsweise gering ist. Die FAST/SPS-Verdichtung mittels zusätzlicher oxidischer Sinteradditive führt zu einer qualitativ ähnlichen Änderung der Gitterparameter, reduziert jedoch insgesamt das Ausmaß der Gitteraufweitung. Dabei zeigen die Gitterparameter keine signifikanten Unterschiede zwischen der exemplarisch untersuchten Zusammensetzungen mit 3 (AIY03064) bzw. 4 Vol.-% Gesamtadditivgehalt (AIY04063). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ( $B_6O$ -H) nimmt das c/a-Verhältnis um 0,6 %, auf 2,292 ab ( $\Delta a$ : +0,5 %,  $\Delta c$ : -0,1 %, Abbildung 5.2). Aus den Ergebnissen der Kohlenstoffanalyse kann die im Vergleich zu additivfreien Zusammensetzungen reduzierte Gitteraufweitung dabei zunächst auf einen geringeren Einbau von Kohlenstoff in die  $B_6O$ -Struktur zurückgeführt werden. Fragwürdig ist jedoch, ob die geringen Mengen an Kohlenstoff allein die dennoch gegenüber dem Ausgangsmaterial auftretende, deutliche Gitteraufweitung erklären können. Insbesondere aus dem Vergleich der Gitterkonstanten mit denen von unter kohlenstofffreier Umgebung

mittels HIP verdichteter Werkstoffe ähnlicher Zusammensetzung scheint vielmehr wahrscheinlich, dass die oxidischen Sinteradditive selbst zu einer Veränderung der  $B_6O$ -Struktur beitragen. So reduziert sich auch beim heißisostatischen Pressen das c/a-Verhältnis für  $B_6O$  mit 4 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (AlY04063) um 0,4 % auf 2,297 ( $\Delta a$ : +0,3 %,  $\Delta c$ :  $\pm 0$  %, Abbildung 5.2). Dementsprechend ist anzunehmen, dass infolge der Interaktion mit den oxidischen Sinteradditiven möglicherweise zusätzlich Sauerstoff auf den Fehlstellen des Gitters eingelagert wird und sich damit die  $B_6O$ -Stöchiometrie erhöht. Dabei suggeriert der Vergleich der Gitterparameter mit Literaturdaten bzw. der linearen Interpolation der Literaturdaten eine Erhöhung der Sauerstoffstöchiometrie für die FAST/SPS-verdichtete Zusammensetzung mit oxidischen Sinteradditiven auf  $x = 0,8$  und für heißisostatisch gepresstes  $B_6O$  auf etwa 0,70 – 0,75. Der signifikant höhere Wert aus der Verdichtung mittels FAST/SPS gegenüber der HIP begründet sich insbesondere in einer um etwa 50 K höheren Sintertemperatur, welche notwendige Umlösungs- bzw. Diffusionsprozesse für die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie beschleunigt. Auffällig ist, dass auch der additivfrei mittels HIP verdichtete Werkstoff eine deutliche Gitteraufweitung zeigt, die signifikant über den Werten von heißisostatisch gepressten  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven liegt und aus den Literaturdaten eine Zusammensetzung von etwa  $B_6O_{0,8}$  vermuten lässt ( $\Delta c/a$ : -0,5 %,  $\Delta a$ : +0,4 %,  $\Delta c$ : -0,1 %, Abbildung 5.2). In Anbetracht der stark reduzierten Zersetzung von  $B_2O_3$  beim heißisostatischen Pressen ist daher anzunehmen, dass möglicherweise bereits geringe Gehalte an  $B_2O_3$  für eine signifikante Erhöhung der  $B_6O$ -Sauerstoffstöchiometrie ausreichend sind. Ausgehend von einer wahrscheinlichen Zusammensetzung des Synthesematerials von  $B_6O_{0,8}$  könnten so 1,5 Ma.-%  $B_2O_3$  im Ausgangsmaterial [Gru08] das Sauerstoffdefizit in  $B_6O$  rechnerisch auf bis zu  $B_6O_{0,84}$  verringern. Damit fällt die relative Änderung tendenziell geringer als die anhand der Gitterkonstanten implizierte Änderung der Sauerstoffstöchiometrie aus, spiegelt allerdings unter Berücksichtigung des zu erwartenden großen Fehlerbereichs bei der Abschätzung der Sauerstoffstöchiometrie auf Basis der Gitterkonstanten und der Vielzahl an miteinander interagierenden Mechanismen für die Gitteraufweitung den beobachteten Trend zufriedenstellend wider.

Gegenüber der Verdichtung mittels FAST/SPS und HIP resultiert die Hochdruckverdichtung in einer vergleichsweise geringen Änderung der  $B_6O$ -Zellparameter im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Dabei fallen die Unterschiede zwischen den Gitterparametern der additivfreien Zusammensetzung und dem Werkstoff mit 3 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven

(AlY03064) gering aus und übersteigen kaum die Messunsicherheit ( $\Delta c/a$ : -0,2 %,  $\Delta a$ : +0,1 %,  $\Delta c$ : -0,1 %, Abbildung 5.2). Diese annähernde Konstanz der Gitterkonstanten ist wahrscheinlich durch die vergleichsweise geringe Sintertemperatur begründet, welche die für eine Änderung der Sauerstoffstöchiometrie notwendigen Diffusions- bzw. Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse beschränkt. Dementsprechend resultiert die Korrelation der Gitterkonstanten mit Literaturdaten für die hochdruckverdichteten Zusammensetzungen in einer vergleichsweise geringen Sauerstoffplatzbesetzung  $x$  in  $B_6O_x$  von etwa 0,7 ähnlich der des Ausgangsmaterials.

Prinzipiell ist neben dem Einbau von Sauerstoff und Kohlenstoff darüber hinaus auch eine Gitteraufweitung infolge der Einlagerung von Metallen wie Mg und Al in die  $\alpha$ -Struktur vorstellbar, kristallchemisch möglich [Alb09] und könnte damit ebenfalls zur festgestellten Gitteraufweitung beitragen. Diese Elemente treten in allen Zusammensetzungen stets als Verunreinigungen im Ausgangsmaterial auf, konnten jedoch anhand von EDX-Analysen nicht zweifelsfrei im  $B_6O$  nachgewiesen werden. Auch Bor, welches bei der Zersetzung von  $B_6O$  entsprechend der Reaktionsgleichung 5.8 gebildet wird (jedoch nicht als separate Phase auftritt) oder auch bereits als Verunreinigung im Ausgangsmaterial enthalten sein könnte, stellt einen möglichen Substituenten der  $\alpha$ -Struktur dar. Auf Grundlage der Erkenntnisse zur Kristallchemie von Borcarbiden [Sch91, Kuh92] bzw. ternären  $B(C,O)_x$ -Verbindungen [Bol01, Gla01] ist dabei sowohl die Substitution von Bor auf Leerstellen der interikosaedrischen 6c-Position als auch der zusätzliche Einbau auf der im  $B_6O$  unbesetzten zentralen 3b-Position als möglicher weiterer Faktor für die beobachtete Gitteraufweitung im Zuge der Sinterung in Betracht zu ziehen, allerdings nach jetzigem Erkenntnisstand ebenfalls spekulativer Natur.

## 5.2 Verdichtung und Phasenbildung in $B_6O/TiB_2$ -Kompositen

### 5.2.1 Nicht-reaktive Herstellungsroutine

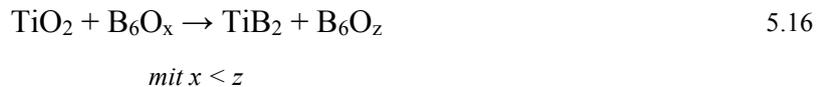
In Analogie zu  $B_6O$  ist die vollständige Verdichtung von  $TiB_2$  aufgrund des kovalenten Bindungscharakters der Struktur und eines daraus resultierenden geringen Selbstdiffusionskoeffizienten sowie einer unter atmosphärischen Bindungen stets ausgebildeten oberflächlichen Oxidschicht aus  $TiO_2$  und  $B_2O_3$  erschwert und erfordert meist druckunterstützte Sintertechnologien und hohe Sintertemperaturen im Bereich von 2000 °C [Bas06]. Herrmann et al. zeigten, dass sich dennoch Komposite auf Basis der schwierig zu verdichtenden Einzelkomponenten  $B_6O$  und  $TiB_2$  mit einem  $TiB_2$ -Gehalt von 6 Vol.-% und

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven bei Sintertemperaturen von 1900 °C mittels FAST/SPS vollständig verdichten lassen [Her09a]. Dies ist im Wesentlichen als Effekt der oxidischen Sinteradditive zu erachten, die ähnlich wie für reine  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe eine verdichtungsunterstützende Flüssigphase aus der Interaktion mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  der  $\text{TiB}_2$ - bzw.  $\text{B}_6\text{O}$ -Oxid-schicht bilden und damit gleichzeitig den Gaspartialdruck volatiler Zersetzungsprodukte infolge der Bindung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  senken. Darüber hinaus minimieren die kurzen Sinterzyklen der FAST/SPS Zersetzungsprozesse der Oberflächenoxide, die der vollständigen Verdichtung entgegenwirken können. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass sich  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Pulver ohne oxidische Sinteradditive bis 1850 – 1900 °C mittels FAST/SPS nicht vollständig verdichten lassen und stets durch eine geringe Restporosität charakterisiert sind. Dagegen verdichten  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite mit  $\text{TiB}_2$ -Gehalten bis mindestens 20 Vol.-% bereits bei geringen Sinteradditivgehalten von 4,7 Ma.-% vollständig (Tabelle 4.10, S. 107). Im Vergleich zur additivfreien Zusammensetzung zeigt die Auswertung der FAST/SPS-Verdichtungskurven (Abbildung 4.39, S. 108; Abbildung 4.40, S. 109), dass sich das Verdichtungsverhalten von  $\text{B}_6\text{O}$  zumindest im frühen und mittleren Sinterstadium bereits durch die ausschließliche Zugabe von  $\text{TiB}_2$  sukzessive steigern lässt. So resultiert die Mischung von  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{TiB}_2$  zunächst in einer breiteren Partikelgrößenverteilung, erhöht damit die Vorverdichtung bei der Lastaufgabe (Gründichte) und verringert so die Wege für den Massentransport und die Diffusion. Darüber hinaus kann die Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Pulvern generell auch ohne zusätzliche Sinterhilfsmitteln als flüssigphasenunterstützter Prozess erachtet werden. Hierbei kann von der Bildung einer niedrigschmelzenden oxidischen Flüssigphase auf Basis von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  (Oberflächenoxide) ausgegangen werden, welche zusätzlich signifikante Gehalte an WC bzw.  $\text{WO}_3$  enthält (Eintrag durch Mahlabrieb bei der Pulveraufbereitung). Zumindest im unteren Temperaturbereich stabilisiert die  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ -Flüssigphase zunächst  $\text{B}_2\text{O}_3$  und aktiviert Flüssigphasensintermechanismen. Tatsächlich zeigen die Sinterkurven von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Mischungen bereits oberhalb von Sintertemperaturen von 1000 °C gegenüber additivfreien  $\text{B}_6\text{O}$ -Zusammensetzungen ein signifikant gesteigertes Verdichtungsverhalten (Abbildung 4.40, S. 109), welches in seiner Intensität dem von  $\text{B}_6\text{O}$  bzw.  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$  mit zusätzlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven ähnelt (vgl. Abbildung 4.5, S. 69). Insbesondere anhand der Verdichtungskurven von Zusammensetzungen mit sehr hohen  $\text{TiB}_2$ -Gehalten wird ein temporäres Maximum der Sinterrate bei etwa 1250 °C deutlich, welches der initialen Partikelumordnung bei der Bildung größerer Mengen dieser oxidischen Flüssigphase zuzuordnen ist. Das breitere Maximum im späteren Sinterverlauf oberhalb von

1350 °C geht analog zur Verdichtung von B<sub>6</sub>O mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven wahrscheinlich auf eine extensive Partikelumordnung durch Korngrenzgleiten zurück. Für hohe Sinter Temperaturen zeigten allerdings bereits thermodynamische Berechnungen von Herrmann et al. [Her09a], dass Übergangsmetalloxide wie TiO<sub>2</sub> (oder auch WO<sub>3</sub>) nicht stabil gegenüber B<sub>6</sub>O sind und entsprechend der Reaktion:



zu Boriden umgesetzt werden. Damit verarmt die Flüssigphase mit zunehmender Temperatur an Übergangsmetalloxiden und reichert sich mit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an, welches wiederum infolge der Bildung volatiler Zersetzungsprodukte (siehe Reaktionsgleichung 5.6 - 5.8, S. 147) möglicherweise als Ursache dafür anzusehen ist, dass sich B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite auch über den Eintrag vergleichsweise hoher Gehalte an flüssigphasenbildenden, oxidischen Verunreinigung nicht vollständig verdichten lassen. Auch wenn diesbezüglich keine Untersuchungen durchgeführt wurden, könnte die Bildung von Übergangsmetallboriden darüber hinaus von einer Änderung der B<sub>6</sub>O-Stöchiometrie entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung:



begleitet sein, welche die Anreicherung von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zumindest teilweise kompensieren könnte. Dass eine solche Wechselwirkung prinzipiell möglich ist, deuten die Ergebnisse der B<sub>6</sub>O-Gitterparameterbestimmung und deren Abhängigkeit von der Werkstoffzusammensetzung/Verdichtungstechnologie an (siehe Abschnitt 5.1).

Auf flüssigphasenunterstützende Sintermechanismen in nicht-reaktiv hergestellten B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Werkstoffen ohne oxidische Sinteradditive weist auch die Ausbildung einer Kern-Mantel-Struktur aus TiB<sub>2</sub>-Partikeln mit einem umgebenen, isostrukturellen (Ti,W)B<sub>2</sub>-Mischkristalls hin. Zwar können solche Strukturen prinzipiell auch ohne die Beteiligung einer Flüssigphase beim Festphasensintern aus der Korngrenzdiffusion resultieren [Sch06], jedoch deutet insbesondere die gerundete Morphologie des TiB<sub>2</sub>-Kerns auf abgelaufene Lösungsvorgänge mit anschließendem epitaxialem Aufwachsen eines Mischkristalls hin. Die Bildung von (Ti,W)B<sub>2</sub> selbst ist entsprechend der Reaktionsgleichung 5.15 einer Reaktion der oxidischen Flüssigphase mit B<sub>6</sub>O im oberen Temperaturbereich zuzuordnen, bei der aufgrund der zusätzlichen Anteile an WO<sub>3</sub> ein Mischkristall anstelle von reinem TiB<sub>2</sub> ausgeschieden wird. Die genaue Zusammensetzung des (Ti,W)-

Mischborids konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht quantifiziert werden, jedoch zeigten andere Arbeiten, dass die  $\text{TiB}_2$ -Struktur bei 1850 °C prinzipiell bis zu 9 At.-% Wolfram aufnehmen kann [Tel92, Mit97].

Die Sekundärphasenbildung bei der nicht-reaktiven Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven ähnelt prinzipiell der von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen mit vergleichbaren Additivzusätzen. Mögliche zusätzliche Gehalte von Ti oder W in der ausgebildeten amorphen Phase konnten aufgrund der geringen Ausdehnung der Kornzwischenphasen nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auffällig ist jedoch, dass die zusätzliche  $\text{TiB}_2$ -Komponente die für die Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven mittels FAST/SPS charakteristische Bildung von Al- bzw. Y-Boriden unterdrückt. So treten geringe Mengen an  $\text{AlB}_{31}$  ausschließlich für nicht-reaktive Zusammensetzungen mit 6 Vol.-%  $\text{TiB}_2$ , jedoch nicht für höhere  $\text{TiB}_2$ -Gehalte auf. Ausgehend von einem Bildungsmechanismus der Boride, welcher freies Bor aus der Zersetzung von  $\text{B}_6\text{O}$  bzw. der oxidischen Flüssigphase voraussetzt (Reaktion 5.14, S. 150), scheint es daher plausibel, dass das durch  $\text{TiB}_2$  eingetragene  $\text{TiO}_2$  freies Bor entsprechend Reaktionsgleichung 2.4 (S. 31) bevorzugt zu  $\text{TiB}_2$  (bzw.  $(\text{Ti},\text{WB}_2)$ ) umsetzt und damit die Bildung anderer Boride mit steigendem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt (bzw.  $\text{TiB}_2$ -Anteil) sukzessive unterbunden wird.

### 5.2.2 Reaktive Herstellungsroutine

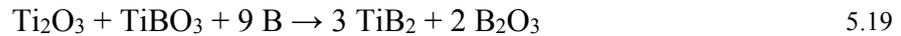
Die reaktive Herstellungsroutine von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen bietet durch den Wegfall der Notwendigkeit einer vorrausgehenden  $\text{B}_6\text{O}$ - bzw.  $\text{TiB}_2$ -Synthese nicht nur präparative/ökonomische Vorteile, sondern zeichnet sich insbesondere durch eine um etwa 1/3 geringere mittlere Korngröße im Vergleich zu unter identischen Sinterparametern nicht-reaktiv hergestellten  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen aus, welche u.a. aus der Phasenneubildung unter vollständigem Umsatz der Edukte resultiert. In Ergänzung zu den Arbeiten von Herrmann et al. [Her09a] verdeutlichen die Untersuchungen dieser Arbeit, dass die Bildung von  $\text{B}_6\text{O}$  und  $\text{TiB}_2$  entsprechend der zusammengefassten Reaktion:



in voneinander getrennten Prozessen abläuft. Dabei wird  $\text{TiO}_2$  zunächst borothermisch zu unterstöchiometrischen  $\text{TiO}_{2-x}$ -Verbindungen und  $\text{TiBO}_3$  reduziert, welche anschließend mit Bor bei etwa 775 °C zu  $\text{TiB}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  umgesetzt werden. Unter der Annahme einer mittleren Zusammensetzung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  für die  $\text{TiO}_{2-x}$ -Verbindungen lassen sich die ablaufenden Reaktionen anhand der Reaktionsgleichungen:



*und*



beschreiben. Bereits andere Arbeitsgruppen zeigten, dass die Bildung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiBO}_3$  aus der borothermischen Reduktion von  $\text{TiO}_2$  unterhalb von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet, wogegen für  $\text{TiB}_2$  ein breiter Bildungsbereich von  $700 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  berichtet wird [Jia93, Mil96]. Die Bildung von Kern-Mantel-Strukturen mit einem  $\text{WB}_2$ - bzw.  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ -Kern und umgebenem  $\text{TiB}_2$ -Mantel im Falle von WC-gemahlenden, reaktiven B/ $\text{TiO}_2$ -Mischungen zeigt, dass dabei Verunreinigungen von  $\text{WO}_3$  noch unterhalb der Temperatur für die Kristallisation von  $\text{TiB}_2$  umgesetzt werden. Daraus wird untergeordnet auch deutlich, dass der Abrieb nicht etwa in Form von WC sondern tatsächlich größtenteils als  $\text{WO}_3$  im Pulver vorliegt.

Die Verdichtungskurven (siehe Abbildung 4.39, S. 108; Abbildung 4.44, S. 115) zeigen, dass ein signifikanter Teil der Verdichtung reaktiver B/ $\text{TiO}_2$ -Mischungen dem Bereich dieser ersten Phasentransformationen zuzuordnen ist. So verdichtet die B/ $\text{TiO}_2$ -Mischung bereits geringfügig unterhalb der Kristallisationstemperatur von  $\text{TiB}_2$  und sprunghaft im Zuge der stark exothermen  $\text{TiB}_2$ -Bildung. Die hohe Sinterrate im Anschluss an die  $\text{TiB}_2$ -Bildung kann entsprechend der Ergebnisse der XRD-Analyse (Abbildung 4.46, S. 116) insbesondere auf eine anfänglich geringe Kristallinität von  $\text{TiB}_2$  zurückgeführt werden. So zeigten z. B. Untersuchungen an  $\text{ZrB}_2$ , dass eine hohe Defektkonzentration die Sinterkinetik signifikant verbessert [Rod12]. Mit der Kristallisation von  $\text{B}_6\text{O}$  bei etwa  $1395 \text{ }^\circ\text{C}$  aus verbleibendem Bor und  $\text{B}_2\text{O}_3$  (bzw. einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reichen Flüssigphase) entsprechend der Reaktion:



nimmt die Sinterrate deutlich ab und steigt erst wieder mit der Aktivierung von diffusiven Materialtransportmechanismen (bzw. Lösungs-/Wiederausscheidungsmechanismen im Falle der Sinterung mit oxidischen Sinteradditiven) bei höheren Sintertemperaturen an. Den gleichen Effekt zeigen auch von Brodhag und Thevenot publizierte Verdichtungskurven für das reaktive Heißpressen von B/ $\text{B}_2\text{O}_3$ -Mischungen [Bro68]. Dabei wird eine Bildungstemperatur für  $\text{B}_6\text{O}$  im Temperaturbereich von  $1200 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  vermutet, welche jedoch insbesondere aufgrund von abweichenden Sinterparametern nicht unmittelbar mit

der in dieser Arbeit ermittelten, vergleichsweise hohen Kristallisationstemperatur korreliert. Allerdings scheint es wahrscheinlich, dass für die reaktive Sinterung von B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen bereits unterhalb von 1395 °C eine Bildung von amorphen B<sub>6</sub>O-Vorstufen erfolgt, die (wie auch B (überwiegend amorph) und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (flüssig/amorph)) mit Standardmethoden nur schwierig nachweisbar sind. Der Einbruch der Verdichtungsgeschwindigkeit mit dem Auftreten von kristallinem B<sub>6</sub>O bedingt, dass reaktive B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen, trotz eines gegenüber der nicht-reaktiven Herstellungsroutine deutlich gesteigerten Verdichtungsverhaltens im Temperaturbereich < 1400 °C, insgesamt ähnliche Sintertemperaturen für eine vollständige Verdichtung erfordern, wie nicht-reaktiv hergestellte B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite. Da die Materialtransportmechanismen, die zur finalen, vollständigen Verdichtung von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Werkstoffen führen erst bei höheren Sintertemperaturen einsetzen, scheint hierbei das Optimierungspotential des Verdichtungsverhaltens über eine Anpassung der Sinterparameter, selbst bei einer optimalen Ausnutzung der Verdichtungsphasen, eingeschränkt. Es deutet sich darüber hinaus an, dass sich reaktive B/TiO<sub>2</sub>-Mischungen ohne die Zugabe von stabilisierenden Sinteradditiven infolge der sukzessiv mit der Sintertemperatur zunehmenden Bildung volatiler Zersetzungsprodukte (siehe Reaktionen 5.6 - 5.8, S. 147), analog zu nicht-reaktiven B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen bzw. additivfreien B<sub>6</sub>O-Werkstoffen, möglicherweise nicht vollständig verdichten lassen. Auch aktuelle Untersuchungen zum Heißpressen von B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Werkstoffen bei 1900 °C/50 MPa von Johnson et al. belegen eine signifikante Restporosität [Joh13], welche sich zwar auf Basis einer reaktiven Herstellungsroutine verringern, jedoch nicht vollständig eliminieren lässt.

Die Zugabe geringer Gehalte von etwa 4 – 5 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven interferiert nicht mit der Bildung von TiB<sub>2</sub> bzw. B<sub>6</sub>O, ermöglicht eine vollständige Verdichtung und resultiert insgesamt in einer zur nicht-reaktiven Herstellungsroutine vergleichbaren Sekundärphasenbildung. Deutlich wird insbesondere, dass die für FAST/SPS-verdichtete Zusammensetzungen mit oxidischen Sinteradditiven charakteristische Bildung von Al- und/oder Y-Boriden ebenfalls ausbleibt. Entsprechend der Annahme für nicht-reaktive B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite kann dabei primär von einer Umsetzung von freiem Bor durch B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> entsprechend der Reaktionsgleichung 5.17 und 5.20 zu B<sub>6</sub>O und TiB<sub>2</sub> ausgegangen werden. So bleibt bei der Berechnung der Einwaage für alle in dieser Arbeit hergestellten, reaktiven B/TiO<sub>2</sub>-Mischung auf Grundlage von Gleichung 5.17 eine zu erwartende Bildung von unterstöchiometrisch zusammengesetzten B<sub>6</sub>O unberücksichtigt und

führt damit effektiv zu einem Überschuss an  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{B}_2\text{O}_3$ , welche die Bindung von zusätzlich aus der Zersetzung von  $\text{B}_6\text{O}$  bzw. der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reichen Flüssigphase resultierendem Bor ermöglicht. Selbst für reaktive Zusammensetzungen mit stark reduzierter Sauerstoffstöchiometrie tritt trotz eines hohen Anteils von 12 Ma.-% Bor im Exzess nur vereinzelt (nicht-umgesetztes) Bor im Gefüge auf und verdeutlicht so, dass der Mechanismus große Mengen an Bor kompensieren kann, welche damit nicht für die Boridbildung entsprechend der Reaktionsgleichung 5.14 (S. 150) zur Verfügung stehen.

## 5.3 Korrelation von Gefüge und Eigenschaften

### 5.3.1 Härte

Die unter Berücksichtigung der Prüflastabhängigkeit (ISE) in dieser Arbeit ermittelten Härten für polykristalline  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe bleiben sowohl für additivfrei verdichtete Zusammensetzungen mit geringer Restporosität als auch für vollständig verdichtete Werkstoffe mit nur geringen Additivgehalten stets deutlich hinter den Literaturdaten zur Einkristallhärte von  $\text{B}_6\text{O}$  zurück (siehe Abbildung 4.53, S. 124). So werden aus experimentellen Untersuchungen  $\text{B}_6\text{O}$ -Einkristallhärten von 45 GPa ( $\text{HV}_{0,1}$ , [HeD02a]) bzw. auf Basis theoretischer Modelle Vickershärten von 36 – 38 GPa (lastunabhängiger Härtebereich [Muk10, Che11, Zha11b]) berichtet, denen signifikant geringere Werte dieser Arbeit von 35 – 37 GPa ( $\text{HV}_{0,1}$ ) bzw.  $\leq 25$  GPa ( $\text{HV}_5$ ) gegenüberstehen. Selbst der höchste erreichte Wert für additivfrei hochdruckverdichtetes  $\text{B}_6\text{O}$  mit einer geringen Restporosität von unter 1 Vol.-% übersteigt nicht die formale Grenze für superharte Materialien von 40 GPa (lastunabhängige Härte). Damit ordnen sich die Ergebnisse insgesamt in die Reihe andere Forschungsarbeiten ein, die bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt, und abgesehen von Kompositen mit anderen super- und ultraharten Materialien [Ito00a,b, Sas02], weder mittels Hochdrucktechnologien noch unter Einsatz von Sinterhilfsmitteln polykristalline  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit einer Härte nahe der angenommenen Einkristallhärte herstellen konnten (siehe Tabelle 2.3, S. 34). Unter Berücksichtigung früherer TEM-Untersuchungen an heißgepresstem bzw. FAST/SPS-verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$ , die auf unbe-netzte und saubere  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornkontakte sowohl in additivfreien  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen als auch  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Additiven hinweisen [Kle08, Her09b], ist diese scheinbare Limitierung insofern ungewöhnlich, als dass sich die Härte in polykristallinen Materialien prinzipiell in Anlehnung an die Hall-Petch-Beziehung extrinsisch steigern lässt und damit

in den untersuchten Werkstoffen zumindest nicht geringer als für einkristallines  $B_6O$  ausfallen sollte. Als mögliche Erklärungsansätze sind daher insbesondere Unterschiede der  $B_6O$ -Struktur in Form unterschiedlicher intrinsischer Defektdichten oder auch eine abweichende Stöchiometrie bzw. Konzentration an Fremdatomen zu betrachten. So basieren die Einkristallmessungen von He et al. auf hochdrucksynthetisiertem  $B_6O$  [HeD02a], für welches im Vergleich zum normaldrucksynthetisiertem  $B_6O$  dieser Arbeit sowohl eine höhere Kristallinität als auch ein geringeres Sauerstoffdefizit angenommen werden kann. Die eingeschränkte Kristallinität des Synthesematerials wird bereits aus der XRD-Analyse ersichtlich, welches eine charakteristische Untergrunderhöhung um  $22^\circ$  sowie  $37^\circ 2\theta$  zeigt (Abbildung 4.1, S. 61), die nicht durch Verunreinigungen hervorgerufen sind und auf eine hohe Konzentration von Stapelfehlern hindeuten. Hinweise auf eine unterstöchiometrische Zusammensetzung von  $B_6O$  und einen möglichen zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff geben die ermittelten Gitterkonstanten (siehe Abschnitt 5.1). Fragwürdig ist, ob diese Effekte allein die Diskrepanz der Härte hinreichend erklären können. So zeigten theoretische Betrachtungen von Kurakevych und Solozhenko, dass selbst eine extreme Unterstöchiometrie von 50 % die Härte von  $B_6O$  nur marginal verringert [Kur11]. Zu ähnlichen Erkenntnissen zum Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie, aber auch dem Einbau von Fremdatomen, wie Kohlenstoff und Stickstoff, im  $B_6O$ -Gitter kommen Letsoalo und Lowther auf Basis von Untersuchungen zu den elastischen Eigenschaften [Let11]. Darüber hinaus resultieren Einkristallmessungen dieser Arbeit an abnormal gewachsenen  $B_6O$ -Körnern in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen in Härten identisch zu denen des hochdrucksynthetisierten  $B_6O$  von He et al. [HeD02a] (Abbildung 4.53, S. 124) und lassen so eine (alleinige) Ursache in der Struktur von  $B_6O$  als unwahrscheinlich erscheinen. Zumindest jedoch zerstreuen diese Messungen etwaige Zweifel an der Verlässlichkeit der bisher in der Literatur berichteten Einkristallhärten. Damit weisen die Ergebnisse insgesamt darauf hin, dass die Diskrepanz zwischen der Einkristallhärte und der Härte polykristalliner  $B_6O$ -Werkstoffe möglicherweise durch die Struktur der Korngrenzen bedingt ist. Zwar fehlt bisher ein eindeutiger Nachweis von benetzten Korngrenzen in polykristallinen  $B_6O$ -Werkstoffen, jedoch könnte bereits eine nur schwierig zu detektierende Monolage aus  $B_2O_3$  die physikalischen Eigenschaften von  $B_6O$ -Materialien bedeutend verändern. Die Wirkung einer schwachen Korngrenzstruktur auf die Härte wird am Beispiel der hochdruckverdichteten Materialien dieser Arbeit deutlich, welche bei der Verdichtung mit oxidischen Sinteradditiven durch einen vergleichsweise starken Abfall

der Härte infolge der vollständigen Einbettung der  $B_6O$ -Körner in weichere Sekundärphasen charakterisiert sind. Für FAST/SPS-verdichtete Zusammensetzungen belegen die Ergebnisse der Warmhärtemessungen einen stetigen Abfall der Härte mit der Temperatur sowohl für additivfreie Zusammensetzungen als auch für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven und geben damit keine konkreten Hinweise auf benetzte Korngrenzen (Abbildung 4.56, S. 128). So tritt weder im Bereich der Schmelztemperatur von  $B_2O_3$  ( $450\text{ °C}$ ), im Falle der additivfreien Zusammensetzung, noch mit dem Erweichen von Al-Y-Boratgläsern ( $700 - 800\text{ °C}$  [Rut90, Roc03, Hem06, Her11b]), im Falle von  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven, ein signifikanter Abfall der Härte auf, der auf eine Schwächung des dreidimensionalen Korngerüsts hinweisen könnte. Die Daten suggerieren damit einerseits, dass die Abnahme der Härte mit der Temperatur primär auf ein Erweichen der  $B_6O$ -Struktur selbst zurückgeht, andererseits, dass additivfreie Zusammensetzungen und Zusammensetzungen mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven prinzipiell ähnliche (und unbenetzte) Korngrenzstrukturen aufweisen. Letzteres steht dabei allerdings im unmittelbaren Widerspruch zu den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung. So zeigt der sprunghafte Anstieg des elektrischen Widerstands um mehrere Größenordnungen bereits bei geringen Gehalten an oxidischen Sinterhilfsmitteln (Abbildung 4.66, S. 139) signifikante Unterschiede der Korngrenzstruktur (oder auch der Struktur von  $B_6O$  selbst) im Vergleich zu additivfreien Zusammensetzungen an. Damit bleiben die Gründe für die vergleichsweise geringe Härte polykristalliner  $B_6O$ -Werkstoffe insgesamt spekulativ und bedürfen insbesondere hinsichtlich der Struktur der Korngrenzen umfassenderen Untersuchungen.

Die Härte der hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffe zeigt generell den zu erwartenden Trend mit zunehmendem Gehalt an weicheren Sekundärphasen in einer Matrix aus  $B_6O$  bzw. einer höheren Restporosität sukzessive und annähernd linear abzunehmen (Abbildung 4.54, S. 125; Abbildung 4.55, S. 126). So reduziert sich die Vickershärte mit dem (initialen) Gesamtadditivgehalt um etwa  $0,6\text{ GPa/Vol.-%}$  ( $dHV/d\text{Additivvolumen}$ ) für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven (Abbildung 4.54, S. 125) und um etwa  $0,2$  bzw.  $< 0,1\text{ GPa/Vol.-%}$  für  $B_6O/TiB_2$ -Komposite aus der nicht-reaktiven bzw. reaktiven Herstellungsroutine (Abbildung 4.55, S. 126). Dabei erreichen Zusammensetzungen mit  $2 - 3\text{ Vol.-%}$  oxidischen Sinteradditiven Härten vergleichbar der von additivfrei verdichtetem  $B_6O$ , da die verringerte Restporosität die Reduktion der Härte infolge des Additiveintrags zunächst vollständig kompensiert.  $B_6O/TiB_2$ -Komposite aus der reaktiven Herstellungsroutine weisen trotz hoher  $TiB_2$ -Gehalte von bis zu  $20\text{ Vol.-%}$ , aufgrund eines vergleichsweise

feinen Gefüges zumindest für Materialien ohne Restporosität (d.h. Zusammensetzungen mit zusätzlichen oxidischer Sinteradditiven), Härten auf dem Niveau der additivfreien Zusammensetzung auf. Das im Vergleich zur FAST/SPS-Verdichtung von  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven feinere Gefüge für heißisostatisch gepresste bzw. hochdruckverdichtete Werkstoffe gleicher Zusammensetzung zeigt dagegen allenfalls für die Hochdruckverdichtung einen signifikanten Effekt (Abbildung 4.54, S. 125). Ein möglicher Einfluss des molaren  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Verhältnisses auf die Härte ist im Rahmen der Streuung der Messwerte nicht aufgelöst. Unter Berücksichtigung der vergleichsweise geringen Härte der Glasphase ( $35B_2O_3-40Al_2O_3-25Y_2O_3$ -Glas  $HV_{Mikro} = 7 - 8$  GPa [Hem06]) ist jedoch davon auszugehen, dass Zusammensetzungen mit einem geringen Anteil an amorphen Sekundärphasen, das heißt insbesondere Y-reiche Additivzusammensetzungen, bei gleichen anderen Gefügeparametern tendenziell geringfügig höhere Härten aufweisen. Dementsprechend bietet die gezielte Kristallisation der amorphen Sekundärphase, z. B. über geregelte Abkühlsegmente bei der Sinterung oder auch eine zusätzliche Hochtemperaturauslagerung, mögliche Ansatzpunkte für eine Optimierung der Härte von  $B_6O$ -Werkstoffen mit einem hohen Anteil amorpher Sekundärphasen.

### 5.3.2 Bruchzähigkeit

Neben der Steigerung des Verdichtungsverhaltens, ist der Einsatz von Additivzusätzen insbesondere durch eine mögliche Reduktion der charakteristischen Sprödigkeit von  $B_6O$ -Werkstoffen über die Aktivierung zähigkeitssteigernder Mechanismen, wie z. B. Rissverzweigung, -ablenkung oder -überbrückung motiviert. Tatsächlich zeigen die Untersuchungen dieser Arbeit, dass sowohl  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additive als auch eine  $TiB_2$ -Komponente die Zähigkeit von  $B_6O$ -Materialien auf etwa  $3 - 4$   $MPa\sqrt{m}$  erhöhen können. Damit spiegeln die Ergebnisse generell Erkenntnisse früherer Untersuchungen wider, die Bruchzähigkeitssteigerungen ähnlicher Dimension für oxidbildende Sinteradditive auf Basis von Al [And08a,b, Sha08],  $Al_2O_3$  [And08a,b, Kle08]  $Al_2O_3/Y_2O_3$ : [Her09a,b] und CaO [Bus11] sowie boridbildende Additive, wie Co [Joh10a,b], CoO [Joh10a],  $Co_2B$  [Joh10a], CoO [Joh10a], Ni [Joh10b] und NiO [Bus11] berichten (siehe Tabelle 2.3, S. 34). Die breite Variation der Additivzusammensetzungen in dieser Arbeit verdeutlicht darüber hinaus, dass für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven jedoch keine monotone Steigerung der Bruchzähigkeit mit steigendem Sekundärphasengehalt vorliegt, sondern diese vielmehr bereits mit geringen Additivzusätzen sprunghaft ansteigt, einen Plateauwert erreicht und möglicherweise nicht weiter gesteigert werden kann (Abbildung 4.57, S. 129).

Ein ähnliches Verhalten deutet sich auch für heißgepresste  $B_6O$ -Werkstoffe mit Al- [And08a,b, Sha08] bzw.  $Al_2O_3$ -Additiven [And08a,b, Kle08] an, in denen zwar nur vergleichsweise geringe Additivgehalte bis maximal 7 Ma.-% ( $\sim 5$  Vol.-%) eingesetzt wurden, sich die Bruchzähigkeit jedoch ebenfalls bereits bei geringen Mengen im Bereich von 2 Ma.-% ( $\sim 1,5$  Vol.-%) sprunghaft erhöht und mit steigendem Additivgehalt kaum signifikant zunimmt.

Abbildung 5.3 stellt exemplarischen den Rissverlauf nahe der Risspitze in FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven sowie  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen gegenüber.

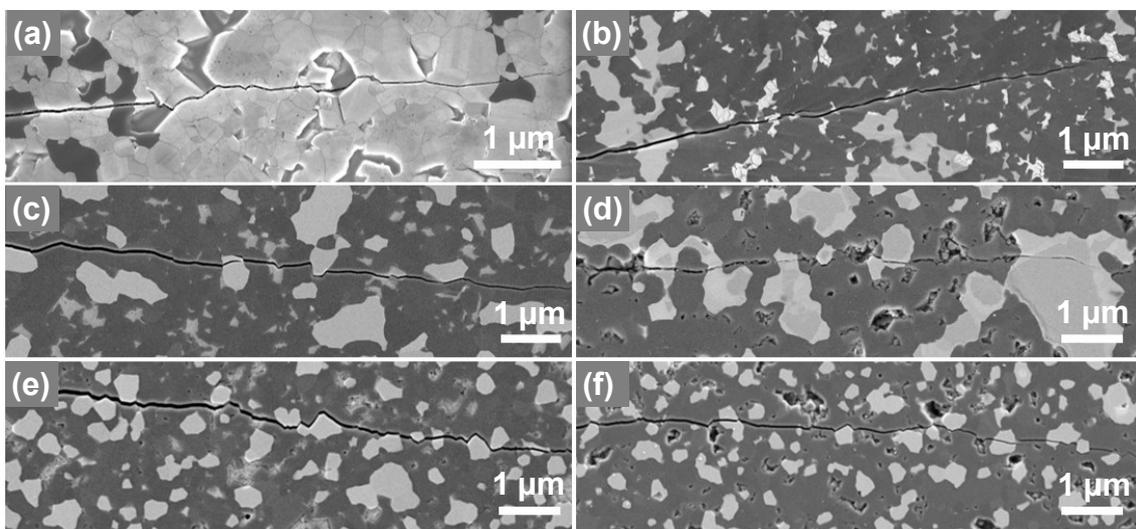


Abbildung 5.3: a) Inlens-SE- und b – f) SE-Aufnahmen des Rissverlaufs nahe der Risspitze (Risse initiiert aus Vickersindereindrücken) in FAST/SPS-verdichteten  $B_6O$ -Werkstoffen. a) 6 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (AIY06055), b) 8 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (AIY08029), c)  $B_6O/TiB_2$  mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (nicht-reaktiv, BT20a), d)  $B_6O/TiB_2$  ohne  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (nicht-reaktiv, BT20), e)  $B_6O/TiB_2$  mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (reaktiv, r-BT20a) und f)  $B_6O/TiB_2$  ohne  $Al_2O_3/Y_2O_3$  (reaktiv, r-BT20). Die Rissausbreitungsrichtung ist jeweils von links nach rechts.

Auch wenn in dieser Arbeit keine detaillierte Auswertung des Bruchverhaltens vorgenommen wurde, zeigt sich, dass die Rissausbreitung in  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven überwiegend transkristallin erfolgt und allenfalls gelegentlich Rissablenkung geringer Intensität (kleine Ablenkungswinkel) an der amorphen Phase auftritt (Abbildung 5.3a, b). Damit unterscheidet sich das Bruchverhalten kaum von dem der additivfreien Zusammensetzung und es ist daher insgesamt fragwürdig, ob die geringe Anzahl und Intensität der Verstärkungsmechanismen überhaupt geeignet sind den sprunghaften Anstieg der Bruchzähigkeit mit geringen Additivgehalten hinreichend zu begründen. So weisen die untersuchten  $B_6O/TiB_2$ -Komposite ähnliche Werte für die Bruchzähigkeit auf (SEVNB

3,1 – 4 MPa $\sqrt{m}$ ), zeigen jedoch auch eine signifikant höhere Anzahl an bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen im Rissverlauf (Abbildung 5.3c – f), welche viel eher mit dem beobachteten und annähernd linearen Anstieg der Bruchzähigkeit mit zunehmendem Sekundärphasengehalt korrelieren (Abbildung 4.58, S. 130). Häufig treten Rissablenkung, Rissstopp sowie vereinzelte Rissüberbrückung an TiB<sub>2</sub>-Partikeln, selten auch Rissverzweigung, auf. Die deutlich höhere Anzahl/Intensität rissenergie-dissipierender Ereignisse in B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kompositen resultiert insbesondere aus einer vergleichsweise hohen Gefügeverspannung aufgrund der thermoelastischen Unterschiede zwischen Sekundärphasen und einer umgebenen B<sub>6</sub>O-Matrix. So zeigt die Abschätzung der Eigenspannung  $\sigma_E$  in TiB<sub>2</sub>-Partikeln auf Grundlage der Eshelby Analyse [Bar03]:

$$\sigma_E = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1 + \nu_{B_6O-Matrix}}{2E_{B_6O-Matrix}} + \frac{1 - \nu_{Sekundärphase}}{E_{Sekundärphase}}} \quad 5.21$$

mit  $\Delta\alpha$  der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (B<sub>6</sub>O:  $5,76 \times 10^{-6}/K$  [diese Arbeit]; TiB<sub>2</sub>:  $8,6 \times 10^{-6}/K$  [Mun00]) der Poissonzahl  $\nu$  (B<sub>6</sub>O: 0,197 [Sha07], TiB<sub>2</sub>: 0,108 [Mun00]) sowie dem E-Modul  $E$  (B<sub>6</sub>O: 450 GPa [Schätzwert<sup>9</sup>]; TiB<sub>2</sub>: 565 GPa [Mun00]), dass für eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  von 1000 K, infolge der Abkühlung nach der Sinterung eine sehr hohe Zugspannung von annähernd 1 GPa an den TiB<sub>2</sub>-Partikeln anliegt. Tatsächlich sind Eigenspannungen dieser Größenordnung auf B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Werkstoffe ohne oxidische Sinteradditive beschränkt, bedingen dort jedoch einerseits die häufig auftretende Scherung von TiB<sub>2</sub>-Partikel beim Bruch (siehe Abbildung 5.3d, f) und können andererseits in Mikrorissen mit einer teilweisen oder kompletten Ablösung der TiB<sub>2</sub>-Partikel von der B<sub>6</sub>O-Matrix resultieren. Zwar konnten in TEM-Untersuchungen weder geschwächte B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Kontakte noch die Bildung von Mikrorissen in diesen Materialien nachgewiesen werden [Thi12], jedoch zeigten bereits Untersuchungen an SiC/TiB<sub>2</sub>-Kompositen mit ähnlichen Differenzen der thermoelastischen Eigenschaften der Komponenten, dass diese Mechanismen bedeutend zur beobachteten Steigerung der Bruchzähigkeit beitragen könnten [Ste92]. Zumindest makroskopisch wird eine vergleichsweise schlechte Anbindung von TiB<sub>2</sub> an eine umgebene B<sub>6</sub>O-Matrix für B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite ohne oxidische Sinteradditive in Form des häufigen Herauslösens

<sup>9</sup> Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für den E-Modul von 380 GPa fällt vergleichsweise gering aus (siehe auch Abschnitt 5.3.3). Der für die Berechnung verwendete Wert stellt daher einen Mittelwert aus der Messung dieser Arbeit und früherer Ergebnisse experimenteller (440 – 540 GPa [Bai87, Goo74, Pet73, Sha08]) sowie theoretischer Untersuchungen (500 GPa [Let11]) dar.

von  $\text{TiB}_2$ -Partikeln aus der  $\text{B}_6\text{O}$ -Matrix bei der mechanischen Querschliffpräparation deutlich (siehe Abbildung 4.50, S. 120). Mit der Verwendung zusätzlicher glasbildender, oxidischer Sinteradditive baut sich die thermoelastische Spannung erst unterhalb der Glasübergangstemperatur auf. Ausgehend von einer Übergangstemperatur für das Al-Y-Boratglas von etwa  $800\text{ °C}$  [Her11b], reduziert sich so die Zugspannung an  $\text{TiB}_2$  in einer Matrix aus  $\text{B}_6\text{O}$  nach Gleichung 5.21 auf mindestens  $0,8\text{ GPa}$ . Aufgrund einer zusätzlich verringerten Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Matrix ( $\text{B}_6\text{O} + \text{Glas}$ ) und  $\text{TiB}_2$  sowie eines geringeren mittleren E-Moduls der Matrix fallen diese Spannungen effektiv nochmals deutlich geringer aus. Damit reduziert sich sowohl die Tendenz einer Scherung von  $\text{TiB}_2$ -Partikeln beim Bruch (Abbildung 5.3c, e) als auch das Ausmaß von Ausbrüchen bei der Querschliffpräparation.

Im Gegensatz zu  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen ergeben sich für  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit ausschließlicher Verwendung oxidischer Sinteradditive allerdings deutlich geringere Zugspannungen an der amorphen Sekundärphase im Bereich von  $0,1\text{ GPa}$  (Gleichung 5.21:  $\alpha = 7,0 \times 10^{-6}/\text{K}$  (Schätzwert nach [Rut90]);  $\nu = 0,2$  (Schätzwert);  $E = 75\text{ GPa}$  (Schätzwert nach [Rou07])) und begründen damit die geringere Häufigkeit von Rissablenkungs-, Rissüberbrückungs- bzw. Rissstoppereignissen in diesen Materialien. Zwar treten für hohe Additivgehalte sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -reiche Zusammensetzungen zusätzlich hohe Anteile an kristallinen Sekundärphasen auf (Boride/Borate, siehe Abbildung 4.31, S. 97), jedoch weisen weder die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsbestimmungen (Abbildung 4.57, S. 129) noch die Untersuchungen zum Rissverlauf (Abbildung 5.3a, b) auf einen signifikanten Einfluss dieser Phasen hin. So resultiert auch die Verdichtung gleicher Ausgangszusammensetzungen mittels FAST/SPS und HIP trotz deutlicher Unterschiede in der Sekundärphasenbildung (HIP: höherer Kristallisationsgrad der amorphen Phase/keine Boridbildung) in identischen Bruchzähigkeiten. Ausgehend von ähnlichen thermoelastischen Eigenschaften gegenüber  $\text{B}_6\text{O}$  ist dies zumindest für die Boridbildung (z. B.  $\beta$ -Bor:  $\alpha = 5 - 7,0 \times 10^{-6}/\text{K}$  [Hol73];  $\nu = 0,132$  [Qui12];  $E = 445\text{ GPa}$  [Qui12]) zu erwarten.  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  würde dagegen nach Gleichung 5.21 ( $\alpha = 4,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ;  $\nu = 0,24$ ;  $E = 392\text{ GPa}$  [Lee09]), insbesondere infolge eines niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, hohe Druckspannungen im Bereich von  $700\text{ MPa}$  auf die  $\text{B}_6\text{O}$ -Matrix ausüben, die der äußeren Spannung entgegenwirken und zumindest theoretisch die tendenziell höhere Risszähigkeit von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Additivzusammensetzung begründen könnte (siehe Zusammensetzung AlY08081, Abbildung 4.57, S.

129). Frühere TEM-Untersuchungen an heißgepressten  $B_6O$ -Materialien mit  $Al_2O_3$ -Additiven geben allerdings keine konkreten Hinweise auf hohe Spannungen (Spannungskonkturen) zwischen einer  $B_6O$ -Matrix und einer Al-Borat-Sekundärphase [Kle08]. Es kann daher angenommen werden, dass das Erstarren der  $B_2O_3$ -reichen Restschmelze im Anschluss an die Kristallisation der oxidischen Sekundärphasen (Borate) vergleichsweise spät erfolgt ( $\approx 500\text{ °C}$  [Her13]) und damit keine hohen Druckspannungen aufgebaut werden. So gehen Kleebe et al. vielmehr davon aus, dass eher die aus der partiellen Kristallisation der amorphen Phase resultierende Mikroporosität (Dichtedifferenz) wesentlich zur Steigerung der Bruchzähigkeit beiträgt [Kle08]. Dabei verringert sich die Stressintensität an der Riss Spitze, da der Radius der Riss Spitze den Radius der Pore annimmt, was so wiederum einen Rissstop bewirken kann. Die Ausbildung signifikanter Anteile von Mikroporosität ist für die in dieser Arbeit untersuchten  $B_6O$ -Werkstoffe mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven allerdings auf FAST/SPS-verdichtete Zusammensetzungen ähnlich der von Kleebe et al. [Kle08] beschränkt (Probe AlY06100). Zwar treten Poren auch in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen anderer Additivzusammensetzungen im Kontakt zu größeren Boriden auf, sind jedoch zum einen nur sehr lokal konzentriert und zum anderen infolge des Fehlens von (größeren) Boriden in Materialien mit geringen Gesamtadditivgehalten als auch in heißisostatisch gepressten Zusammensetzungen kaum für eine generelle Erklärung der Bruchzähigkeitssteigerung geeignet. Zumindest in  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen ohne oxidische Sinteradditive, die stets durch eine Restporosität im Bereich von 1 – 4 Vol.-% charakterisiert sind, könnte die Porosität jedoch einen signifikanten Anteil an der beobachteten Bruchzähigkeitssteigerung haben.

Hinweise auf eine Änderung der Struktur und Eigenschaften der Korngrenzen als Ursache für eine gesteigerte Bruchzähigkeit in  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven liegen für die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe allenfalls indirekt (und nicht zweifelsfrei) aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit vor. Frühere TEM-Untersuchungen berichten zumindest für  $B_6O$  mit  $Al_2O_3$ -Additiven teilweise von benetzten  $B_6O$ -Kornkontakten [Kle08]. Dagegen konnten für  $B_6O$ -Materialien mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven bisher ausschließlich nicht-benetzte, saubere Korngrenzen nachgewiesen werden [Her09b]. Auch der in dieser Arbeit beobachtete transkristalline Rissverlauf deutet eher auf vergleichsweise starke  $B_6O$ -Kornkontakte und unbenetzte Korngrenzen hin.

Damit zeigt sich insgesamt, dass die gängigen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen die beobachtete sprunghafte Zunahme der Bruchzähigkeit für  $B_6O$  mit oxidischen Sinter-

additiven nicht zufriedenstellend erklären können. Unter Berücksichtigung eines überwiegend transkristallinen Bruchverhaltens der Werkstoffe, ist daher möglicherweise eine durch die oxidischen Sinteradditive induzierte Änderung der  $B_6O$ -Struktur selbst als Ursache für die Erhöhung der Bruchzähigkeit in Betracht zu ziehen. Entsprechend der Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung (Abschnitt 5.1) könnte dabei die Änderung der Bruchenergie von  $B_6O$  infolge einer geänderten Sauerstoffstöchiometrie zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit beitragen. Andererseits könnte auch eine veränderte Defektdichte in Form von Stapelfehlern/Zwillingen die Bruchzähigkeit signifikant beeinflussen. Sowohl frühere TEM-Untersuchungen [Sha07, Kle08, Her09b] als auch die XRD- und SEM-Analysen dieser Arbeit belegen, dass  $B_6O$  typischerweise durch eine hohe Konzentration an Stapelfehlern charakterisiert ist. Dabei könnten Stapelfehler Rissenergie dissipieren, indem sie als vergleichsweise hochenergetische Barrieren den Riss reflektieren und entlang der Kleinwinkelkorngrenzen weiterleiten. Obgleich es sich bei Stapelfehlern bzw. dem speziellen Fall der Zwillingslamellen nur um zweidimensionale Fehlerrichtungen des Kristallgitters handelt, kann ein solcher Mechanismus in polykristallinen Gefügen, aufgrund der statistischen Orientierung der Körner, effektiv wirken. Dass die Zwillingsbildung die Bruchzähigkeit signifikant beeinflussen kann, zeigten bereits Oleinik et al. für Borcarbid [Ole96]. Anhand der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden konnte zumindest für größere  $B_6O$ -Körner tatsächlich teilweise eine bevorzugte Rissausbreitung entlang von Kleinwinkelkorngrenzen festgestellt werden (Abbildung 5.4).

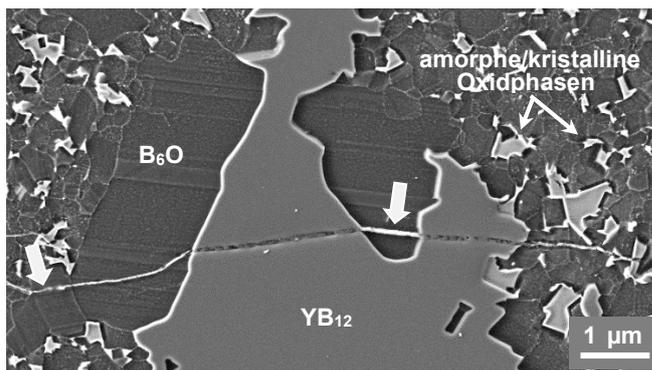


Abbildung 5.4: SE-Gefügeaufnahme (plasmaeätzt) des Rissverlaufs in FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  mit 8 Vol.-%  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven (AIY08055, 1850 °C/d60). Unbeschriftete Pfeile kennzeichnen eine bevorzugte Rissausbreitung entlang von Zwillingslamellen.

Mit dem postulierten Einfluss der Kristallchemie/Stöchiometrie und der Defektstruktur scheinen mögliche Mechanismen für die Steigerung der Bruchzähigkeit in  $B_6O$ -Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven identifiziert, welche insbesondere den Einsatz hochauflösender elektronenmikroskopischer Methoden für eine abschließende Bewer-

teilung bedürfen. Ergänzend und für die Beurteilung der Relevanz dieser Faktoren sind detaillierte Untersuchungen zur Zusammensetzung und Struktur der Korngrenzen sowie des Bruchverhaltens notwendig.

### 5.3.3 Festigkeit und E-Modul

Geringe Mengen oxidischer Sinteradditive erhöhen die Festigkeit von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen infolge der Minimierung/Eliminierung der limitierenden Restporosität. Die maximal erreichten Festigkeiten von etwa 500 MPa für FAST/SPS- bzw. mittels HIP verdichtetes B<sub>6</sub>O mit geringen Gehalten an oxidischen Sinteradditiven (3 – 4 Vol.-%) spiegeln dabei generell Ergebnisse ähnlich zusammengesetzter, FAST/SPS-verdichteter Werkstoffe wider, für die Festigkeiten von bis zu 510 MPa berichtet werden [Her09b] und sich damit deutlich von den Werten für additivfrei verdichtetes B<sub>6</sub>O dieser Arbeit (ca. 400 MPa) bzw. heißgepresste B<sub>6</sub>O-Werkstoffe früherer Untersuchungen ( $\leq 350$  MPa) [Pet73, Kay99, Her09b] abheben. Der deutliche Abfall der Festigkeit  $\sigma$  mit höheren Gesamtadditivgehalten für FAST/SPS-verdichtete Materialien (Abbildung 4.59, S. 131) geht entsprechend des Irwin-Kriteriums:

$$a = Y(K_{IC}/\sigma)^2 \quad 5.22$$

und unter Berücksichtigung der als annähernd konstant zu erachtenden Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  auf eine mit steigendem Additivgehalt zunehmende Defektgröße  $a$  zurück. Unter Annahme eines Geometriefaktors  $Y$  von 1 lassen sich hierbei festigkeitslimitierende Fehler mit Abmessungen von etwa 50 – 100  $\mu\text{m}$  abschätzen. Gefügeinhomogenitäten dieser Größenordnung sind damit wahrscheinlich unmittelbar mit Boridkomplexen assoziiert, deren Häufigkeit und Größe im Gefüge FAST/SPS-verdichteter Werkstoffe sowohl mit steigendem Additivgehalt als auch mit abnehmendem molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis ansteigt (Abbildung 4.26, S. 92). Die Festigkeitsmessungen deuten an, dass sich dabei insbesondere die Bildung von Y-Boriden mit Abmessungen  $> 50 \mu\text{m}$  und häufig angrenzender/intrakristalliner Porosität limitierend auf die Festigkeit von B<sub>6</sub>O-Materialien mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven auswirkt. Im Vergleich zu FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen ist daher, insbesondere aufgrund des Fehlens von Boriden, aber auch infolge eines generell feineren Gefüges (Hall-Petch-Effekt), prinzipiell von höheren Festigkeiten für heißisostatisch (und hochdruck-) verdichtete Zusammensetzungen auszugehen, was jedoch durch die beschränkte Anzahl an untersuchten Werkstoffen nicht zweifelsfrei durch die Messwerte belegt ist.

Die Reduktion der Restporosität beim Einsatz zusätzlicher oxidischer Sinteradditive erhöht die elastischen Eigenschaften und überlagert so generell den Trend einer abnehmenden Elastizität mit zunehmender Fraktion an Sekundärphasen mit einem im Vergleich zu  $B_6O$  geringeren E-Modul. Der mittels 4-Punkt-Biegeversuch ermittelte E-Modul von additivfrei, FAST/SPS-verdichtetem  $B_6O$  fällt mit 380 GPa geringer aus als Werte früherer Untersuchungen an heißgepresstem  $B_6O$  von 440 – 540 GPa [Bai87, Goo74, Pet73, Sha08] bzw. einem theoretischen Wert von etwa 500 GPa [Let11]. Neben einer unterschiedlichen Restporosität ist dies insbesondere abweichenden Messprozeduren zuzuordnen.

### 5.3.4 Thermische Eigenschaften

Obwohl der Einsatz von Werkstoffen in Schneid- und Verschleißanwendungen generell eine hohe thermische Belastbarkeit voraussetzt, beschäftigten sich bisher vergleichsweise wenige Arbeitsgruppen mit den thermischen Eigenschaften von  $B_6O$ -Werkstoffen. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von Bairamahsvili et al. an heißgepresstem  $B_6O$  [Bai87] zeigen die Untersuchungen dieser Arbeit, dass die Wärmeleitfähigkeit von  $B_6O$ -Werkstoffen generell mit steigender Temperatur abnimmt und weist damit auf einen durch Phononen dominierten Wärmetransport im untersuchten Temperaturbereich bis 1000 °C hin. Als Halbleitermaterial kann für  $B_6O$  zwar prinzipiell auch von einem möglichen, zusätzlichen Wärmetransport über Ladungsträger ausgegangen werden, jedoch deuten theoretische Betrachtungen für isostrukturelles  $B_4C$  an, dass dessen Anteil an der Gesamtwärmeleitfähigkeit zumindest im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar gering sein könnte [Gil79]. Die Wärmeleitfähigkeit von additivfrei mittels FAST/SPS verdichtetem  $B_6O$  übersteigt die zuvor berichteten Werte von Bairamahsvili et al. (100 °C: 10,2 W/mK; 1000 °C: 8,1 W/mK [Bai87]) um etwa das Doppelte, was primär als Effekt einer höheren Verdichtung/geringeren Restporosität erachtet werden kann. Die dabei im Vergleich zum kommerziellen Borcarbid um etwa ein Drittel geringere Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 4.63, S. 136) begründet sich einerseits in einem deutlich feineren Gefüge der hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffe, andererseits durch im Borcarbid dispergiertes Graphit.

Die Verdichtung von  $B_6O$  mittels oxidischer Sinteradditive verringert die Wärmeleitfähigkeit bereits für geringe Additivgehalte (trotz höherer Gesamtverdichtung) deutlich und

ist zunächst sowohl einer Reduktion der freien Weglänge der Phononen als auch der Dispersion von Phasen mit geringerer intrinsischer Wärmeleitfähigkeit im Gefüge zuzuordnen. So nimmt einerseits die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Additivgehalt sukzessive ab, andererseits deuten die Messung an, dass Materialien mit höherem Anteil an amorphen Sekundärphasen mit geringer intrinsischer Wärmeleitfähigkeit (Zusammensetzungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3) = 0,55 - 0,63$  bzw. geringem Gesamtadditivgehalt, siehe Abbildung 4.31, S. 97) eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, als Werkstoffe deren Gefüge durch kristalline Sekundärphasen dominiert sind (vgl. z. B. AlY06063 mit AlY06029 in Abbildung 4.63, S. 136). Darüber hinaus begründet sich die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit der additivfreien Zusammensetzung wahrscheinlich jedoch auch durch strukturelle Ursachen. So zeigten bereits Wood et al. am Beispiel von Borcarbid, dass die interikosaederischen Ketten der  $\alpha$ -Bor-Struktur signifikant zur Wärmeleitfähigkeit beitragen und eine unvollständige Besetzung der interikosaederischen Atompositionen im Fall von borreichen Borcarbiden in einem Verlust der Steifigkeit der Struktur resultiert und damit von einem Einbruch der Phononenleitfähigkeit begleitet ist [Woo85]. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch frühere Untersuchungen an neutronenbestrahlten Borcarbiden [Gil79]. Im Falle der FAST/SPS-verdichteten Werkstoffe dieser Arbeit ist die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit von additivfrei verdichtetem  $\text{B}_6\text{O}$  daher möglicherweise auch unmittelbar mit dem aus den ermittelten Gitterkonstanten vermuteten, zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff (Leerstellensubstitution) in die Kristallstruktur korreliert (siehe Abschnitt 5.1), woraus eine deutlich rigidere Struktur mit höherer Phononenleitung resultieren würde. Der von Woo et al. diskutierte Mechanismus zur Rolle der interikosaederischen Kette auf die Wärmeleitfähigkeit [Woo85] impliziert gleichzeitig, dass die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{B}_6\text{O}$ , selbst bei stöchiometrischer Zusammensetzung, infolge einer unbesetzten zentralen 3b-Position und nicht bindenden O-Atomen [Kwa90], prinzipiell niemals die Wärmeleitfähigkeit von kohlenstoffreichem Borcarbid erreichen kann. Daneben kann auch eine mögliche Veränderung der Defektdichte im Zuge der Sinterung mit oxidischen Sinteradditiven die zusätzliche Streuung der Phononen und damit eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bewirken.

Infolge der im Vergleich zu  $\text{B}_6\text{O}$  deutlich höheren intrinsischen Wärmeleitfähigkeit von  $\text{TiB}_2$  (RT: 96 W/mK; 1000 °C 78,1 W/mK [Mun00]) lässt sich die Hochtemperaturleitfähigkeit von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen mit zunehmender  $\text{TiB}_2$ -Komponente sukzessive steigern (Abbildung 4.61, S. 134). Dass dieser Effekt erst zu höheren Temperaturen zum Tragen

kommt, ist wahrscheinlich insbesondere eines zunächst dominierenden Effekts der zusätzlichen Streuung von Phononen an  $B_6O/TiB_2$ -Phasengrenzen zuzuordnen, der erst mit höheren Temperaturen durch die höhere thermische Leitfähigkeit von  $TiB_2$  kompensiert wird.

Phononenstreuung an Phasengrenzen ist auch als Ursache für die vergleichsweise geringe Temperatur-/Wärmeleitfähigkeit von heißisostatisch gepressten  $B_6O$ -Werkstoffen anzusehen, für welche, infolge einer signifikant geringeren Korngröße, deutlich mehr Streueignisse pro Volumen zu erwarten sind.

Der ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient für additivfrei mittels FAST/SPS verdichtetes  $B_6O$  von  $5,76 \times 10^{-6}/K$  bis  $1000\text{ °C}$  ist in sehr guter Übereinstimmung mit zuvor an heißgepressten  $B_6O$ -Werkstoffen ermittelten Werten von  $5,5 \times 10^{-6}/K$  bis  $1000\text{ °C}$  [Bai87] bzw.  $5,69 \times 10^{-6}/K$  bis  $900\text{ °C}$  [Pet73]. Aufgrund einer höheren thermischen Dehnung der Sekundärkomponenten erhöht sich die thermische Dehnung entsprechend der Mischungsregel mit steigendem Gehalt an oxidischen Sinteradditiven bzw. höherem Anteil an  $TiB_2$ . Ähnlich den Beobachtungen zur Temperaturleitfähigkeit sind  $B_6O$ -Werkstoffe mit einem vergleichsweise hohen Anteil an amorphen Sekundärphasen durch höhere Ausdehnungskoeffizienten charakterisiert.

### 5.3.5 Elektrische Eigenschaften

Unter Berücksichtigung des primären Entwicklungsziel dieser Arbeit, der Anwendung von  $B_6O$  in Schneid- und Verschleißanwendungen, sind die elektrischen Eigenschaften von untergeordneter Bedeutung. Die beobachtete Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Einsatz oxidischer Sinteradditive bei der Verdichtung von  $B_6O$  bzw.  $B_6O/TiB_2$ -Werkstoffen zeigt jedoch fundamentale Änderungen im Gefügen an, welche in Anbetracht der geringen Additivgehalte unmittelbar mit einer Änderung der  $B_6O$ -Struktur selbst oder der Korngrenzstruktur korrelieren muss. Dabei fällt auf, dass die elektrische Leitfähigkeit dieser Zusammensetzungen mit zunehmender Temperatur deutlich stärker ansteigt als für additivfreie  $B_6O$ -Werkstoffe (Abbildung 4.66, S. 139). Damit resultiert die Verwendung oxidischer Sinteradditive vermutlich in einer Energiebarriere z. B. in Form von Gitterstörungen bzw. von benetzten  $B_6O$ -Korngrenzen, welche erst mit steigendem Energieeintrag infolge einer zunehmenden Temperatur sukzessive überwunden wird. Die durchgeführten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit beschränken sich auf Zusammensetzungen mit geringen Additivgehalten. Sollte tatsächlich eine Änderung der

B<sub>6</sub>O- bzw. der Korngrenzstruktur beim Einsatz von oxidischen Sinteradditiven vorliegen, ist zu erwarten, dass höhere Additivgehalte die elektrische Leitfähigkeit wahrscheinlich nur noch geringfügig ändern. Zusätzliche Messungen an additivreicheren Zusammensetzungen könnten daher weitere Indizien zur Rolle der oxidischen Sinteradditive auf die B<sub>6</sub>O-Struktur und das Gefüge liefern.

Aufgrund eines vergleichsweise geringen intrinsischen elektrischen Widerstands von TiB<sub>2</sub> ( $7 - 10 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  [Rie00]) lässt sich die elektrische Leitfähigkeit von B<sub>6</sub>O-Werkstoffen über eine zusätzliche TiB<sub>2</sub>-Komponente deutlich steigern (ohne oxidische Sinteradditive um einen Faktor von 60 für 20 Vol.-% TiB<sub>2</sub>). Damit eröffnet sich für diese Zusammensetzungen prinzipiell eher die Möglichkeit einer an die Sinterung anschließenden, präzisen, weniger in der Geometrie limitierten und insbesondere auch kosteneffektiven Formgebung mittels elektroerosiver Verfahren, welche für additivfreie B<sub>6</sub>O-Werkstoffe bzw. B<sub>6</sub>O mit oxidischen Sinteradditiven nur eingeschränkt nutzbar bzw. gänzlich ausgeschlossen sind.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass sowohl oxidische Sinteradditive auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  als auch die Herstellung von  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Kompositen (mit oxidischen Sinteradditiven) vielversprechende Ansatzpunkte für eine reproduzierbare und vollständige Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien mit gesteigerter Bruchzähigkeit darstellen. Damit eröffnet sich für  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe ein potentieller Einsatz als verschleißbeanspruchte Komponenten, welche, insbesondere aufgrund einer möglichen Materialherstellung ohne den Einsatz von Hochdrucktechnologien, eine kosteneffektive Alternative zu derzeit eingesetzten, metastabilen Werkstoffen auf Basis von Diamant und kubischem Bornitrid darstellen. Die Gegenüberstellung ausgewählter Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit denen von  $\text{B}_4\text{C}$ - und c-BN-basierten Materialien in Tabelle 6.1 verdeutlicht, dass  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien dabei ein vergleichbares Eigenschaftsprofil zu dem von (isostrukturellen)  $\text{B}_4\text{C}$ -Werkstoffen aufweisen, sich jedoch insgesamt unterhalb der mechanischen und thermischen Leistungsfähigkeit kommerzieller c-BN-Materialien einordnen. Dabei übersteigt die Härte bei Raumtemperatur geringfügig die von  $\text{B}_4\text{C}$ , die Hochtemperaturhärte teilweise die des untersuchten, kommerziellen c-BN-Materials.

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung ausgewählter mechanischer und thermischer Eigenschaften von im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen mit denen kommerzieller c-BN- und  $\text{B}_4\text{C}$ -Materialien (Daten nach Messungen dieser Arbeit sowie [Rie00, Ele08, Kar10, Esk13]).

	c-BN	$\text{B}_4\text{C}$	$\text{B}_6\text{O}$ additivfrei	$\text{B}_6\text{O}$ + $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$
<b>Härte, GPa</b>					
$\text{HV}_{0,4}^{(\text{RT})}$	> 40 – 45	27 – 30	35 – 37	26 – 36	27 – 36
$\text{HV}_5^{(\text{RT})}$	> 33	22	26 – 28	18 – 26	19 – 28
$\text{HV}_5^{(800-1000\text{ °C})}$	15 – 17	20	21	18 – 20	13 – 20
<b>Bruchzähigkeit, <math>\text{MPa}\sqrt{\text{m}}</math></b>	4 – 8	2,5 – 4,0	$\leq 2$	2,7 – 3,6	3,1 – 4,0
<b>Festigkeit, MPa</b>	600 – 800	300 – 550	415	240 – 540	-
<b>E-Modul, GPa</b>	580 – 680	410	380	300 – 490	-
<b>Therm. Ausdehnungskoeffizient (1000 °C), <math>\times 10^{-6}/\text{K}</math></b>	4,6 – 4,9	5,39 – 6,3	5,76	5,79 – 6,04	6,03 – 6,36
<b>Wärmeleitfähigkeit(RT), <math>\text{W}/\text{mK}</math></b>	45 – 130	32 – 36	18 – 21	12 – 17	15 – 19
<b>Dichte, <math>\text{g}/\text{cm}^3</math></b>	3,3 – 4,3	2,46 – 2,52	< 2,52	< 2,83	< 3,61

Auch wenn eine hohe Härte eine grundlegende Voraussetzung für einen hohen Verschleißwiderstand darstellt, ist letztendlich das komplexe Zusammenspiel einer Vielzahl

verschiedener Materialeigenschaften für die tatsächliche Leistungsfähigkeit von verschleißbeanspruchten Werkstoffen entscheidend – darunter z. B. auch Eigenschaften die nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wie die chemische Beständigkeit und der Reibkoeffizient gegenüber dem zu bearbeitenden/widerstehenden Material oder auch das Thermoschockverhalten. Dass die Leistungsfähigkeit der hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffe jedoch tatsächlich das Niveau von  $B_4C$  erreicht, belegt insbesondere der durchgeführte Reibradtest. Weitere Anreize für den Einsatz von  $B_6O$  in Schneid- und Verschleißanwendungen, welche jedoch ebenfalls keinen primären Untersuchungsschwerpunkt dieser Arbeit bildeten, stellen darüber hinaus eine nachweislich höhere Oxidationsbeständigkeit gegenüber Nichtoxidverbindungen wie  $B_4C$  [Ito88, Kha02] sowie die generell zu erwartende, höhere thermische Stabilität gegenüber metastabilen Materialien auf Basis von c-BN und Diamant dar.

Eine reproduzierbare Materialherstellung und die Einstellung des Eigenschaftsprofils im Rahmen einer möglichen Kommerzialisierung  $B_6O$ -basierter Werkstoffe setzt ein detailliertes Verständnis der Verdichtungsprozesse und der Gefügeentwicklung voraus. Aus den systematischen Untersuchungen zur Rolle von  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven und  $TiB_2$  auf das Verdichtungsverhalten, die Gefügeausbildung und die resultierenden physikalischen Eigenschaften konnten in dieser Arbeit diesbezüglich folgende wesentlichen Zusammenhänge herausgestellt werden:

- a) In Bezug auf das Verdichtungsverhalten und die Phasen- und Gefügebildung in  $B_6O$ -Materialien mit oxidischen Sinteradditiven:
  - Die Verdichtung von  $B_6O$  mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Sinteradditiven ist ein flüssigphasenunterstützter Sinterprozess. Dabei bildet sich aus der Interaktion mit einer stets oberflächlich vorhanden  $B_2O_3$ -Schicht der  $B_6O$ -Partikel bei der Verdichtung mittels FAST/SPS im Temperaturbereich ab etwa 900 – 1000 °C eine  $B_2O_3-Al_2O_3-Y_2O_3$ -Flüssigphase (größere Mengen ab 1300 – 1400 °C), welche die Verdichtung primär über die Aktivierung von Umordnungsprozessen unterstützt. Für Hochdruckintertechnologien verschiebt sich die Flüssigphasenbildung zu höheren Temperaturen.
  - Die Bindung von  $B_2O_3$  in der Flüssigphase verringert die Genese volatiler Bor(sub)oxide aus der Zersetzung von  $B_2O_3$  bzw. der Interaktion von  $B_6O$  mit  $B_2O_3$  und ermöglicht so eine reproduzierbare Verdichtung von  $B_6O$ -Werkstoffen.

- Im Vergleich zu additivfrei verdichtetem  $B_6O$ , dessen Restporosität selbst mittels Hochdrucksinterertechnologie bei  $1680\text{ °C}/8\text{ GPa}$  nicht vollständig eliminiert werden kann, ermöglichen bereits geringe Gehalte oxidischer Sinteradditive im Bereich von  $2 - 3\text{ Vol.-%}$  eine vollständige Verdichtung bei gleichzeitiger Reduktion der erforderlichen Sintertemperatur. Für die Verdichtung mittels FAST/SPS verringert sich so die benötigte Sintertemperatur sukzessive von  $1850 - 1900\text{ °C}$  auf  $1725\text{ °C}$  bei einem  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Gehalt von  $15\text{ Vol.-%}$  (Heizrate  $50\text{ K/min}$ , Haltezeit  $5\text{ min}$ , uniaxialer Druck  $50\text{ MPa}$ , Vakuum). Bei konstantem Additivgehalt verlagert ein abnehmendes molares  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Verhältnis die Bildung der Flüssigphase zu geringeren Temperaturen und reduziert damit zusätzlich den Temperaturbedarf für eine vollständige Verdichtung.
- Insbesondere aufgrund einer reduzierten Materialzersetzung begünstigen kurze Sinterzyklen bzw. eine hohe Heizrate die Verdichtung von  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven (optimale Heizrate FAST/SPS:  $100 - 200\text{ K/min}$ ).
- Der höhere und isostatische Druck sowie die Kapselung des Probenmaterials beim heißisostatischen Pressen bzw. der Hochdruckverdichtung begünstigt die flüssigphasenunterstützte Partikelumordnung, wirkt der Bildung volatiler Zersetzungsprodukte entgegen und begründet damit eine gegenüber anderen Sinterertechnologien mit geringerem Druck höhere Gesamtverdichtung bei gleichzeitig reduzierter Sintertemperatur.
- Unabhängig von der Additivzusammensetzung setzt eine sukzessive Vergrößerung der Gefüge bei Sintertemperaturen oberhalb von etwa  $1600 - 1700\text{ °C}$  ein. Primär aufgrund von geringeren Sintertemperaturen, möglicherweise zusätzlich auch infolge eines eingeschränkten Materialtransports über die Gasphase, resultiert daher das heißisostatische Pressen und die Hochdruckverdichtung von  $B_6O$  gegenüber der Verdichtung mittels FAST/SPS in signifikant feineren Gefügen. Die hohe Presskraft bei der Hochdruckverdichtung fragmentiert das Ausgangsmaterial, verfeinert damit zusätzlich das Gefüge und führt zu einer bimodalen Korngrößenverteilung. Für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven setzt bei der Verdichtung mittels FAST/SPS ab etwa  $2000\text{ °C}$  Riesenkorngrowth ein.
- Die partielle Zersetzung der  $B_2O_3-Al_2O_3-Y_2O_3$ -Flüssigphase oberhalb von etwa  $1500\text{ °C}$  bei der Verdichtung mittels FAST/SPS provoziert die Bildung von Bori-

den. Die Zusammensetzung, Größe und Verteilung der Boride ist durch die Sinter temperatur, den Gesamtadditivgehalt und das molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis bestimmt. Insbesondere hohe Additivgehalte und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -reiche Additivzusammensetzungen begünstigen die Kristallisation von Boriden mit Abmessungen von bis zu  $50\ \mu\text{m}$ , welche sich inhomogen im Gefüge verteilen. Der höhere und isostatische Pressdruck, das eingeschränkte Gasvolumen, untergeordnet möglicherweise auch eine nicht-reduzierende Atmosphäre unterdrücken die Zersetzung der Flüssigphase und damit die Boridbildung beim heißisostatischen Pressen bzw. der Hochdruckverdichtung.

- Abgesehen von der auf die FAST/SPS-Verdichtung beschränkten Boridbildung liegt eine  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase weitestgehend stabil neben  $\text{B}_6\text{O}$  vor und bildet beim Abkühlen amorphe und kristalline Oxidphasen (Borate) in den Kornwickeln. Der Anteil kristalliner Phasen ist dabei durch den Gesamtadditivgehalt bzw. dem Verhältnis von  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ , das molare  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis und die Abkühlkinetik bestimmt und orientiert sich weitestgehend am Glasbildungsbereich im System  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Hohe Anteile amorpher Phasen treten damit bevorzugt bei geringen Gesamtadditivgehalten (hoher  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil), mittleren molaren  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Verhältnissen und hohen Abkühlgeschwindigkeiten (FAST/SPS) auf.
- Im Vergleich zum Ausgangsmaterial weitet sich die  $\text{B}_6\text{O}$ -Struktur im Verlauf der Sinterung auf und zeigt damit den zusätzlichen Einbau geringer Mengen an Fremdatomen auf Leerstellen des  $\text{B}_6\text{O}$ -Gitters (6c-Position) an: a) Sauerstoff aus der Interaktion mit einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ - (additivfreie Zusammensetzungen) bzw. einer  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase und b) Kohlenstoff aus der Sinteratmosphäre (nur FAST/SPS). Das Ausmaß der Leerstellensubstitution im  $\text{B}_6\text{O}$  ist vom Grad der Umlösung von  $\text{B}_6\text{O}$  bzw. dem Angebot an Kohlenstoff während der Sinterung abhängig (FAST/SPS > HIP > KVP).
- Sowohl die Ergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit als auch die Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen geben indirekte Hinweise auf eine infolge der Verwendung von oxidischen Sinteradditiven veränderte  $\text{B}_6\text{O}$ -Kornrenzstruktur bzw. eine Modifikation der  $\text{B}_6\text{O}$ -Struktur selbst und/oder der Defektdichte. TEM-Untersuchungen konnten bisher jedoch weder eine Benetzung der Korngrenzen noch eine veränderte Kornstruktur für  $\text{B}_6\text{O}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Additiven nachweisen [Kle08, Her09b].

b) In Bezug auf das Verdichtungsverhalten und die Phasen- und Gefügebildung in  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen:

- $B_6O/TiB_2$ -Komposite mit variablen  $TiB_2$ -Gehalten können sowohl mittels einer nicht-reaktiven Herstellungsroutine auf Basis von  $B_6O/TiB_2$ - als auch (kosteneffektiv) über die reaktive Sinterung von  $B/TiO_2$ -Mischungen hergestellt und vollständig (mit zusätzlichen  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven) bzw. annähernd vollständig (ohne zusätzliche Sinteradditive, 1 – 4 Vol.-% Restporosität) mittels FAST/SPS bei Sintertemperaturen im Bereich von 1850 – 1900 °C (Heizrate 50 K/min, Haltezeit 5 min, Pressdruck 50 MPa, Vakuum) verdichtet werden.
- Auch ohne zusätzliche oxidische Sinteradditive stellt die nicht-reaktive Verdichtung von  $B_6O/TiB_2$  (+WC-Verunreinigungen) zumindest temporär und im unteren Temperaturbereich einen flüssigphasenunterstützten Sinterprozess unter Beteiligung einer  $B_2O_3-TiO_2-WO_3$ -Flüssigphase aus den oxidischen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials dar. Die Flüssigphase begünstigt Umordnungsprozesse bereits ab Sintertemperaturen von etwa 1000 °C, reichert sich jedoch zu höheren Temperaturen infolge der Bildung von Übergangsmetallboriden an  $B_2O_3$  an und begünstigt damit die Bildung volatiler Zersetzungsprodukte, welche wiederum der vollständigen Verdichtung entgegenwirken.
- Die Bildung von  $TiB_2$  und  $B_6O$  bei der reaktiven Herstellungsroutine mittels FAST/SPS (50 k/min, 50 MPa, Vakuum) findet prinzipiell in zwei separaten, exothermen Prozesse statt: die Genese von  $TiB_2$  im Temperaturbereich  $< 775$  °C aus einem zuvor gebildetem Titanborat sowie  $TiO_{2-x}$  und die Bildung von  $B_6O$  aus Bor und  $B_2O_3$ , welches in gut kristallisierter Form ab etwa 1395 °C vorliegt.
- Die reaktive Herstellungsroutine ist gegenüber der nicht-reaktiven Herstellungsroutine insbesondere unterhalb der Kristallisationstemperatur von  $B_6O$ , aufgrund einer anfänglich hohen Defektkonzentration der gebildeten Phasen als auch einem hohen Anteil an (flüssigem)  $B_2O_3$ , durch ein stark gesteigertes Verdichtungsverhalten charakterisiert. Das Einbrechen der Verdichtungsrate mit der Kristallisation von  $B_6O$  bedingt dennoch einen insgesamt ähnlichen Temperaturbedarf für die vollständige bzw. annähernd vollständige Verdichtung von nicht-reaktiv und reaktiv hergestellten  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen.

- Die Gefüge der  $B_6O/TiB_2$ -Komposite aus der reaktiven Herstellungsroutine zeichnen sich durch eine um etwa ein Drittel reduzierte mittlere Korngröße gegenüber der nicht-reaktiven Herstellungsroutine aus.
  - Die Verwendung zusätzlicher  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additive interferiert nicht mit der Phasenbildung in  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen und resultiert unabhängig von der Herstellungsroutine in einer zu  $B_6O$ -Werkstoffen mit  $Al_2O_3/Y_2O_3$ -Additiven ähnlichen Sekundärphasenbildung (amorphe Kornzwickelphasen), allerdings mit deutlich geringerer Tendenz zur Boridbildung. Letzteres begründet sich durch den Umsatz von freiem B durch  $TiO_2$  zu  $B_6O$  und  $TiB_2$  (nicht-reaktiv: Eintrag  $TiO_2$  durch Oberflächenoxide; reaktiv: Überschuss  $TiO_2$  aus Einwaage infolge der  $B_6O$ -Unterstöchiometrie).
- c) In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der hergestellten  $B_6O$ -Werkstoffe:
- Vorrangig aufgrund einer höheren Gesamtverdichtung zeigen additivfrei mittels Hochdruck verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe eine höhere Härte als FAST/SPS-verdichtete bzw. heißisostatisch gepresste Zusammensetzungen. Für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven treten signifikante Unterschiede der Härte allenfalls für die Hochdruckverdichtung auf und fallen im Vergleich zu den anderen Sintertechnologien infolge eines feineren Gefüges mit bimodaler Korngrößenverteilung tendenziell geringfügig höher aus.
  - $B_6O$ -Werkstoffe mit geringen Gehalten an oxidischen Sinteradditiven im Bereich von 2 – 3 Vol.-% weisen trotz zusätzlicher Gehalte an vergleichsweise weichen Sekundärphasen, infolge einer reduzierten Restporosität Härten im Bereich der von additivfrei verdichtetem  $B_6O$  auf. Höhere Gehalte an oxidischen Sinteradditiven bis 15 Vol.-% reduzieren die Härte annähernd linear. Der Einfluss des molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Verhältnisses bzw. der Sekundärphasenbildung bewegt sich dabei im Rahmen der Messunsicherheit der Härte. Im Vergleich zu  $B_6O$ -Werkstoffen mit oxidischen Sinteradditiven verringert die Integration einer  $TiB_2$ -Komponente die Härte bei gleichem Sekundärphasengehalt nur geringfügig. Insbesondere das vergleichsweise feine Gefüge reaktiv hergestellter  $B_6O/TiB_2$ -Komposite kompensiert die Reduktion der Härte mit zunehmendem  $TiB_2$ -Gehalt und resultiert für einen  $TiB_2$ -Anteil bis 20 Vol.-% in Härten vergleichbar der von additivfrei verdichtetem  $B_6O$ .

- Unabhängig von der Zusammensetzung und der eingesetzten Verdichtungstechnologie bleibt die Härte aller hergestellten  $B_6O$ -Materialien, selbst im Falle einer vollständigen Verdichtung und nur geringer Additivgehalte, stets hinter der Einkristallhärte von  $B_6O$  zurück. Mögliche Erklärungsansätze für eine solche Limitierung der Härte stellen eine modifizierte  $B_6O$ -Stöchiometrie und/oder Defektstruktur als auch eine schwache  $B_6O$ -Korngrenzstruktur dar. Da die  $B_6O$ -Einkristallhärte in FAST/SPS-verdichteten Werkstoffen jedoch der von hochdrucksynthetisiertem, stöchiometrischen  $B_6O$  entspricht, ist die Korngrenzstruktur als wesentlichster Faktor für die Limitierung der Härte in  $B_6O$ -Werkstoffen anzusehen.
- Die erreichte Bruchzähigkeitssteigerung für  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven und  $B_6O/TiB_2$ -Kompositen gegenüber additivfreien  $B_6O$ -Werkstoffen lässt sich auf Basis gängiger, bruchzähigkeitsteigernder Mechanismen allenfalls für  $B_6O/TiB_2$ -Komposite hinreichend begründen. Im Falle von  $B_6O$  mit oxidischen Sinteradditiven deuten der sprunghafte Anstieg der Risszähigkeit bereits bei geringen Additivgehalten, das Erreichen eines Plateauwertes sowie ein überwiegend transkristallines Bruchverhalten auf eine durch die oxidischen Sinteradditive induzierte Änderung der  $B_6O$ -Struktur oder Defektdichte als mögliche Ursache für das beobachtete Bruchzähigkeitsverhalten hin.
- Infolge einer reduzierten Restporosität lassen sich sowohl die Festigkeit als auch die elastischen Eigenschaften von  $B_6O$ -Werkstoffen durch geringe Gehalte an oxidischen Sinteradditiven signifikant gegenüber additivfreien Zusammensetzungen steigern. Für FAST/SPS-verdichtete  $B_6O$ -Werkstoffe mit oxidischen Sinteradditiven ist die Festigkeit durch die Bildung von Boriden limitiert, welche insbesondere in Zusammensetzungen mit hohen Gesamtadditivgehalten sowie geringen molaren  $Al_2O_3/(Al_2O_3+Y_2O_3)$ -Verhältnissen als bruchauslösende Defekte wirken. Hohe Additivgehalte reduzieren den E-Modul mit zunehmendem Anteil an Sekundärphasen mit einer gegenüber  $B_6O$  vergleichsweise geringen Elastizität (insbesondere für hohe Gehalten an amorphen Sekundärphasen).
- Die Wärmeleitfähigkeit von  $B_6O$ -Werkstoffen verringert sich sukzessive mit zunehmender Temperatur bis mindestens  $1000\text{ °C}$  (phononendominierte Wärmeleitung) und mit steigendem Anteil an Sekundärphasen im Gefüge infolge der Intensivierung von Phononenstreuungprozessen. Aufgrund einer im Vergleich zu  $B_6O$

deutlich höheren intrinsischen (Hochtemperatur-)Wärmeleitfähigkeit von  $\text{TiB}_2$  kompensieren hohe  $\text{TiB}_2$ -Anteile zumindest teilweise diese Reduktion der Wärmeleitfähigkeit.

- Oxidische Sinteradditive als auch eine  $\text{TiB}_2$ -Komponente erhöhen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen auf Werte  $> 5,76 \times 10^{-6}/\text{K}$  (1000 °C) aufgrund einer höheren thermischen Dehnung der Sekundärphasen.

Damit zeichnet sich insgesamt ab, dass vor allem  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe mit geringen Gehalten an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sinteradditiven im Bereich von 2 – 3 Vol.-% als auch  $\text{B}_6\text{O}/\text{TiB}_2$ -Komposite (bevorzugt mit zusätzlichen oxidischen Sinteradditiven und aus der reaktiven Herstellungsroutine) eine vielversprechende Basis für eine weitere Optimierung der Gefüge und Materialeigenschaften darstellen. Trotz des insgesamt höheren präparativen Aufwands stellt dabei insbesondere die Verdichtung mittels HIP eine attraktive Alternative zum FAST/SPS-Verfahren dar und zeichnet sich einerseits durch eine höhere Materialhomogenität auch für große Probenvolumen aus (homogenere Temperaturverteilung, Vermeidung der Boridbildung) und gewährleistet andererseits eine bessere Kontrolle über die Verdichtung und Gefügeausbildung infolge der entfallenden Wechselwirkung mit Kohlenstoff der Sinterwerkzeuge bzw. der Sinteratmosphäre. Die zusätzlich in dieser Arbeit untersuchte Hochdruckverdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  ist prinzipiell eher auf ein akademisches Interesse beschränkt. Zwar lassen sowohl die gefügeanalytische Charakterisierung als auch die ermittelten mechanischen Eigenschaften ein geringfügig höheres Leistungsniveau von hochdruckverdichteten  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen gegenüber  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen aus alternativen Verdichtungstechnologien erwarten, allerdings ist das Ausmaß der Steigerung nicht ausreichend um den erheblichen ökonomischen Mehraufwand bei gleichzeitig eingeschränktem Probenvolumen und -geometrien aufzuwiegen. Mit dem Wegfall des Kostenvorteils der möglichen Synthese und Verdichtung von  $\text{B}_6\text{O}$  nahe Normaldruck stehen hochdrucksynthetisierte  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffe darüber hinaus in unmittelbarer Konkurrenz zu gegenwärtig etablierten, ultraharten Materialien auf Basis von Diamant und c-BN, deren Leistungsniveau in Schneid- und Verschleißprozessen  $\text{B}_6\text{O}$ -Materialien sehr wahrscheinlich niemals erreichen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werfen auch grundlegende Fragen auf, deren Klärung einen wesentlichen Beitrag in Hinblick auf eine abschließende Bewertung des Potentials von  $\text{B}_6\text{O}$ -Werkstoffen und anderen Boriden darstellen würde. So fehlt insbesondere ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen, welche für die Erniedrigung der Härte in

polykristallinen  $B_6O$ -Werkstoffen im Vergleich zu Einkristallen und den Anstieg der Bruchzähigkeit bei der Verdichtung mittels oxidischer Sinteradditive verantwortlich sind. Hierbei zeichnet sich ab, dass mögliche Mechanismen in (i) einer unterschiedlichen Stöchiometrie und/oder Konzentration an Verunreinigungen bzw. (ii) in der intrinsischen Defektstruktur von  $B_6O$  oder (iii) in der Beschaffenheit der Korngrenzen begründet sind. Darüber hinaus bleibt sowohl der Einfluss von Kohlenstoffverunreinigungen als auch die Rolle der  $B_6O$ -Korngröße auf die Materialeigenschaften weitestgehend ungeklärt. Eine weiterführende Untersuchung dieser Punkte findet aktuell im Rahmen des DFG-Projekts »Entwicklung neuartiger,  $B_6O$ -basierter Verschleißwerkstoffe« (Fördernummer MI 509/21-1) statt.



## Literaturverzeichnis

- [Alb09] Albert, B., Hillebrecht, H., 2009. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48, 8640–8668.
- [And08a] Andrews, A., Herrmann, M., Shabalala, T.C., Sigalas, I., 2008. Liquid phase assisted hot pressing of boron suboxide-materials. *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1613–1621.
- [And08b] Andrews, A., 2008. Development of boron suboxide composites with improved toughness. PhD Thesis, University of the Witwatersrand.
- [Ans81] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B., 1981. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* 64, 533–538.
- [Arg06] Argon, A.S., Yip, S., 2006. The strongest size. *Philosophical Magazine Letters* 86, 713–720.
- [Ase92] Aselage, T.L., Tissot, R.G., 1992. Lattice Constants of Boron Carbides. *Journal of the American Ceramic Society* 75, 2207–2212.
- [Bad88] Badzian, A.R., 1988. Superhard material comparable in hardness to diamond. *Applied Physics Letters* 53, 2495–2497.
- [Bai79] Bairamashvili, I., Kalandadze, G., Eristavi, A., Jobava, J.S., Chotulidi, V., Saloev, Y., 1979. An investigation of the physicomechanical properties of B<sub>6</sub>O and SiB<sub>4</sub>. *Journal of the Less Common Metals* 67, 455–459.
- [Bar03] Barsoum, M.W., 2003. *Fundamentals of ceramics*. Institute of Physics Pub., Bristol, UK; Philadelphia, PA.
- [Bas06] Basu, B., Raju, G.B., Suri, A.K., 2006. Processing and properties of monolithic TiB<sub>2</sub> based materials. *International Materials Reviews* 51, 352–374.
- [Bil76] Bills, P.M., Lewis, D., 1976. Non-stoichiometry of boron suboxide (B<sub>6</sub>O). *Journal of the Less Common Metals* 45, 343–345.
- [Bol91] Bolmgren, H., Lundström, T., Okada, S., 1991. Structure refinement of the boron suboxide B<sub>6</sub>O by the Rietveld method. *AIP Conference Proceedings* 231, 197–200.
- [Bol01] Bolotina, N.B., Dyuzheva, T.I., Bendeliani, N.A., 2001. Atomic structure of boron suboxycarbide B(C,O)<sub>0.155</sub>. *Crystallogr. Rep.* 46, 734–740.
- [BrS07] Braga, S.F., Galvão, D.S., 2007. Molecular dynamics simulation of single wall carbon nanotubes polymerization under compression. *J Comput Chem* 28, 1724–1734.
- [Bra98] Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G., Popova, S.V., Klyuev, Y.A., Naletov, A.M., 1998. Mechanical properties of the 3D polymerized, sp<sup>2</sup>–sp<sup>3</sup> amorphous, and diamond-plus-graphite nanocomposite carbon phases prepared from C<sub>60</sub> under high pressure. *Journal of Applied Physics* 84, 219–226.
- [Bra02] Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G., Hemley, R.J., 2002. Harder than diamond: Dreams and reality. *Philosophical Magazine A* 82, 231–253.
- [Bra04] Brazhkin, V., Dubrovinskaia, N., Nicol, M., Novikov, N., Riedel, R., Solozhenko, V., Zhao, Y., 2004. From our readers: What does “harder than diamond” mean? *Nat Mater* 3, 576–577.

- [Bra07] Brazhkin, V.V., Solozhenko, V.L., Bugakov, V.I., Dub, S.N., Kurakevych, O.O., Kondrin, M.V., Lyapin, A.G., 2007. Bulk nanostructured carbon phases prepared from C<sub>60</sub>: approaching the “ideal” hardness. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 236209.
- [Bro86] Brodhag, C., Thevenot, F., 1986. Hot pressing of boron suboxide B<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of the Less Common Metals* 117, 1–6.
- [Büc71] Bückle, H., 1971. In: *Science of Hardness Testing and Its Research Applications*. Editor J. H. Westbrook, J.h., Conrad, H. American Society for Metals, Metals Park, Ohio ch. 33, 453-49.1
- [Bus11] Bush, P., 2011. On the Toughening Mechanisms present in Boron Suboxide Materials with Sintering Aids. Master Thesis, University of the Witwatersrand.
- [Bur00] Burgos, Halac, Weht, Bonadeo, Artacho, Ordejon, 2000. New superhard phases for three-dimensional C<sub>60</sub>-based fullerites. *Phys. Rev. Lett.* 85, 2328–2331.
- [Can06] Can, A., Herrmann, M., McLachlan, D.S., Sigalas, I., Adler, J., 2006. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 1707–1713.
- [Cha86] Chakraborty, I., 1986. Glass formation, properties and structure of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non Crystalline Solids* 84, 86–92.
- [Che11] Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., Li, Y., 2011. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* 19, 1275–1281.
- [Chi07] Chicot, D., Mercier, D., Roudet, F., Silva, K., Staia, M.H., Lesage, J., 2007. Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1905–1911.
- [Chu07] Chung, H.-Y., Weinberger, M.B., Levine, J.B., Kavner, A., Yang, J.-M., Tolbert, S.H., Kaner, R.B., 2007. Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure. *Science* 316, 436–439.
- [Chu08] Chung, H.-Y., Weinberger, M.B., Yang, J.-M., Tolbert, S.H., Kaner, R.B., 2008. Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>, and ReB<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 92, 261904–261904–3.
- [Cyn02] Cynn, H., Klepeis, J.E., Yoo, C.-S., Young, D.A., 2002. Osmium has the lowest experimentally determined compressibility. *Phys. Rev. Lett.* 88, 135701.
- [Dec59] Decker, B.F., Kasper, J.S., 1959. The crystal structure of a simple rhombohedral form of boron. *Acta Crystallographica* 12, 503–506.
- [Doe79] Doerner, P, Gauckler, L.J., Krieg, H., Lukas, H.L., Petzow, G., Weiss, J., 1979. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams. *Thermochem.*, 3 [4] 241–257.
- [Dom00] Domnich, V., Gogotsi, Y., Trenary, M., 2001. Identification of Pressure-Induced Phase Transformations Using Nanoindentation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 649, Q8.9.1–6.
- [Dom11] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., Chhowalla, M., 2011. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society* 94, 3605–3628.
- [Don11] Dong, B., Tian, F., Duan, D., Jin, X., Cui, T., Zou, G., 2011. Superconductive superhard phase of BC<sub>7</sub>: Predicted via ab initio calculations. *Diamond and Related Materials* 20, 454–457.
- [Dub05] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Langenhorst, F., Jacobsen, S., Liebske, C., 2005. Nanocrystalline diamond synthesized from C<sub>60</sub>. *Diamond and Related Materials* 14, 16–22.

- [Dub07] Dubrovinskaia, N., Solozhenko, V.L., Miyajima, N., Dmitriev, V., Kurakevych, O.O., Dubrovinsky, L., 2007. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness. *Applied Physics Letters* 90, 101912–101912–3.
- [Ell92] Ellison-Hayashi, C., Zandi, M., Murray, Csillag, F.J. and Kuo, S., 1992. Boron suboxide material and method for its preparation. US Patent 5 135 895.
- [End87] Endo, T., Sato, T., Shimada, M., 1987. High-pressure synthesis of B<sub>2</sub>O with diamond-like structure. *J Mater Sci Lett* 6, 683–685.
- [Erd06] Erdemir, A., Donnet, C., 2006. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, R311.
- [Ele08] Element Six GmbH, 2008. PCBN for metalworking brochure. Online verfügbar unter: [www.e6.com/wps/wcm/connect/59140b93-f70d-4d14-8c21-a3dab94aef7c/PCBN+metalworking.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=59140b93-f70d-4d14-8c21-a3dab94aef7c](http://www.e6.com/wps/wcm/connect/59140b93-f70d-4d14-8c21-a3dab94aef7c/PCBN+metalworking.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=59140b93-f70d-4d14-8c21-a3dab94aef7c) (zuletzt aufgerufen am 18.09.2013).
- [Esk13] ESK Ceramics GmbH & Co. KG, 2013. Datenblatt Tetrabor©. Online verfügbar unter: [www.esk.com/fileadmin/esk/medien/pdf/TDS\\_tetrabor\\_e.pdf](http://www.esk.com/fileadmin/esk/medien/pdf/TDS_tetrabor_e.pdf) (zuletzt aufgerufen am 18.09.2013).
- [Fen11] Feng B., 2011. Fraunhofer IKTS, Dresden. Persönliche Kommunikation.
- [Fre11] Freemantle, C.S., Johnson, O.T., Sigalas, I., Herrmann, M., 2011. Interaction of boron suboxide with compacted graphite cast iron. *Ceramics International* 37, 1121–1125.
- [Fri11] Friedrich, A., Winkler, B., Juarez-Arellano, E.A., Bayarjargal, L., 2011. Synthesis of Binary Transition Metal Nitrides, Carbides and Borides from the Elements in the Laser-Heated Diamond Anvil Cell and Their Structure-Property Relations. *Materials* 4, 1648–1692.
- [Gar97] Garvie, L.A.J., Hubert, H., Petuskey, W.T., McMillan, P.F., Buseck, P.R., 1997. High-Pressure, High-Temperature Syntheses in the B–C–N–O System. *Journal of Solid State Chemistry* 133, 365–371.
- [Gao03] Gao, F., He, J., Wu, E., Liu, S., Yu, D., Li, D., Zhang, S., Tian, Y., 2003. Hardness of covalent crystals. *Phys. Rev. Lett.* 91, 015502.
- [Gao10] Gao, F.M., Gao, L.H., 2010. Microscopic models of hardness. *J. Superhard Mater.* 32, 148–166.
- [Gig06] Giga, A., Kimoto, Y., Takigawa, Y., Higashi, K., 2006. Demonstration of an inverse Hall–Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. *Scripta Materialia* 55, 143–146.
- [Gie90] Gieske, J.H., Aselage, T.L., Emin, D., 1990. Elastic properties of boron carbides. *AIP Conf. Proc.* 231, 376–379.
- [Gil73] Gilman, J.J., 1973. Hardness e a strength microprobe. In: Westbrook, J.H., Conrad, H., editors. *The science of hardness testing and its research applications*. American Society of Metal, Metal Park.
- [Gil79] Gilchrist, K. E., Preston, S.D., 1979. Thermophysical property measurements on some neutron absorbing materials. *High Temperatures-High Pressures* 11, 643–65.
- [Gil09] Gilman, J.J., 2009. *Chemistry and Physics of Mechanical Hardness*, 1. Auflage. ed. John Wiley & Sons.
- [Gla01] Gladkaya, I.S., Dyuzheva, T.I., Ekimov, E.A., Nikolaev, N.A., Bendeliani, N.A., 2001. Crystal growth at high pressure and the problem of characterization of the interstitial phases in the B–C–O system. *Journal of Alloys and Compounds* 329, 153–156.

- [Gra12] Grabis, J., Rašmane, D., Krūmiņa, A., Patmalnieks, A., 2011. Preparation of boron suboxide nanoparticles and their processing. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 25, 012020.
- [God09] Godec, Y.L., Kurakevych, O.O., Munsch, P., Garbarino, G., Solozhenko, V.L., 2009. Equation of state of orthorhombic boron,  $\gamma$ -B<sub>28</sub>. Solid State Communications 149, 1356–1358.
- [Gon99] Gong, J., Wu, J., Guan, Z., 1999. Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics. Journal of the European Ceramic Society 19, 2625–2631.
- [Goo74] Goosey, F., 1974. Method of fabricating boron suboxide articles. US Patent 3 816 586.
- [Gru08] Gruner W., 2008. Internal report, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Germany.
- [Gu02] Gu, G.X., Wang, D., Lv, X.S., Wan, S.M., You, J.L., Zhang, Q.L., Yin, S.T., 2011. In situ study on the structural transition in YBO<sub>3</sub> through Raman spectroscopy. Materials Chemistry and Physics 131, 274–277.
- [GuQ08] Gu, Q., Krauss, G., Steurer, W., 2008. Transition Metal Borides: Superhard versus Ultra-incompressible. Advanced Materials 20, 3620–3626.
- [Hah97] Hahn, H., Mondal, P., Padmanabhan, K.A., 1997. Plastic deformation of nanocrystalline materials. Nanostructured Materials 9, 603–606.
- [Hal51] Hall, E.O., 1951. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. Proc. Phys. Soc. B 64, 747.
- [HeD02a] He, D., Zhao, Y., Daemen, L., Qian, J., Shen, T.D., Zerda, T.W., 2002. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride. Applied Physics Letters 81, 643–645.
- [HeD02b] He, D., Akaishi, M., Scott, B.L., Zhao, Y., 2002. Growth of boron suboxide crystals in the B-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at high pressure and high temperature. Journal of Materials Research 17, 284–290.
- [HeD04] He, D., Shieh, S.R., Duffy, T.S., 2004. Strength and equation of state of boron suboxide from radial x-ray diffraction in a diamond cell under nonhydrostatic compression. Phys. Rev. B 70, 184121.
- [HeJ04] He, J., Guo, L., Yu, D., Liu, R., Tian, Y., Wang, H.-T., 2004. Hardness of cubic spinel Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Applied Physics Letters 85, 5571.
- [HeJ06] He, J., Guo, L., Guo, X., Liu, R., Tian, Y., Wang, H., Gao, C., 2006. Predicting hardness of dense C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polymorphs. Applied Physics Letters 88, 101906–101906–3.
- [HeC12] He, C., Sun, L.Z., Zhong, J., 2012. Prediction of superhard carbon allotropes from the segment combination method. J. Superhard Mater. 34, 386–399.
- [Heb06] Hebbache, M., Stuparević, L., Živković, D., 2006. A new superhard material: Osmium diboride OsB<sub>2</sub>. Solid State Communications 139, 227–231.
- [Hem06] Hémono, N., Rocherullé, J., Floch, M.L., Bureau, B., Bénard-Rocherullé, P., 2006. Synthesis, characterization and devitrification behaviour of an yttrium containing boroaluminate glass. J Mater Sci 41, 445–453.
- [Her08] Herrmann, M., Schulz, I., Bales, A., Sempf, K., Hoehn, S., 2008. “Snow flake” structures in silicon nitride ceramics – Reasons for large scale optical inhomogeneities. Journal of the European Ceramic Society 28, 1049–1056.
- [Her09a] Herrmann, M., Raethel, J., Bales, A., Sempf, K., Sigalas, I., Hoehn, M., 2009. Liquid phase assisted densification of superhard B<sub>6</sub>O materials. Journal of the European Ceramic Society 29, 2611–2617.

- [Her09b] Herrmann, M., Kleebe, H.-J., Raethel, J., Sempf, K., Lauterbach, S., Müller, M.M., Sigalas, I., 2009. Field-Assisted Densification of Superhard B<sub>6</sub>O Materials with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition. *Journal of the American Ceramic Society* 92, 2368–2372.
- [Her10] Herrmann, M., Neher, R., Brandt, K., Hoehn, S., 2010. Micro-segregations in liquid phase sintered silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 30, 1495–1501.
- [Her11a] Herrmann, M., Thiele, M., Jaenicke-Roessler, K., Freemantle, C.S., Sigalas, I., 2011. Oxidation resistance of B<sub>6</sub>O-materials with different additives. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 1771–1777.
- [Her11b] Herrmann, M., Swarnakar, A.K., Thiele, M., Van der Biest, O., Sigalas, I., 2011. High temperature properties of B<sub>6</sub>O-materials. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2387–2392.
- [Her13] Herrmann, M., 2013. Persönliche Kommunikation.
- [Hol72] Holcombe, Jr. C.E. and Horne, Jr. J.O., 1972. Method for preparing boron suboxide. US Patent 3 660 031.
- [Hol73] Holcombe Jr., C. E.; Smith, D. D.; Lorc, J. D., Duerlesen, W. K., Carpenter, D. A., 1973. Physical-Chemical Properties of  $\beta$ -Rhombohedral Boron". *High Temp. Sci.* 5 (5), 349–57
- [Hol86] Holleck, H., 1986. Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4, 2661–2669.
- [Hov09] Hovhannisyanyan, R.M., Grigoryan, B.V., Alexanyan, H.A., Shirinyan, H.G., Poghosyan, M.A., Petrosyan, B.V., Toroyan, V.P., Abramyan, Z.M., 2009. Glass formation and crystallisation behaviour of yttrium aluminium tetraborate glass-ceramic. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A* 50, 221–226.
- [Hub97] Hubert, H., Garvie, L.A.J., Buseck, P.R., Petuskey, W.T., McMillan, P.F., 1997. High-Pressure, High-Temperature Syntheses in the B–C–N–O System. *Journal of Solid State Chemistry* 133, 356–364.
- [Hub98a] Hubert, H., Garvie, L.A.J., Devouard, B., Buseck, P.R., Petuskey, W.T., McMillan, P.F., 1998. High-Pressure, High-Temperature Synthesis and Characterization of Boron Suboxide (B<sub>6</sub>O). *Chem. Mater.* 10, 1530–1537.
- [Hub98b] Hubert, H., Devouard, B., Garvie, L.A.J., O’Keeffe, M., Buseck, P.R., Petuskey, W.T., McMillan, P.F., 1998. Icosahedral packing of B12 icosahedra in boron suboxide (B<sub>6</sub>O). *Nature* 391, 376–378.
- [Ios96] Iost, A., Bigot, R., 1996. Indentation size effect: reality or artefact? *Journal of Material Science* 31, 3573–3577.
- [Ita10] Itakura, M., Kuwano, N., Sato, K., Tachibana, S., 2010. Variations in contrast of scanning electron microscope images for microstructure analysis of Si-based semiconductor materials. *J Electron Microsc (Tokyo)* 59 Suppl 1, S165–173.
- [Ito98] Itoh, H., Maekawa, I., Iwahara, H., 1998. High Pressure Sintering of B<sub>6</sub>O Powder and Properties of Sintered Compact. *Journal of the Society of Materials Science, Japan* 47, 1000–1005.
- [Ito00a] Itoh, H., Yamamoto, R., Iwahara, H., 2000. B<sub>6</sub>O–c-BN Composites Prepared by High-Pressure Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 501–506.
- [Ito00b] Itoh, H., Maekawa, I., Iwahara, H., 2000. Microstructure and mechanical properties of B<sub>6</sub>O–B<sub>4</sub>C sintered composites prepared under high pressure. *Journal of Materials Science* 35, 693–698.

- [Jia93] Jiang, Z., Rhine, W.E., 1993. Preparation of titanium diboride from the borothermic reduction of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ , or  $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$ -derived polymers. *Journal of the European Ceramic Society* 12, 403–411.
- [Jia09] Jiang, C., Lin, Z., Zhang, J., Zhao, Y., 2009. First-principles prediction of mechanical properties of  $\gamma$ -boron. *Applied Physics Letters* 94, 191906–191906–3.
- [Jia11] Jiao, X., Jin, H., Ding, Z., Yang, B., Lu, F., Zhao, X., Liu, X., Peng, L., 2011. Synthesis of boron suboxide from boron and boric acid under mild pressure and temperature conditions. *Materials Research Bulletin* 46, 786–789.
- [Joh10a] Johnson, O.T., Sigalas, I., Ogunmuyiwa, E.N., Kleebe, H.J., Müller, M.M., Herrmann, M., 2010. Boron suboxide materials with Co sintering additives. *Ceramics International* 36, 1767–1771.
- [Joh10b] Johnson, O.T., Sigalas, I., Herrmann, M., 2010. Microstructure and interfacial reactions between  $\text{B}_6\text{O}$  and (Ni, Co) couples. *Ceramics International* 36, 2401–2406.
- [Joh12] Johnson, O.T., Sigalas, I., Herrmann, M., Kleebe, H.J., 2012. Densification and properties of superhard  $\text{B}_6\text{O}$  materials with cobalt additions. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2573–2579.
- [Joh13] Johnson, O., Sigalas, I., Herrmann, M., 2014. Comparative study of reactive and non-reactive sintering route for producing  $\text{B}_6\text{O}$ - $\text{TiB}_2$  materials. *Ceramics International* 40, 573–579.
- [Kan05] Kaner, R.B., Gilman, J.J., Tolbert, S.H., 2005. Designing Superhard Materials. *Science* 308, 1268–1269.
- [Kar10] Karthick, N., 2010. Selection of Cutting Tool Materials: CBN & PCD. Online verfügbar unter: [www.scribd.com/doc/30170188/SELECTION-OF-CUTTING-TOOL-MATERIALS-CBN-PCD](http://www.scribd.com/doc/30170188/SELECTION-OF-CUTTING-TOOL-MATERIALS-CBN-PCD) (zuletzt aufgerufen am 18.09.2013).
- [Kay99] Kayhan, I.O., Inal, O.T., 1999. Synthesis of aluminum infiltrated boron suboxide drag cutters and drill bits. *Journal of Materials Science* 34, 4105–4120.
- [Kaw90] Kawai, M., Higashi, T., Hayasi, U., 1990. Site determination of oxygen in  $\text{B}_6\text{O}$  by oxygen K alpha x-ray-emission spectroscopy. *Phys. Rev., B Condens. Matter* 42, 5693–5701.
- [Kha02] Kharlamov, A.I., Kirillova, N.V., 2002. Properties of Boron Suboxide  $\text{B}_{13}\text{O}_2$ . *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 41, 97–106.
- [Kle93] Klein, C.A., Cardinale, G.F., 1993. Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond. *Diamond and Related Materials* 2, 918–923.
- [Kle08] Kleebe, H.-J., Lauterbach, S., Shabalala, T.C., Herrmann, M., Sigalas, I., 2008.  $\text{B}_6\text{O}$ : A Correlation Between Mechanical Properties and Microstructure Evolution upon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Addition During Hot Pressing. *Journal of the American Ceramic Society* 91, 569–575.
- [Kob93] Kobayashi, M., Higashi, I., Brodhag, C., Thévenot, F., 1993. Structure of  $\text{B}_6\text{O}$  boron-suboxide by Rietveld refinement. *Journal of Materials Science* 28, 2129–2134.
- [Kuh92] Kuhlmann, U., Werheit, H., Schwetz, K.A., 1992. Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements. *Journal of Alloys and Compounds* 189, 249–258.
- [Kum09] Kumagai, K., Sekiguchi, T., 2009. Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low-voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens. *Ultramicroscopy* 109, 368–372.
- [Kur11] Kurakevych, O.O., 2011. Superhard Phases of Simple Substances and Binary Compounds of the B-C-N-O System: from Diamond to the Latest Results (a Review) (arXiv e-print No. 1101.2954).

- [Lan06] Langdon, T.G., 2006. Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades. *J Mater Sci* 41, 597–609.
- [Lee91] Lee, Kim, Bylander, Kleinman, 1991. Crystal structure, formation enthalpy, and energy bands of B<sub>6</sub>O. *Phys. Rev., B Condens. Matter* 44, 3550–3554.
- [Lee09] Lee, W.J., Park, B.G., Park, I.M., Park, Y.H., Oak, J.J., Kimura, H., n.d. Thermal Fatigue Cracking and Extension Behaviors of Squeeze Infiltrated Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>/Mg Functionally Graded Materials. *Materials transactions* 50, 864–871.
- [Let11] Letsoalo, T.E., Lowther, J.E., 2011. Computational investigation of elastic properties of bulk and defective ultrahard B<sub>6</sub>O. *J. Superhard Mater.* 33, 19–28.
- [Lev09] Levine, J.B., Tolbert, S.H., Kaner, R.B., 2009. Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides. *Advanced Functional Materials* 19, 3519–3533.
- [Lya11] Lyakhov, A.O., Oganov, A.R., 2011. Evolutionary search for novel superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO<sub>2</sub> (arXiv e-print No. 1105.1729).
- [Li96] Li, D., Ching, W.Y., 1996. Electronic structure and optical properties of the B<sub>12</sub>O<sub>2</sub> crystal. *Phys. Rev. B* 54, 1451–1454.
- [Li08] Li, K.Y., Wang, X.T., Zhang, F.F., Xue, D.F., 2008. Electronegativity identification of novel superhard materials. *Phys Rev Lett*, 100, 235504.
- [Li09] Li, Q., Wang, M., Oganov, A.R., Cui, T., Ma, Y., Zou, G., 2009. Rhombohedral superhard structure of BC<sub>2</sub>N. *Journal of Applied Physics* 105, 053514–053514–4.
- [Li11a] Li, Q., Chen, W., Xia, Y., Liu, Y., Wang, Hongbo, Wang, Hui, Ma, Y., 2011. Superhard phases of B<sub>2</sub>O: An isoelectronic compound of diamond. *Diamond and Related Materials* 20, 501–504.
- [Li11b] Li, Y., Li, Q., Ma, Y., 2011. B<sub>2</sub>CO: A potential superhard material in the B-C-O system. *EPL* 95, 66006.
- [Lin04] Lin, J., Sheptyakov, D., Wang, Y., Allenspach, P., 2004. Structures and Phase Transition of Vaterite-Type Rare Earth Orthoborates: A Neutron Diffraction Study. *Chem. Mater.* 16, 2418–2424.
- [Liu89] Liu, A.Y., Cohen, M.L., 1989. Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science* 245, 841–842.
- [Liu95] Liu, X., Zhao, X., Hou, W., Su, W., 1995. A new route for the synthesis of boron suboxide B<sub>7</sub>O. *Journal of Alloys and Compounds* 223, L7–L9.
- [Liu11] Liu, H., Li, Q., Zhu, L., Ma, Y., 2011. Superhard polymorphs of diamond-like. *Solid State Communications* 151, 716–719.
- [Low05] Lowther, J.E., 2005. Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron-carbon structures. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 3221.
- [Lu09] Lu, Y.P., He, D.W., 2009. Structure and elastic properties of boron suboxide at 240 GPa. *Journal of Applied Physics* 105, 083540–083540–7.
- [Lun94] Lundström, T., Bolmgren, H., 1994. In 11th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds; Uno, R., Higashi, I., Eds.; JJAP Series: Tsukuba, Vol. 10, 1.
- [Lun96] Lundström, T., Andreev, Y.G., 1996. Superhard boron-rich borides and studies of the BCN system. *Materials Science and Engineering: A* 209, 16–22.
- [Lun97a] Lundström, T., 1997. Structure and Bulk Modulus of High-Strength Boron Compounds. *Journal of Solid State Chemistry* 133, 88–92.

- [Lun97b] Lundström, T., 2007. Solid Solution of Transition and Inner Transition Metals in Boron, in: Zuckerman, J.J., Hagen, A.P. (Eds.), *Inorganic Reactions and Methods*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 196–197.
- [Mak86] Makarov, V.S., Ugai, Y.A., 1986. Thermochemical study of boron suboxide B<sub>6</sub>O. *Journal of the Less Common Metals* 117, 277–281.
- [Mac62] Mackay, A.L., 1962. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica* 15, 916–918.
- [Mah92] Mah, T.I. and Petry, M.D., 1992. System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Revised pseudobinary diagram. *Journal of the American Ceramic Society* 75 [7] 2006-2009.
- [Mat01] Mattesini, M., Matar, S.F., 2001. Search for ultra-hard materials: theoretical characterisation of novel orthorhombic BC<sub>2</sub>N crystals. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 943–957.
- [Men69] Mendelson, M.I., 1969. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 52, 443–446.
- [McM99] McMillan, P.F., Hubert, H., Chizmeshya, A., Petuskey, W.T., Garvie, L.A., Devouard, B., 1999. Nucleation and Growth of Icosahedral Boron Suboxide Clusters at High Pressure. *Journal of Solid State Chemistry* 147, 281–290.
- [McS72] McSkimin, H.J., Andreatch, P., 1972. Elastic Moduli of Diamond as a Function of Pressure and Temperature. *Journal of Applied Physics* 43, 2944–2948.
- [Mil96] Millet, P., Hwang, T., 1996. Preparation of TiB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>. Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia. *J Mater Sci* 31, 351–355.
- [Min10] Ming, L.C., Zinin, P.V., Liu, X.R., Nakamoto, Y., Jia, R., 2010. Synthesis of dense BC<sub>x</sub> phases under high-pressure and high-temperature. *J. Phys.: Conf. Ser.* 215, 012135.
- [Mir97] Mirkarimi, P.B., McCarty, K.F., Medlin, D.L., 1997. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 21, 47–100.
- [Mit97] Mitra, I., Telle, R., 1997. Phase Formation during Anneal of Supersaturated TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> Solid Solutions. *Journal of Solid State Chemistry* 133, 25–30.
- [Moh11] Mohammadi, R., Kaner, R.B., 2011. Superhard Materials, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [Mun00] Munro, R.G., 2000. Material properties of titanium diboride. National Institute of Standards and Technology.
- [Muk08] Mukhanov, V.A., Kurakevych, O.O., Solozhenko, V.L., 2008. Thermodynamic aspects of materials' hardness: prediction of novel superhard high-pressure phases. *High Pressure Research* 28, 531–537.
- [Nel93] Nelmes, R.J., Loveday, J.S., Allan, D.R., Besson, J.M., Hamel, G., Grima, P., Hull, S., 1993. Neutron- and x-ray-diffraction measurements of the bulk modulus of boron. *Phys. Rev. B* 47, 7668–7673.
- [Nel95] Nelmes, R.J., Loveday, J.S., Wilson, R.M., Marshall, W.G., Besson, J.M., Klotz, S., Hamel, G., Aselage, T.L., Hull, S., 1995. Observation of Inverted-Molecular Compression in Boron Carbide. *Phys. Rev. Lett.* 74, 2268–2271.
- [Nie04] Nieto-Sanz, D., Loubeyre, P., Crichton, W., Mezouar, M., 2004. X-ray study of the synthesis of boron oxides at high pressure: Phase diagram and equation of state. *Phys. Rev. B* 70, 214108.
- [Nix98] Nix, W.D., Gao, H., 1998. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46, 411–425.

- [Nov91] Novikov, N.V., Dub, S.N., 1991. Fracture toughness of diamond single crystals. *J. of hard materials* 2, 3–11.
- [Nun12] Núñez Valdez, M., Umemoto, K., Wentzcovitch, R.M., 2012. Elasticity of diamond at high pressures and temperatures. *Applied Physics Letters* 101, 171902–171902–4.
- [Oga09] Oganov, A.R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Yanzhang, Ma, Yanming, Glass, C.W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O.O., Solozhenko, V.L., 2009. Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature* 457, 863–867.
- [Oga10] Oganov, A.R., Lyakhov, A.O., 2010. Towards the theory of hardness of materials. *J. Superhard Mater.* 32, 143–147.
- [Ole96] Oleinik, G.S., Ostapchuk, T.V., 1996. Effect of pores on the cleavage of twinned boron carbide crystals. *Powder Metall Met Ceram* 34, 500–504.
- [Oli92] Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1564–1583.
- [Olo97] Olofsson, M., Lundström, T., 1997. Synthesis and structure of non-stoichiometric  $B_6O$ . *Journal of Alloys and Compounds* 257, 91–95.
- [Ota09] Otani, S., Korsukova, M.M., Aizawa, T., 2009. High-temperature hardness of  $ReB_2$  single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* 477, L28–L29.
- [Pan09] Pan, Z., Sun, H., Zhang, Y., Chen, C., 2009. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite. *Phys. Rev. Lett.* 102, 055503.
- [Pet73] Petrak, D.R., Ruh, R., Shook, W.B., 1973. Elastic Properties of Boron Suboxide and the Diametrical Compression of Brittle Spheres. Air Force Materials Laboratory, National Technical Information Service 49.
- [Pol08] Polian, A., Chervin, J.C., Munsch, P., Gauthier, M., 2008.  $\alpha$ -boron at very high pressure: structural and vibrational properties. *J. Phys.: Conf. Ser.* 121, 042017.
- [Pug54] Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine Series 7* 45, 823–843.
- [Qui07] Quinn, G.D., Bradt, R.C., 2007. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. *Journal of the American Ceramic Society* 90, 673–680.
- [Qui12] Qin, J., Nishiyama, N., Ohfuji, H., Shinmei, T., Lei, L., He, D., Irifune, T., 2012. Polycrystalline  $\gamma$ -boron: As hard as polycrystalline cubic boron nitride. *Scripta Materialia* 67, 257–260.
- [Rät08] Räthel, J., Herrmann, M., Beckert, W., 2009. Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST). *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1419–1425.
- [Rei10] Reichelt, K., 2010. Herstellung und Eigenschaften von  $B_6O$ -Werkstoffen mit  $Sc_2O_3/Al_2O_3$ -Sinteradditiven. Belegarbeit, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Werkstoffwissenschaft, TU Dresden.
- [Rie00] Riedel, R. (Ed.), 2000. Handbook of Ceramic Hard Materials, Two Volumes. ed. Wiley-VCH.
- [Riz62] Rizzo, H.F., Simmons, W.C., Bielstein, H.O., 1962. The Existence and Formation of the Solid  $B_6O$ . *J. Electrochem. Soc.* 109, 1079–1082.
- [Rob02] Robertson, J., 2002. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37, 129–281.
- [Roc03] Rocherullé, J., 2003. Synthesis and characterization of yttrium aluminoborate glasses. *Journal of Materials Science Letters* 22, 1127–1129.

- [Rod12] Rodríguez, Z.V., 2012. Spark-plasma sintering of ZrB<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramics. PhD Thesis. Universidad de Extremadura.
- [Rou07] Rouxel, T., 2007. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 90, 3019–3039.
- [Ruh75] Ruh, R., Atkins, G.R., Petrak, D.R., 1975. Compressive Strength of Boron Suboxide. *Journal of the American Ceramic Society* 58, 357–357.
- [Rut90] Rutz, H.L., Day, D.E., Spencer, C.F., 1990. Properties of Yttria-Aluminoborate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 73, 1788–1790.
- [Sah08] Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., Uçar, N., 2008. Analysis of ISE in dynamic hardness measurements of  $\beta$ -Sn single crystals using a depth-sensing indentation technique. *Materials Characterization* 59, 729–736.
- [Sah05] Sahu, B.R., Kleinman, L., 2005. Osmium is not harder than diamond. *Phys. Rev. B* 72, 113106.
- [Sas01] Sasai, R., Fukatsu, H., Kojima, T., Itoh, H., 2001. High pressure consolidation of B<sub>6</sub>O-diamond mixtures. *Journal of Materials Science* 36, 5339–5343.
- [Sch91] Schwetz, K.A., Karduck, P., 1991. Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis. *Journal of the Less Common Metals* 175, 1–11.
- [Sch06] Schmalzried, C., Telle, R., 2006. Microstructure of Boride Ceramics in the Ternary System TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, in: Müller, G. (Ed.), *Ceramics – Processing, Reliability, Tribology and Wear*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 40–44.
- [Sev06] Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., Okur, H., 2006. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean J. Chem. Eng.* 23, 736–740.
- [Sha06] Shabalala, T.C., 2006. Hard and tough boron suboxide based composites, in: 11th International Ceramics Congress, CIMTEC 2006. Proceedings. pp. 1745–1750.
- [Sha07] Shabalala, T.C., 2007. The Preparation and Characterization of Boron Suboxide (B<sub>6</sub>O) Based Composites. PhD Thesis, University of the Witwatersrand.
- [Sha08] Shabalala, T.C., McLachlan, D.S., Sigalas, I., Herrmann, M., 2008. Hard and tough boron suboxide based composites. *Ceramics International* 34, 1713–1717.
- [Shi92] Shizhi, L., Yulong, S., Hongrui, P., 1992. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Plasma Chem Plasma Process* 12, 287–297.
- [Sie95] Siegel, R.W., Fougere, G.E., 1995. Mechanical properties of nanophase metals. *Nanostructured Materials* 6, 205–216.
- [Sim06] Simůnek, A., Vackár, J., 2006. Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculations. *Phys. Rev. Lett.* 96, 085501.
- [Sol92] Solozhenko, V.L., Turkevich, V.Z., 1992. Thermoanalytical study of the polymorphic transformation of cubic into graphite-like boron nitride. *Journal of Thermal Analysis* 38, 1181–1188.
- [Sol01] Solozhenko, V.L., Andrault, D., Fiquet, G., Mezouar, M., Rubie, D.C., 2001. Synthesis of superhard cubic BC<sub>2</sub>N. *Applied Physics Letters* 78, 1385–1387.
- [Sol04] Solozhenko, V., 2004. Conference summary on the first international workshop on advanced superhard materials. *High Pressure Research* 24, 317–318.
- [Sol08a] Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Oganov, A.R., 2008. On the hardness of a new boron phase, orthorhombic  $\gamma$ -B<sub>28</sub>. *J. Superhard Mater.* 30, 428–429.

- [Sol08b] Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Turkevich, V.Z., Turkevich, D.V., 2008. Phase Diagram of the B–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 5 GPa: Experimental and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. B* 112, 6683–6687.
- [Sol09a] Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Andrault, D., Le Godec, Y., Mezouar, M., 2009. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC<sub>5</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 102, 015506.
- [Sol09b] Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Bouvier, P., 2009. First and second-order Raman scattering of B<sub>6</sub>O. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1078–1081.
- [Sri91] Srikanth, V., Roy, R., Graham, E.K., Voigt, D.E., 1991. B<sub>x</sub>O: Phases Present at High Pressure and Temperature. *Journal of the American Ceramic Society* 74, 3145–3147.
- [Ste92] Steinbrech, R.W., 1992. Toughening mechanisms for ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society* 10, 131–142.
- [Sun96] Sung, C.-M., Sung, M., 1996. Carbon nitride and other speculative superhard materials. *Materials Chemistry and Physics* 43, 1–18.
- [Suv07] Suvorova, A.A., Samarin, S., 2007. Secondary electron imaging of SiC-based structures in secondary electron microscope. *Surface Science* 601, 4428–4432.
- [Tel92] Telle, R., Fendler, E., Petzow, G., 1992. The quasi-binary systems CrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub>. *J. Hard. Mat.*, 3, 211-224.
- [Tet96] Teter, D.M., Hemley, R.J., 1996. Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science* 271, 53–55.
- [Tet98] Teter, D., 1998. Computational alchemy: The search for new superhard materials. *MRS Bulletin* 23, 22–27.
- [The90] Thévenot, F., 1990. Boron carbide—A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society* 6, 205–225.
- [Tre08] Trelewicz, J.R., Schuh, C.A., 2008. The Hall–Petch breakdown at high strain rates: Optimizing nanocrystalline grain size for impact applications. *Applied Physics Letters* 93, 171916.
- [Tse10] Tse, J.S., 2010. Intrinsic hardness of crystalline solids. *J. Superhard Mater.* 32, 177–191.
- [Thi11] Thiele S., 2011. Fraunhofer IKTS, Dresden. Persönliche Kommunikation.
- [Thi12] Thiele, M., Herrmann, M., Räthel, J., Kleebe, H.-J., Mueller, M.M., Gestrich, T., Michaelis, A., 2012. Preparation and properties of B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-composites. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 1821–1835.
- [Tia12] Tian, Y., Xu, B., Zhao, Z., 2012. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33, 93–106.
- [Tsa91] Tsagareishvili, G.V., Tsagareishvili, D.S., Tushishvili, M.C., Omiadze, I.S., Naumov, V.N., Tagaev, A.B., 1991. Thermodynamic properties of boron suboxide in the temperature range 11.44–781.8 K. *AIP Conference Proceedings* 231, 384–391.
- [Vep95] Vepřek, S., Reiprich, S., 1995. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 268, 64–71.
- [Vep96] Vepřek, S., Haussmann, M., Reiprich, S., Shizhi, L., Dian, J., 1996. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials. *Surface and Coatings Technology* 86–87, Part 1, 394–401.
- [Vep99] Vepřek, S., 1999. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17, 2401–2420.

- [Vep09] Vepřek-Heijman, M.G.J., Vepřek, R.G., Argon, A.S., Parks, D.M., Vepřek, S., 2009. Non-linear finite element constitutive modeling of indentation into super- and ultrahard materials: The plastic deformation of the diamond tip and the ratio of hardness to tensile yield strength of super- and ultrahard nanocomposites. *Surface & Coatings Technology* 203, 3385–3391.
- [Vep11] Vepřek, S., Zhang, R.F., Argon, A.S., 2011. Mechanical properties and hardness of boron and boron-rich solids. *J. Superhard Mater.* 33, 409–420.
- [Wan04] Wang, Z., Zhao, Y., Tait, K., Liao, X., Schiferl, D., Zha, C., Downs, R.T., Qian, J., Zhu, Y., Shen, T., 2004. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 13699–13702.
- [Wit84] With, G.D., 1984. High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models. *J Mater Sci* 19, 457–466.
- [Woo85] Wood, C., Emin, D., Gray, P.E., 1985. Thermal conductivity behavior of boron carbides. *Phys. Rev. B* 31, 6811–6814.
- [Wu10] Wu, H.Y., Fan, X.F., Kuo, J.-L., 2010. Direct enumeration of wurtzite BC<sub>2</sub>N configurations for structural stability and hardness evaluation. *Diamond and Related Materials* 19, 100–105.
- [Xu10] Xu, L., Zhao, Z., Wang, L.-M., Xu, B., He, J., Liu, Z., Tian, Y., 2010. Prediction of a Three-Dimensional Conductive Superhard Material: Diamond-like BC<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* 114, 22688–22690.
- [Xu11] Xu, L., Zhao, Z., Wang, Q., Wang, L.-M., Xu, B., He, J., Tian, Y., 2011. Prediction of a superconductive superhard material: Diamond-like BC<sub>7</sub>. *Journal of Applied Physics* 110, 013501–013501–5.
- [Yam06] Yamanaka, S., Kubo, A., Inumaru, K., Komaguchi, K., Kini, N.S., Inoue, T., Irifune, T., 2006. Electron conductive three-dimensional polymer of cuboidal C60. *Phys. Rev. Lett.* 96, 076602.
- [Yip98] Yip, S., 1998. Nanocrystals: The strongest size. *Nature* 391, 532–533.
- [Yip04] Yip, S., 2004. Nanocrystalline metals: Mapping plasticity. *Nat Mater* 3, 11–12.
- [Yu00] Yu, S., Wang, G., Yin, S., Zhang, Y., Liu, Z., 2000. Nanostructured films of Boron suboxide by pulsed laser deposition. *Physics Letters A* 268, 442–447.
- [Zha02] Zhao, Y., He, D.W., Daemen, L.L., Shen, T.D., Schwarz, R.B., Zhu, Y., Bish, D.L., Huang, J., Zhang, J., Shen, G., Qian, J., Zerda, T.W., 2002. Superhard B–C–N materials synthesized in nanostructured bulks. *Journal of Materials Research* 17, 3139–3145.
- [Zha05] Zhang, Y., Sun, H., Chen, C., 2005. Atomistic Deformation Modes in Strong Covalent Solids. *Phys. Rev. Lett.* 94, 145505.
- [Zha06] Zhang, Y., Sun, H., Chen, C., 2006. Strain dependent bonding in solid C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: High elastic moduli but low strength. *Phys. Rev. B* 73, 064109.
- [Zha09a] Zhang, R., Argon, A., Vepřek, S., 2009. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures. *Physical Review B* 79.
- [Zha09b] Zhang, R.F., Argon, A.S., Vepřek, S., 2009. Friedel oscillations are limiting the strength of superhard nanocomposites and heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* 102, 015503.
- [Zha11a] Zhang, J.S., Bass, J.D., Taniguchi, T., Goncharov, A.F., Chang, Y.-Y., Jacobsen, S.D., 2011. Elasticity of cubic boron nitride under ambient conditions. *Journal of Applied Physics* 109, 063521–063521–5.

- 
- [Zha11b] Zhang, R.F., Lin, Z.J., Zhao, Y.S., Veprek, S., 2011. Superhard materials with low elastic moduli: Three-dimensional covalent bonding as the origin of superhardness in B<sub>6</sub>O. *Physical Review B* 83, 92101.
- [Zho09] Zhou, X.-F., Sun, J., Qian, Q.-R., Guo, X., Liu, Z., Tian, Y., Wang, H.-T., 2009. A tetragonal phase of superhard BC<sub>2</sub>N. *Journal of Applied Physics* 105, 093521–093521–4.
- [Zho11] Zhou, X.-F., Tian, Y., Wang, H.-T., 2011. Large shear strength enhancement of  $\gamma$ -boron by normal compression. *J. Superhard Mater.* 33, 401–408.
- [Zin07] Zinin, P.V., Ming, L.C., Kudryashov, I., Konishi, N., Sharma, S.K., 2007. Raman spectroscopy of the BC<sub>3</sub> phase obtained under high pressure and high temperature. *Journal of Raman Spectroscopy* 38, 1362–1367.

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene

## Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

### Zeitschriftenartikel

- Thiele, M., Herrmann, Müller, C., Gestrich, T., M., Michaelis, A., 2014. Reactive and non-reactive preparation of B<sub>6</sub>O materials by FAST/SPS. *Journal of the European Ceramic Society* 35, 47–60.
- Thiele, M., Herrmann, M., Michaelis, A., 2013. B<sub>6</sub>O materials with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additives densified by FAST/SPS and HIP. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2375–2390.
- Herrmann, M., Sigalas, I., Thiele, M., Müller, M.M., Kleebe, H.-J., Michaelis, A., 2013. Boron suboxide ultrahard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 39, 53–60.
- Thiele, M., Herrmann, M., Räthel, J., Kleebe, H.-J., Mueller, M.M., Gestrich, T., Michaelis, A., 2012. Preparation and properties of B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-composites. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 1821–1835.
- Herrmann, M., Thiele, M., Jaenicke-Roessler, K., Freemantle, C.S., Sigalas, I., 2011. Oxidation resistance of B<sub>6</sub>O-materials with different additives. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 1771–1777.
- Herrmann, M., Swarnakar, A.K., Thiele, M., Van der Biest, O., Sigalas, I., 2011. High temperature properties of B<sub>6</sub>O-materials. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2387–2392.
- Herrmann, M., Raethel, J., Sempf, K., Thiele, M., Bales, A., Sigalas, I., 2011. Field-assisted Densification of Superhard B<sub>6</sub>O Materials with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition, in: Orlovskaya, N., Lugovy, M. (Eds.), *Boron Rich Solids*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer Netherlands, 319–326.

### Konferenzbeiträge

- Thiele, M., Herrmann, M., Michaelis, M., 2014. Boron suboxide for cutting and wear applications densified by near ambient and high pressure technologies. *Material Science Engineering (MSE) 2014*, Darmstadt, 23–25 September 2014.
- Thiele, M., Herrmann, M., Müller, C., 2014. Boron suboxide: Recent progress towards establishing a new class of superhard materials. *International Conference on Sintering 2014*, Dresden, 24–28 August 2014.
- Thiele, M., Herrmann, M., 2012. B<sub>6</sub>O ceramics prepared by near-ambient and high pressure sintering technologies. *Freiberg High Pressure Symposium*, University of Technology Bergakademie Freiberg, 08–10 October 2012.
- Thiele, M., Herrmann, M., Kleebe, H.-J., 2011. Boron suboxide (B<sub>6</sub>O) with oxide additives for cutting and wear applications. *12th Conference of the European Ceramic Society*, Stockholm, Sweden, 19–23 June 2011.

## Anhang

Tabelle A1: Auflistung aller in dieser Arbeit auf Basis der ICSD (ver. 2011) den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen zugewiesener Phasen.

	Kristallsystem	Raumgruppe	PDF
<b>Oxide</b>			
B <sub>6</sub> O	Rhomboedrisch	R-3m (166)	00-050-1505
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboedrisch	R-3c (167)	00-046-1212
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kubisch	Ia-3c (206)	00-041-1105
Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Kubisch	Ia-3d (230)	00-033-0040
Al <sub>3</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Rhomboedrisch	R32c (155)	01-070-6521
(Mg <sub>0,462</sub> Al <sub>0,538</sub> )(Al <sub>1,764</sub> Mg <sub>0,084</sub> )O <sub>4</sub>	Kubisch	Fd-3m (227)	01-071-6110
TiO <sub>2</sub>	Tetragonal	I41/amd (141)	00-021-1272
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Triklin	P-1 (2)	00-050-0787
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Orthorhombisch	Bbmm (63)	01-089-4733
<b>Borate</b>			
Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub>	Orthorhombisch	Cmcm (63)	00-032-0003
Al <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Orthorhombisch	4/mmm (139)	00-029-0013
YBO <sub>3</sub>	Hexagonal	P63/m (176)	00-016-0277
(Y,Al)BO <sub>3</sub> *	Hexagonal	P63/m (176)	00-060-0010
LaAl <sub>2,03</sub> B <sub>4</sub> O <sub>10</sub> O <sub>0,54</sub>	Hexagonal	P-62m (189)	01-087-0484
TiBO <sub>3</sub>	Rhomboedrisch	R-3c (167)	00-017-0310
<b>Boride</b>			
β-B	Rhomboedrisch	R-3m (166)	00-011-0618
TiB <sub>2</sub>	Hexagonal	P6/mmm (191)	00-035-0741
AlB <sub>31</sub>	Rhomboedrisch	R-3m (166)	01-080-0621
YB <sub>12</sub>	Kubisch	Fm-3m (225)	00-013-0577
YB <sub>4</sub>	Hexagonal	P4/mbm (127)	00-007-0057
<b>Carbide und Borocarbide</b>			
C, Graphit	Hexagonal	P63/mmc (194)	00-056-0159
B <sub>4</sub> C	Rhomboedrisch	R-3m (166)	00-035-0798
WC	Hexagonal	P-6m2 (187)	00-025-1047
Al <sub>8</sub> B <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	Hexagonal	P63/mcm (193)	00-035-1216
YB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Tetragonal	P-42c (112)	00-027-0971

\* - Die genaue chemische Zusammensetzung und Struktur von »(Y,Al)BO<sub>3</sub>« ist derzeit ungeklärt. Daher stellt »(Y,Al)BO<sub>3</sub>« keine Strukturformel dar (siehe auch [Hem06]).

Tabelle A2: Darstellung ausgewählter Phasen im FESEM in Abhängigkeit vom verwendeten Detektor und der Probenpräparation. Die Bildkantenlänge ist jeweils unten rechts angegeben.

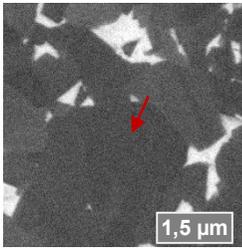
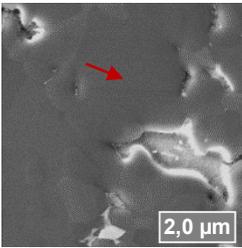
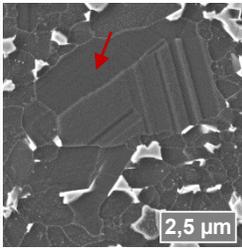
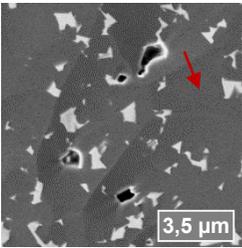
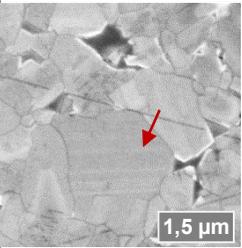
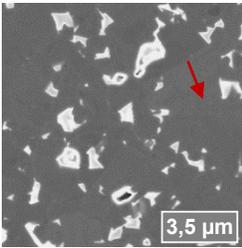
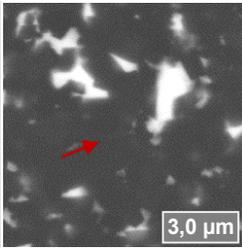
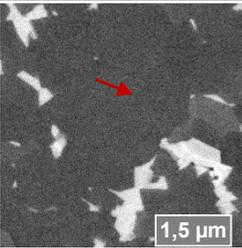
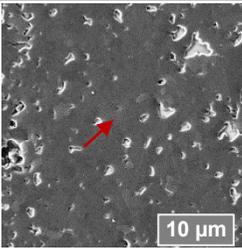
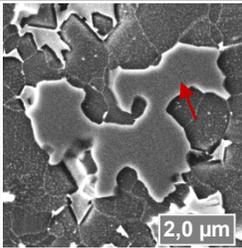
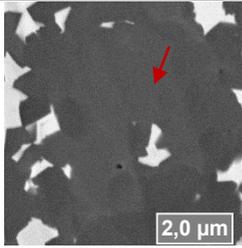
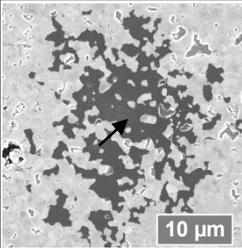
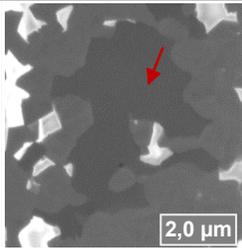
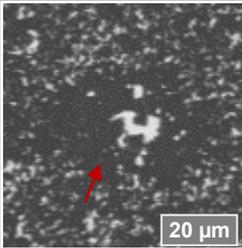
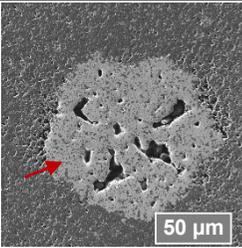
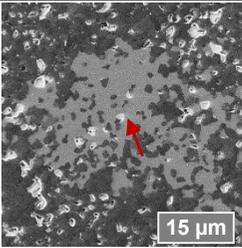
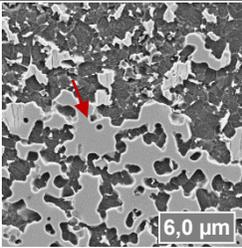
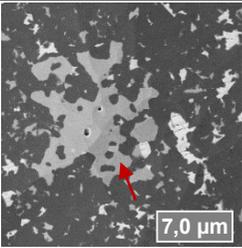
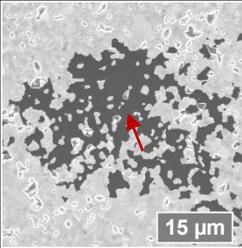
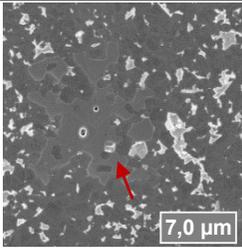
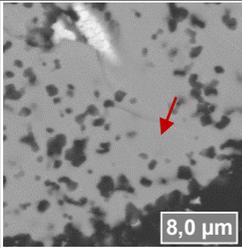
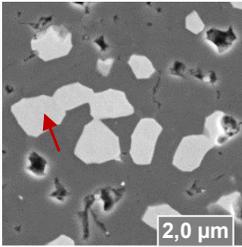
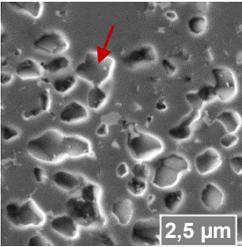
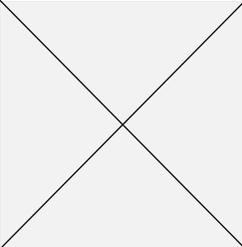
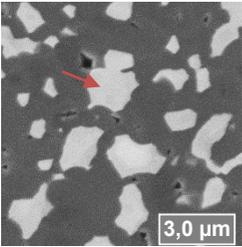
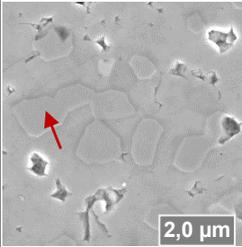
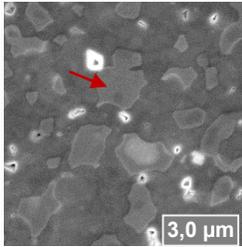
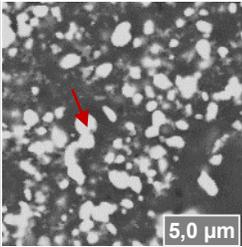
	SE (Standardpolitur)	SE (Chemische Politur)	SE (Plasmaätzung)	SE (Ionenstrahlpolitur)	Inlens-SE (Std./chem. Politur)	Inlens-SE (Ionenstrahlpolitur)	BSE (Standardpolitur)
<b>B<sub>6</sub>O</b>							
<b>Boride</b>							
(Al,Mg)- Borid (β-Bor)							
(Y,Al)- Boride							
TiB <sub>2</sub> (±W)							

Tabelle A2: Fortsetzung.

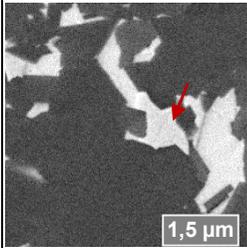
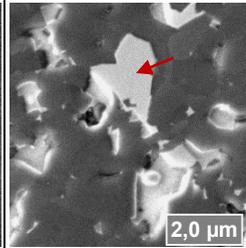
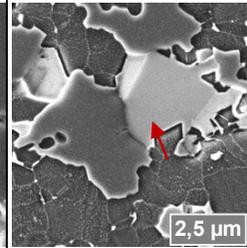
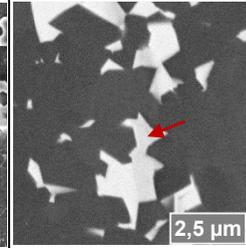
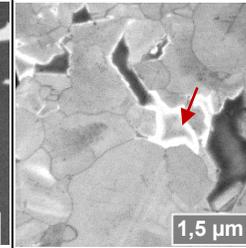
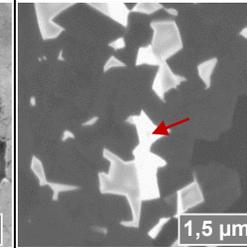
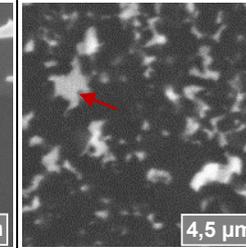
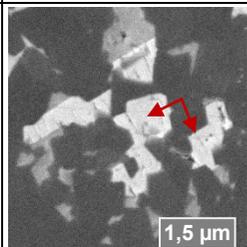
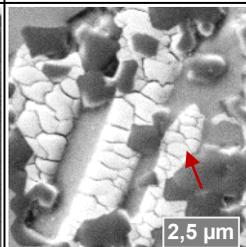
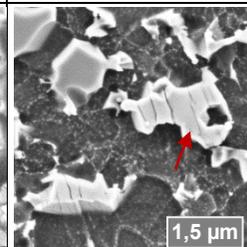
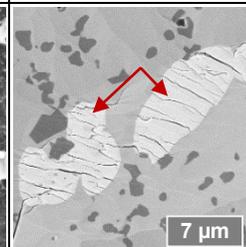
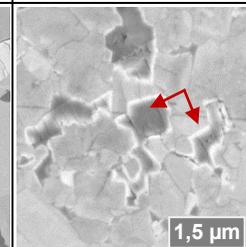
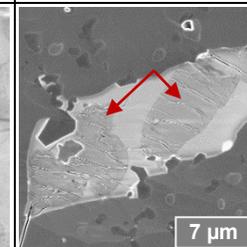
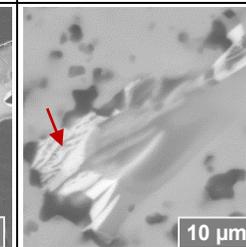
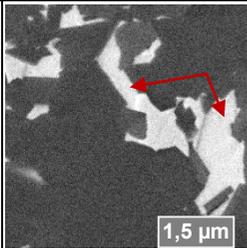
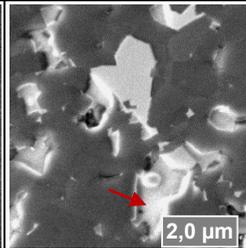
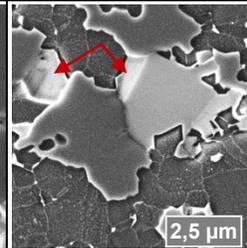
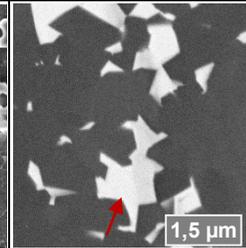
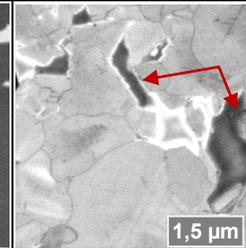
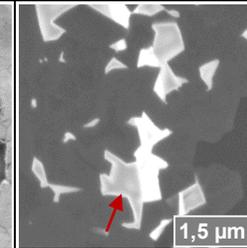
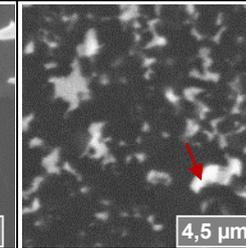
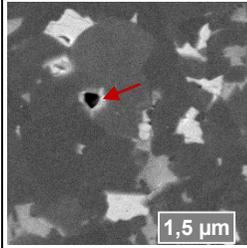
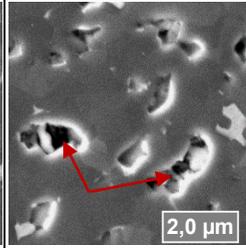
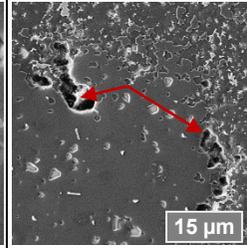
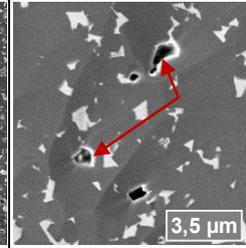
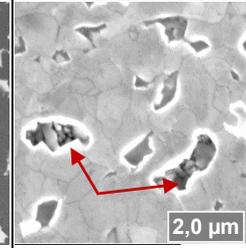
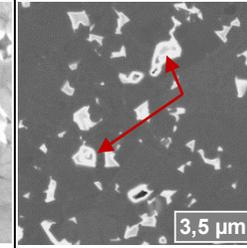
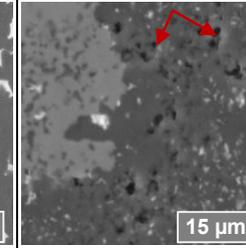
	SE (Standardpolitur)	SE (Chemische Politur)	SE (Plasmaätzung)	SE (Ionenstrahlpolitur)	Inlens-SE (Std./chem. Politur)	Inlens-SE (Ionenstrahlpolitur)	BSE (Standardpolitur)
<b>Kristalline Oxide (Auswahl)</b>							
Al-borat							
Y-borat							
<b>Amorphe Phase</b>							
							
<b>Poren</b>							
							

Tabelle A3: Zusammenfassende Übersicht der detektierten Sekundärphasen in FAST/SPS-Sinterabbruchfahrten zwischen 1300 – 2100 °C für B<sub>6</sub>O mit 6 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven und einer molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Zusammensetzung von 0,63 (AlY06063).

Sintertemperatur, °C	Detektierte Sekundärphasen (XRD- und SEM/EDX-Analyse)
1300	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YBO <sub>3</sub> , mögl. nicht-identifizierte Phase mit Beugungsreflex bei 36,9°; 44,9°; 31,4° und 19,1° 2θ, (Al <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub> ) <sup>?</sup> , (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>?</sup>
1350	Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YBO <sub>3</sub> , mögl. nicht-identifizierte Phase mit Beugungsreflex bei 23,3° 2θ, (amorphe Phase) <sup>?</sup>
1400	Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mögl. nicht-identifizierte Phase mit Beugungsreflex bei 23,3° 2θ, (amorphe Phase) <sup>?</sup>
1500	Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , YB <sub>12</sub> , amorphe Phase
1550	Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , YB <sub>12</sub> , amorphe Phase
1600	YB <sub>12</sub> , Al-reicher (Mg,Al)-Spinell, amorphe Phase
1700	YB <sub>12</sub> , Al-reicher (Mg,Al)-Spinell, amorphe Phase, mögl. nicht-identifizierte Phase mit Beugungsreflex bei 26,9° 2θ
1800	YB <sub>12</sub> , amorphe Phase
1900	AlB <sub>31</sub> , YB <sub>12</sub> , amorphe Phase
2000	AlB <sub>31</sub> , (Al,Y ± Fe,Si)-Borid (mögl. β-Bor-Struktur), amorphe Phase
2100	Amorphe Phase, B <sub>4</sub> C (im Randbereich)

()<sup>?</sup> - Bildung unsicher

Tabelle A4: Gegenüberstellung der d-Werte und relativen Intensitäten von  $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10}\text{O}_{0,54}$  (PDF 01-087-0484) mit denen des anhand von EDX-Messungen und der Gitterparameterverfeinerung als isostrukturell identifizierten Y-Al-Borats (Phase »X«).

			$\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10}\text{O}_{0,54}$ ,		Phase X <sup>a</sup>	
<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d, nm</b>	<b>Intensität, %</b>	<b>d, nm</b>	<b>Intensität, %</b>
0	0	1	0,93480	55	0,83456	m
0	1	0	0,39889	8	0,42765	3
0	0	2	0,46740	22	0,41728	m
1	0	1	0,36689	100	0,38059	82
0	1	2	0,30342	76	0,29866	100
0	0	3	0,31160	1	0,27819	2
1	0	3	0,24556	32	0,23319	1
0	0	4	0,23370	2	0,20864	m
1	1	0	0,23030	19	0,24691	31
1	1	1	0,22361	15	0,23676	3
0	2	0	0,19945	14	0,21383	m
1	1	2	0,20658	14	0,21249	m
0	2	1	0,19506	17	0,20714	23
1	0	4	0,20164	23	0,18751	18
0	2	2	0,18344	13	0,19030	12
0	0	5	0,18696	3	0,16691	m
1	1	3	0,18521	27	0,18466	32
1	0	5	0,16929	4	0,15549	3
2	0	3	0,16798	1	0,16953	m
2	1	0	0,15077	2	0,16164	m
1	1	4	0,16404	6	0,15936	m
0	0	6	0,15580	4	0,13909	3
2	0	4	0,15171	6	0,14933	4
2	1	1	0,14884	10	0,15869	13
2	1	2	0,14349	12	0,15072	9
1	0	6	0,14515	13	0,13227	m
1	1	5	0,14515	m	0,13828	m
0	3	0	0,13296	6	0,14255	9
0	3	1	0,13164	1	0,14052	1
2	1	3	0,13572	6	0,13976	2
2	0	5	0,13640	2	0,13157	1
0	0	7	0,13354	0	0,11922	m
0	3	2	0,12789	3	0,13490	m
1	1	6	0,12904	1	0,12119	3
2	1	4	0,12669	10	0,12778	7
1	0	7	0,12669	m	0,11484	2
0	3	3	0,12230	1	0,12686	4
2	2	0	0,11515	3	0,12345	2
2	2	1	0,11429	2	0,12212	m
3	1	0	0,11063	1	0,11861	m
2	2	2	0,11181	1	0,11838	m
0	3	4	0,11557	3	0,11770	1
1	1	7	0,11557	m	0,10736	m

Tabelle A4: Fortsetzung, d-Werte und relative Intensitäten.

			LaAl <sub>2.03</sub> B <sub>4</sub> O <sub>10</sub> O <sub>0.54</sub> ,		Phase X <sup>a</sup>	
<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d, nm</b>	<b>Intensität, %</b>	<b>d, nm</b>	<b>Intensität, %</b>
3	1	1	0,10987	4	0,11743	2
0	2	6	0,12278	6	0,11660	1
2	1	5	0,11736	2	0,11612	4
0	0	8	0,16850	1	0,10432	m
3	1	2	0,10766	4	0,11409	6
2	2	3	0,10801	3	0,11284	3
1	0	8	0,11214	1	0,10135	2
2	0	7	0,11097	2	0,10413	1
2	1	6	0,10834	4	0,10543	m
3	0	5	0,10834	m	0,10840	m
0	4	0	0,09972	3	0,10691	m
2	2	4	0,10329	1	0,10625	m
0	4	1	0,09916	2	0,10605	m
1	1	8	0,10426	4	0,09610	1
3	1	3	0,10426	m	0,10911	m
0	4	2	0,09753	1	0,10357	2
3	0	6	0,10114	2	0,09955	2
3	1	4	0,09999	5	0,10311	4
2	1	7	0,09999	m	0,09595	2
0	4	3	0,09498	2	0,09980	m
2	2	5	0,09805	2	0,09925	1
3	1	5	0,09521	2	0,09668	1
4	0	4	0,09172	1	0,09515	2
3	2	0	0,09151	1	0,09811	m
3	2	1	0,09108	2	0,09744	1
3	2	2	0,08981	3	0,09551	2
2	0	8	0,10082	1	0,09376	m

Tabelle A5: Zusammenfassende Übersicht der ermittelten B<sub>6</sub>O-Gitterparameter und c/a-Verhältnis des B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukts und additivfrei sowie mittels 3 (AIY03064) bzw. 4 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven (AIY04064) mittels FAST/SPS, HIP und KVP verdichteten B<sub>6</sub>O-Werkstoffen.

	B <sub>6</sub> O-Gitterparameter			V, nm <sup>3</sup>
	a, nm	c, nm	c/a	
<b>B<sub>6</sub>O-Syntheseprodukt</b>				
B <sub>6</sub> O-H	0,5354(1)	1,2339(2)	2,3046(4)	0,3063(5)
B <sub>6</sub> O-F*	0,5355(1)	1,2341(2)	2,3046(3)	0,3065(5)
<b>FAST/SPS</b>				
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-F*)	0,5399(2)	1,2322(5)	2,2821(8)	0,3111(1)
AIY03064	0,5379(1)	1,2328(2)	2,2919(2)	0,3089(3)
AIY04063	0,5379(1)	1,2330(3)	2,2922(4)	0,3090(6)
<b>HIP</b>				
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-H*)	0,5375(1)	1,2331(3)	2,2941(5)	0,3086(6)
AIY04063	0,5370(1)	1,2334(1)	2,2967(5)	0,3081(6)
<b>KVP</b>				
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-H*)	0,5358(1)	1,2333(2)	2,3018(4)	0,3066(5)
AIY03064	0,5361(1)	1,2329(2)	2,2998(4)	0,3069(5)

Tabelle A6: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse der Gesamtkohlenstoffanalyse des B<sub>6</sub>O-Ausgangsmaterials sowie mittels FAST/SPS und HIP verdichteten Werkstoffen mit und ohne oxidische Sinteradditive.

B <sub>6</sub> O Zusammensetzung	Sinterbedingungen	Kohlenstoffgehalt, Ma.-%
<b>B<sub>6</sub>O-Synthesematerial</b> (B <sub>6</sub> O-H)	-	0,24 ± 0,01
<b>FAST/SPS</b>		
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-F*)	1900 °C/d60	1,05 ± 0,01
B <sub>6</sub> O mit 4 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AIY04063)	1850 °C/d60	0,28 ± 0,01
<b>HIP</b>		
Additivfrei (B <sub>6</sub> O-H*)	1800 °C	0,32 ± 0,01
B <sub>6</sub> O mit 4 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AIY04063)	1800 °C	0,26 ± 0,01

Tabelle A7: Zusammenfassende Übersicht zur Dichte und den ermittelten mechanischen Eigenschaften aller im Rahmen dieser Arbeit diskutierten B<sub>6</sub>O- und Referenzmaterialien.

Sinterbedingungen		Dichte und Porosität				Vickershärte, GPa		Bruchzähigkeit, $MPa\sqrt{m}$		Festigkeit, GPa	E-Modul, GPa
		absolut, $g/cm^3$	%tD	o. P., Vol.-%	Restporosität, Vol.-%	HV <sub>0,4</sub>	HV <sub>5</sub>	IF (Anstis)	SEVNB		
<b>Additivfrei</b>											
B <sub>6</sub> O-F*	SPS/FAST, 1900 °C/d60	2,52	98,8	0,6	≤ 1,5	35 – 37	26 – 28 (RT)	spröde	2,0 ± 0,4	415 ± 44	378 ± 25
						-	22,4 ± 0,8 (600 °C)	-	-	-	-
						-	21,1 ± 0,6 (800 °C)	-	-	-	-
						-	20,7 ± 0,4 (1000 °C)	-	-	-	-
B <sub>6</sub> O-H*	HIP, 1800 °C	2,31	90,6	1,2	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>6</sub> O-H*	KVP, 1680 °C	-	-	-	≤ 1	39,2 ± 0,6	-	-	-	-	-
<b>B<sub>6</sub>O mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven</b>											
AIY06100	SPS/FAST, 1900 °C/d60	2,57	97,6	0,3	~0	30,6 ± 1,0	21,9 ± 1,0	2,4	2,8 ± 0,1	338 ± 12	149 ± 2
AIY02081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,55	98,7	0,7	~0	33,7 ± 0,5	23,9 ± 1,2	2,1	3,1 ± 0,4	409 ± 15	492 ± 46
AIY04081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,57	98,1	0,5	~0	28,6 ± 0,4	20,8 ± 0,4	2,4	2,8 ± 0,5	380*	428*
AIY06081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,59	97,6	0,6	~0	32,7 ± 0,3	22,0 ± 0,4	2,1	3,0 ± 0,5	323 ± 106	403 ± 7
AIY08081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,62	97,3	0,8	~0	31,1 ± 0,3	21,2 ± 0,9	2,3	3,6 ± 0,2	237 ± 61	463 ± 88
AIY15082	SPS/FAST, 1725 °C/d60	2,68	95,4	1,2	~0	27,7 ± 0,7	18,2 ± 1,5	2,5	3,4 ± 0,3	294 ± 25	302 ± 16
AIY02068	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,58	99,8	0,5	~0	36,0 ± 0,5	23,5 ± 1,3	2,2	3,1 ± 0,5	428 ± 43	428 ± 28
AIY02060	HIP, 1800 °C	2,59	100	0	0	36,2 ± 2,8	23,1 ± 1,1	2,2	3,2 ± 0,3	-	-
AIY03064	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,55	97,8	1,7	~0	30,4 ± 0,4	24,7 ± 1,1	2,5	2,6 ± 0,5	538 ± 51	377 ± 13
	KVP, 1680 °C	-	-	-	0	34,6 ± 0,6	-	-	-	-	-
AIY04063	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,56	97,3	1,0	~0	31,7 ± 0,8	24 – 26 (RT)	2,9	3,0 ± 0,3	377 ± 54	382 ± 43
						-	21,5 ± 0,5 (600 °C)	-	-	-	-
						-	19,7 ± 0,4 (800 °C)	-	-	-	-
						-	18,3 ± 0,2 (1000 °C)	-	-	-	-
	HIP, 1800 °C	2,61	99,2	0	0	31,1 ± 1,0	21,9 ± 0,7	2,3	2,9 ± 0,3	486 ± 92	533 ± 20

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse (»~« nicht quantifizierbare Restporosität im Boridkontakt). \* - Einzelmessung

Tabelle A7: Fortsetzung, Übersicht mechanische Eigenschaften.

Sinterbedingungen		Dichte und Porosität				Vickershärte, <i>GPa</i>		Bruchzähigkeit, <i>MPa√m</i>		Festigkeit, <i>GPa</i>	E-Modul, <i>GPa</i>
		absolut, <i>g/cm<sup>3</sup></i>	%tD	o. P., <i>Vol.-%</i>	Restporosität, <i>Vol.-%</i>	HV <sub>0,4</sub>	HV <sub>5</sub>	IF (Anstis)	SEVNB		
<b>B<sub>6</sub>O mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven</b>											
AIY06063	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,63	98,5	0,6	~0	31,7 ± 0,6	21,8 ± 0,6	2,3	2,8 ± 0,4	350 ± 16	373 ± 6
	HIP, 1800 °C	2,65	99,3	0	0	30,9 ± 0,8	22,3 ± 0,3	2,3	-	-	-
	KVP, 1680 °C	-	-	-	0	35,1 ± 0,7	-	-	-	-	-
AIY08063	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,65	97,7	0,6	~0	30,9 ± 0,3	21,1 ± 1,2	2,6	2,7 ± 0,2	367 ± 33	362 ± 15
AIY15063	SPS/FAST, 1725 °C/d60	2,76	97,0	0,8	~0	25,4 ± 0,7	19,1 ± 0,5	3,3	-	-	-
AIY04057	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,62	99,5	0,4	~0	34,0 ± 0,5	22,8 ± 0,5	2,2	3,0*	420 ± 45	380 ± 46
AIY06055	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,64	98,9	0,6	~0	30,8 ± 0,5	21,9 ± 0,5	2,3	3,3 ± 0,5	367 ± 52	423 ± 21
AIY08054	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,66	97,9	0,6	~0	31,6 ± 0,7	21,9 ± 0,3	2,2	2,9 ± 0,1	377 ± 41	383 ± 61
AIY15055	SPS/FAST, 1725 °C/d60	2,78	97,2	0,8	~0	25,7 ± 0,6	19,6 ± 0,8	3,2	-	-	-
AIY06029	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,67	99,3	0,7	~0	34,7 ± 0,4	23,9 ± 1,0	2,4	3,2 ± 0,3	275 ± 6	446 ± 17
AIY08029	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,70	98,8	0,8	~0	31,8 ± 0,4	22,5 ± 0,6	2,2	2,8 ± 0,3	291 ± 3	423 ± 11
AIY15029	SPS/FAST, 1725 °C/d60	2,83	97,7	0,9	~0	26,5 ± 0,5	18,4 ± 0,5	2,6	-	-	-
AIY06005	SPS/FAST, 1900 °C/d30	2,70	99,9	0,4	≤ 1	30,1 ± 1,1	23,2 ± 0,3	2,3	-	-	-
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, nicht-reaktive Herstellungsroutine</b>											
BT20	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,98	96,9	0,4	3 – 4	31,3 ± 0,5	19 – 22 (RT)	2,9	4,0 ± 0,5	-	-
						-	14,0 ± 0,4 (800 °C)	-	-	-	-
						-	12,8 ± 0,2 (1000 °C)	-	-	-	-
BT36	SPS/FAST, 1850 °C/d30	3,21	94,7	0,5	3 – 4	27,5 ± 1,4	18,0 ± 1,0	4,7	-	-	-
BT57	SPS/FAST, 1850 °C/d30	3,61	95,8	0,1	3 – 4	26,6 ± 1,4	15,3 ± 0,5	5,0	-	-	-
BT20a	SPS/FAST, 1900 °C/d30	2,90	97,4	0,5	0	30,4 ± 0,9	22,7 ± 1,0	2,9	-	-	-
BT06a	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,70	98,9	0,7	0	29,0 ± 0,9	23 – 24 (RT)	2,8	3,1 ± 0,4	-	-
						-	19,6 ± 0,3 (800 °C)	-	-	-	-
						-	18,7 ± 0,2 (1000 °C)	-	-	-	-

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse (»~« nicht quantifizierbare Restporosität im Boridkontakt).

Tabelle A7: Fortsetzung, Übersicht mechanische Eigenschaften.

Sinterbedingungen		Dichte und Porosität				Vickershärte, <i>GPa</i>		Bruchzähigkeit, <i>MPa√m</i>		Festigkeit, <i>GPa</i>	E-Modul, <i>GPa</i>
		absolut, <i>g/cm<sup>3</sup></i>	%tD	o. P., <i>Vol.-%</i>	Restporosität, <i>Vol.-%</i>	HV <sub>0,4</sub>	HV <sub>5</sub>	IF (Anstis)	SEVNB		
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, reaktive Herstellungsroutine</b>											
r-BT20	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,89	97,0	0,1	≤ 2	28,8 ± 0,5	20 – 23 (RT)	3,0	-	-	-
						-	16,1 ± 0,3 (800 °C)	-	-	-	-
						-	15,1 ± 0,6 (1000 °C)	-	-	-	-
r-BT20e	SPS/FAST, 1900 °C/d50	2,99	103,8	0,1	≤ 1	32,1 ± 0,9	27,9 ± 2,5	2,6	3,6 ± 0,2	-	-
r-BT20a	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,91	97,7	0,8	0	35,5 ± 0,8	23,1 ± 0,5	3,0	-	-	-
r-BT11a	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,75	97,5	0,4	0	35,6 ± 0,7	21,6 ± 0,5	2,8	-	-	-
r-BT20ae	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,84	98,3	0,5	0	32,6 ± 0,9	24,1 ± 0,7	2,9	-	-	-
<b>Referenzmaterialien</b>											
c-BN	DBC50, Element 6	-	-	-	-	-	33,2 ± 0,4 (RT)	-	-	-	-
						-	24,0 ± 0,4 (400 °C)	-	-	-	-
						-	19,3 ± 0,2 (600 °C)	-	-	-	-
						-	17,3 ± 0,5 (800 °C)	-	-	-	-
						-	15,5 ± 0,4 (1000 °C)	-	-	-	-
B <sub>4</sub> C	ESK Tetrabor	2,51	-	0,1	-	27 – 30	21,9 ± 1,1 (RT)	-	3,2 ± 0,2	484 ± 11	-
						-	21,2 ± 0,7 (600 °C)	-	-	-	-
						-	20,0 ± 0,5 (800 °C)	-	-	-	-
						-	20,0 ± 0,7 (1000 °C)	-	-	-	-
1153 (AIY03061)	IKTS Dresden, FAST/SPS, 1850 °C/d70	2,57	98,8	0,5	~0	-	25,6 ± 0,2	-	-	-	-

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse (»~« nicht quantifizierbare Restporosität im Boridkontakt).

Tabelle A8: Zusammenfassende Übersicht zur Dichte und den ermittelten thermischen Eigenschaften aller im Rahmen dieser Arbeit diskutierten B<sub>6</sub>O- und Referenzmaterialien.

Sinterbedingungen		Dichte und Porosität				Wärmeleitfähigkeit, <i>W/mK</i>				Therm. Ausdehnungskoeff., $\times 10^{-6}/K$	
		absolut, <i>g/cm<sup>3</sup></i>	%tD	o. P., <i>Vol.-%</i>	Restporosität, <i>Vol.-%</i>	RT <sup>m</sup>	RT <sup>b</sup>	800 °C <sup>b</sup>	1000 °C <sup>b</sup>	800 °C	1000 °C
<b>Additivfrei</b>											
B <sub>6</sub> O-F*	SPS/FAST, 1900 °C/d60	2,52	98,8	0,6	≤ 1,5	18,1 ± 0,9	21	16	14	5,47	5,76
<b>B<sub>6</sub>O mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiven</b>											
AIY02081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,55	98,7	0,7	~0	16,0 ± 0,8	17	16	14	5,57	5,85
AIY06081	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,59	97,6	0,6	~0	-	14	12	11	5,71	6,02
AIY06063	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,63	98,5	0,6	~0	-	13	12	11	5,75	6,04
AIY06029	SPS/FAST, 1850 °C/d60	2,67	99,3	0,7	~0	-	17	15	14	5,55	5,79
AIY02060	HIP, 1800 °C	2,59	100	0	0	-	12	11	10	5,63	5,92
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, nicht-reaktive Herstellungsroutine</b>											
BT20	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,98	96,9	0,4	3 – 4	15,6 ± 0,9	15	15	14	6,03	6,32
BT36	SPS/FAST, 1850 °C/d30	3,21	94,7	0,5	3 – 4	-	19	18	17	6,36	6,54
<b>B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-Komposite, reaktive Herstellungsroutine</b>											
r-BT20	SPS/FAST, 1850 °C/d30	2,89	97,0	0,1	≤ 2	-	17	15	14	6,24	6,54
<b>Referenzmaterialien</b>											
B <sub>4</sub> C	ESK Tetrabor	2,51	-	0,1	-	-	32	16	14	5,15	5,39

%tD - relative Dichte auf Basis der Ausgangszusammensetzungen; o. P. - offene Porosität. Restporosität ermittelt aus Gefügeanalyse (»~« nicht quantifizierbare Restporosität im Boridkontakt), RT - Raumtemperatur, <sup>m</sup> - direkte Messung, <sup>b</sup> - berechnet nach  $\lambda(T) = a(T)c_p(T)\rho(T)$ .