

Dipl.-Chem. Marion Gemeinert

**Über LTCC-Werkstoffe aus
dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Über LTCC-Werkstoffe
aus dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$**

2009

Herausgeber:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2009 by
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812354-6-3

**Über LTCC-Werkstoffe
aus dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$**

Von der Fakultät für **Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik**
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplomchemikerin Marion Gemeinert

geboren am 7. Mai 1952 in Berlin

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris, Freiberg
Dr. rer. nat. Wolfgang A. Schiller, Berlin
Doz. Dr.-Ing. habil. Joachim Ulbricht, Freiberg

Tag der Verleihung: 23. Februar 2009

Kurzfassung

Glaskeramische Komposite, deren Herstellung von Glas- und kristallinen Pulvern ausgeht, bieten vielfältige Möglichkeiten, Werkstoffeigenschaften, wie z.B. Sinterverhalten, thermische Dehnung, mechanische Eigenschaften, chemische Beständigkeit, dielektrische Eigenschaften und Oberflächenqualität für spezielle Anwendungszwecke gezielt einzustellen.

Glaskeramische Kompositpulver können zu Folien verarbeitet werden, aus denen mittels der LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)- Technologie keramische Multilayer hergestellt werden, die insbesondere für das Electronic Packaging von Mikrosystemen eingesetzt werden.

Problematisch ist die beim freien Sintern der LTCC-Multilayer auftretende laterale Schwindung, die von relativ hohen Schwindungstoleranzen begleitet ist. Zur Vermeidung der lateralen Schwindung werden Zero Shrinkage-Techniken eingesetzt. Eine neue Möglichkeit Zero Shrinkage beim Sintern von LTCC-Multilayern zu erreichen, besteht in der Anwendung eines self-constrained Laminates. Hierbei wird ein Multilayer eingesetzt, der aus zwei unterschiedlichen Folienarten für innere und äußere Lagen mit deutlich verschiedenen Sintertemperaturen ($\Delta T > 50 \text{ K}$) aufgebaut wird.

Die Entwicklung von LTCC -Werkstoffen, die als innere Lagen eines self-constrained Laminates zur Verringerung der lateralen Sinterschwindung auf nahezu Null eingesetzt werden können, war Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es wurden hierfür LTCC - Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ untersucht, die bei Temperaturen unterhalb $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dicht gesintert werden können. Ausgehend von der Entwicklung geeigneter Gläser auf der Basis von Calciumlanthanborat- sowie Calciumlanthanalumoboratgläsern wurden glaskeramische Komposite unter Zusatz von Korundpulver hergestellt.

Die Komposite kristallisieren während des Brennprozesses nahezu vollständig. Aus der Glasphase kristallisiert Lanthanborat aus und aufgrund der festkörperchemischen Reaktion der calciumboratreichen Restglasphase mit dem Korund bilden sich vor allem Calciumalumoborat bzw. Calciumalumoboratoxid. Die Anteile an neuen Phasen bestimmen die thermischen und dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe. Die wichtigsten der sich bildenden kristallinen Phasen der Komposite, Lanthanborat und Calciumalumoboratoxid wurden separat hergestellt und charakterisiert.

Das Sinter- und Kristallisationsverhalten sowie die thermischen und dielektrischen Eigenschaften der glaskeramischen Komposite wurden in Abhängigkeit von den entwickelten Gläsern, dem Volumenverhältnis von Glas- und kristalliner Komponente im Kompositpulver und der Brenntemperatur untersucht.

Die entwickelten LTCC-Werkstoffe wurden bzgl. ihrer thermischen Eigenschaften an einen zuvor ausgewählten LTCC-Werkstoff für die äußeren Lagen eines self-constrained Laminates angepasst.

Erzielt wurden die Eigenschaftswerte: TEC: ca. $5 \times 10^{-6}/\text{K}$, ϵ_r : ca. 7 und $\tan \delta: \leq 1 \times 10^{-3}$.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit wurde der entwickelte LTCC-Werkstoff als innere Lagen in einem LTCC-Multilayer verarbeitet. Dadurch konnte die laterale Schwindung des Multilayers beim Sintern auf $< 0,4 \%$ verringert werden.

Abstract

Glass ceramic composites made of glassy and crystalline powders offer numerous possibilities for modifying material's properties e.g. sintering behaviour, thermal expansion coefficient, mechanical behaviour, chemical durability, dielectric properties and surface quality for special use.

Glass ceramic composite powders can be used for the production of ceramic green tapes which are processed by LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)- technology to form ceramic multilayers for electronic packaging in microsystems.

During free sintering of LTCC-multilayers a lateral shrinkage occurs which is connected with a comparatively high shrinkage tolerance. Different sintering technologies are used to avoid the lateral shrinkage. A new possibility to achieve a zero lateral shrinkage is given by use of a self-constrained laminate. Therefore a multilayer is produced of two different materials for inner and outer layers, showing different sintering temperatures ($\Delta T > 50$ K).

Object of this dissertation was the development of LTCC-materials, which can be used for inner layers of a self-constrained laminate to reduce the lateral shrinkage nearly to zero. Therefore LTCC-materials in the field of $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, which can be sintered below 800°C , were investigated.

Starting from the development of adapted glasses based on calciumlanthanumborate- and calcium-lanthanialumoborate glasses glass ceramic composites were produced by the addition of corundum powder.

The composites crystallize during the sintering process almost completely. Lanthanumborate crystallizes from the glassy phase and calciumalumoborate and calciumalumoboratoxide respectively is formed by a chemical solid state reaction of the residual glassy phase, which is enriched by calciumborate, and the corundum. The proportional relation of the new crystalline phases determines the thermal and dielectric properties of the material. The most important formed new crystalline phases lanthanumborate and calciumalumoboratoxide were prepared and characterized separately.

The sintering and crystallisation behaviour as well as the thermal and dielectric properties of the glass ceramic composites were investigated in dependence of the developed glasses, the volume relation of glassy and crystalline components of the composite powder and the sintering temperature.

The developed LTCC-materials were adapted to a chosen material for the outer layers of a self-constrained laminate referring to their thermal properties (thermal expansion coefficient: $\text{ca } 5 \times 10^{-6}/\text{K}$, permittivity: $\text{ca } 7$, dielectric loss factor: $\leq 1 \times 10^{-3}$).

To control the suitability of the developed material it was used for the inner layers of a LTCC-multilayer. The lateral shrinkage of the multilayer during sintering was reduced to $< 0,4\%$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1.	LTCC-Multilayer-Technologie.....	1
1.2.	Schwindung beim Sintern von LTCC-Multilayern.....	3
2	Zielsetzung	5
3	LTCC- Werkstoffe	7
4	Zero Shrinkage – LTCC	11
5	Konzept für ein self-constrained LTCC-Laminat aus glaskeramischen Kompositen	14
5.1.	Komposite für äußere LTCC-Lagen.....	14
5.2.	Komposite für innere LTCC-Lagen.....	16
6	Glaskeramische Komposite aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für innere Lagen von self-constrained LTCC-Laminaten	19
6.1.	Gläser als Komponente für LTCC-Werkstoffe.....	20
6.1.1.	Thermisches Dehnungsverhalten der Gläser.....	21
6.1.2.	Dielektrische Eigenschaften der Gläser.....	22
6.1.3.	Gläser im Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	24
6.1.3.1.	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläser (CABAL-Gläser).....	24
6.1.3.2.	Lanthanborat-Gläser.....	26
6.2.	Synthese und Eigenschaften von ausgewählten Gläsern aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für die Komposite.....	28
6.2.1.	Synthesekonzept.....	28
6.2.2.	Glasherstellung und Untersuchungsmethoden.....	30
6.2.3.	Zusammensetzung und Eigenschaften der Gläser.....	31
6.2.3.1.	Thermoanalytische Befunde.....	33
6.2.3.2.	XRD- und REM/EDX -Befunde.....	35
6.2.3.3.	Phasenentwicklung beim Sintern von Glaspulvern.....	46
6.2.3.4.	Viskositäts-Temperatur-Verhalten.....	48
6.2.3.5.	Zusammenfassung: Eigenschaften der Gläser.....	50

6.3.	Kristalline Phasen der Komposite.....	52
6.3.1.	Korund.....	52
6.3.2.	Lanthanborat.....	53
6.3.3.	Calciumalumborat und Calciumalumboratoxid.....	55
6.4.	Glaskeramische Komposite aus Gläsern des Systems $\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ und Korund.....	65
6.4.1.	Untersuchungsprogramm.....	65
6.4.2.	Experimentelles.....	65
6.4.3.	Einfluss des Glasanteils auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite.....	67
6.4.4.	Einfluss der Glaszusammensetzung auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite.....	79
6.4.4.1.	Einfluss von Glasadditiven.....	79
6.4.4.2.	Einfluss von Al_2O_3 -Zusätzen.....	87
7	Diskussion der Ergebnisse	96
7.1.	Zum Viskositäts-Sinter- und Kristallisationsverhalten der Gläser als Komponente der LTCC-Werkstoffe.....	96
7.2.	Zum Reaktions- und Kristallisationsverhaltens beim Sintern der Glas/Korund-Komposite.....	97
8	Eigenschaften der Komposite, Anwendungsmöglichkeiten und Ausblick	103
9	Zusammenfassung	106
	Literaturverzeichnis	109

Anhang

Symbole und Abkürzungen

Zusammenstellung der zitierten Powder Diffraction Files

Verwendete Rohstoffe für Glasschmelzen und glaskeramische Komposite

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Danksagung

1. Einleitung

1.1. LTCC-Multilayer-Technologie

Glaskeramische Komposite, deren Herstellung von Glas- und kristallinen Pulvern ausgeht, bieten vielfältige Möglichkeiten, Werkstoffeigenschaften, wie z.B. Sinterverhalten, thermische Dehnung, mechanische Eigenschaften, chemische Beständigkeit, dielektrische Eigenschaften und Oberflächenqualität für spezielle Anwendungszwecke gezielt einzustellen.

Entsprechend der Zielsetzung für die gewünschten Eigenschaften müssen geeignete Glaspulver und kristalline Pulver für die Kompositherstellung ausgewählt werden.

Glaskeramische Kompositpulver können zu Folien verarbeitet werden [1], [2], [3] aus denen mittels der **LTCC** (Low Temperature Co-fired Ceramics)- Technologie [4], [5], [6], [7], [8] keramische Multilayer für die unterschiedlichsten Anwendungen hergestellt werden. Die LTCC-Technologie zeichnet sich dadurch aus, dass keramische Grünfolien und Metallpasten, die im Siebdruckverfahren zur Realisierung von elektrischen Schaltungen auf die Grünfolien aufgebracht werden, in einem Brand gesintert werden. Für das Co-firing von Keramik und Metall muss beachtet werden, dass die Sintertemperatur der Werkstoffe unterhalb der Schmelztemperatur des eingesetzten Metalls liegen muss. Diese Forderung wird durch den Einsatz geeigneter Gläser, welche die Sintertemperatur des keramischen Werkstoffs im Wesentlichen bestimmen, erfüllt.

Die LTCC-Technologie ist seit den 90er Jahren als industriell angewandte Technologie insbesondere für das Electronic Packaging von Mikrosystemen etabliert [9], [10], [11]. Ein hermetisch dichtes Packaging von hochintegrierten mikroelektronischen Hybridschaltkreisen (Modulen) mit einer schnellen Signalverarbeitung in Kombination mit weiteren Mikrokomponenten wie z.B. Sensorelementen kann auf diese Weise realisiert werden. Der Ablauf eines LTCC-Prozesses ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

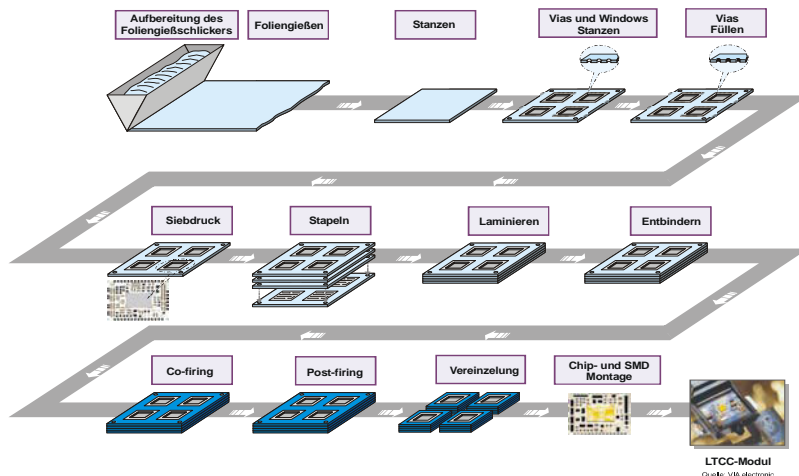


Abb. 1: Schematischer Ablauf eines LTCC-Prozesses zum Aufbau eines Moduls

Ausgehend von einem keramischen Pulver wird unter Zusatz von Additiven (Lösungsmittel, Binder, Weichmacher, Dispergator) ein Schlicker hergestellt, der zu einer Folie vergossen wird. Nach dem Trocknen der Folie werden Teile ausgestanzt und diese mit Durchkontaktierungslochern für die späteren Vias zur Verbindung der Leiterbahnen mehrerer Folien in einem Multilayer versehen. Die Vias werden mit Metallpaste gefüllt (Schablonendruck), und mittels Siebdruck werden Leiterbahn- und Widerstands-Pasten auf die Grünfolie aufgebracht. Anschließend werden die Folienteile gestapelt und laminiert (uniaxial oder isostatisch mittels Thermokompression oder durch Kleben [12]). Es erfolgt dann das Ausbrennen der organischen Bestandteile und anschließend das Co-firing des keramischen Grünkörpers und der Pasten. Die Sinterung der klassischen LTCC-Werkstoffe im Co-firing mit Silber- oder Goldpasten wird im Allgemeinen bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C durchgeführt. Für neuere LTCC-Funktionswerkstoffe („Advanced LTCC“) kann der Bereich des Co-firings zwischen 700 bis 1100 °C eingestellt werden. Für das Sintern bei höheren Temperaturen bis 1100 °C werden dann z.B. Ag/Pd30-Pasten verwendet. Die Herabsenkung der Sintertemperatur gelingt durch Anwendung sehr niedrig erweichender Gläser in den Kompositwerkstoffen. [8]

Die im Nutzen gefertigten Teile können je nach Bedarf vor oder nach dem Brand vereinzelt werden. Es schließen sich dann ggf. Nachbearbeitungsprozesse und die Postfiring-Schritte wie z.B. Dünnschicht(DF)-Technik oder Surface Mounting Technology (SMT) zum Aufbau von Baugruppen bzw. Modulen an.

Siebdruckfähige Pasten für Leiterbahnen und Vias müssen insbesondere hinsichtlich des Schwindungsverhaltens an den jeweiligen keramischen Werkstoff angepasst werden. Sie werden aus Metallpulver und Beimengungen von Glaspulver sowie Binde- und Lösungsmitteln hergestellt [13]. Aufgrund des geringen spezifischen Widerstandes / der hohen Leitfähigkeit, des günstigen Preises im Vergleich zu Gold und der Möglichkeit, das Co-firing in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchzuführen, ist Silber das am besten geeignete Leitermaterial. Der Schmelzpunkt von Silber beträgt 961 °C [14], weshalb die maximale Sintertemperatur eines kompatiblen keramischen LTCC-Werkstoffs bei Verwendung von Silber auf ≤ 900 °C begrenzt werden sollte.

Mit Hilfe der LTCC-Multilayer-Technologie gelingt es, dreidimensionale keramische Strukturen aufzubauen, in welche passive Bauelemente wie Leiterbahnen, Widerstände und Kondensatoren, Fluidikstrukturen und optoelektronische Bauelemente integriert werden können. Die Integration kann mittels Dickschicht-, Dünnschicht- und Folientechnik erfolgen [13].

Innovative LTCC-Baugruppen finden gegenwärtig Anwendung im Automobilbereich, bei dem bereits etwa 20 % des wertmäßigen Anteils auf die integrierte Elektronik entfallen (z.B. ABS/ESP) [15], [16], [17], [18], in der Kommunikationstechnik (z.B. drahtlose Kommunikation) [19], [20], [21], [22], im Maschinenbau (z.B. Automatisierung und Präzision durch Mikrosensorik) [23] in der Umwelttechnik (z.B. Mikrosensorik für die Detektion von Schwermetallen) [24] u.a.m.

Die Weiterentwicklung der LTCC-Technologie trägt dazu bei, die Miniaturisierung von Baugruppen, die Kostenreduzierung durch großflächige Nutzenfertigung sowie die Präzision und Zuverlässigkeit der Bauteile zu verbessern und durch zielgerichtet angepasste Eigenschaften der LTCC-Werkstoffe, neue Anwendungsfelder zu erschließen.

1.2. Schwindung beim Sintern von LTCC-Multilayern

Das Co-firing von LTCC-Multilayern (keramische Multilayer mit Metallisierung: Leiterbahnen und Vias) führt beim „freien Sintern“ zu einer Schwindung des Mehrschichtlaminates in allen drei Raumrichtungen mit einer Schwindungstoleranz $> \pm 0,2 \%$. Der Präzision der gesinterten Multilayer werden dadurch Grenzen gesetzt. Eine mögliche Problemlösung ist die Unterdrückung der lateralen Schwindung in x,y-Richtung bis nahezu „Null“ (des weiteren als „**Zero Shrinkage**“ bezeichnet) und damit verbunden:

- eine geringe Schwindungstoleranz und
- größtmögliche geometrische Präzision des keramischen LTCC-Multilayers, welche die erforderliche Positioniergenauigkeit für Postfiring-Prozesse gewährleistet.

Eine neue Möglichkeit Zero Shrinkage beim Sintern von LTCC-Multilayern zu erreichen, besteht in der Anwendung des „**Self-constrained Laminat-Konzeptes**“ [25]. Hierbei wird ein Multilayer (self-constrained Laminat) eingesetzt, der aus zwei unterschiedlichen Folienarten (für innere (a) und äußere (b)) mit deutlich verschiedenen Sintertemperaturen ($\Delta T > 50 \text{ K}$) aufgebaut wird. Dieser Schichtverbund kann ohne Anwendung der sonst üblichen Hilfsmittel (Opferfolien und/oder Druck) beim Co-firing unter Vermeidung der lateralen Schwindung dicht sintern. Ein derartiger keramischer Körper mit monolithischem Schichtaufbau und das Verfahren zu seiner Herstellung ist im Patent DE 103 09 689 beschrieben. [26] In *Abb. 2* sind „frei sinternde“ Multilayer und ein self-constrained sinterndes Laminat zum Vergleich als Skizze dargestellt.

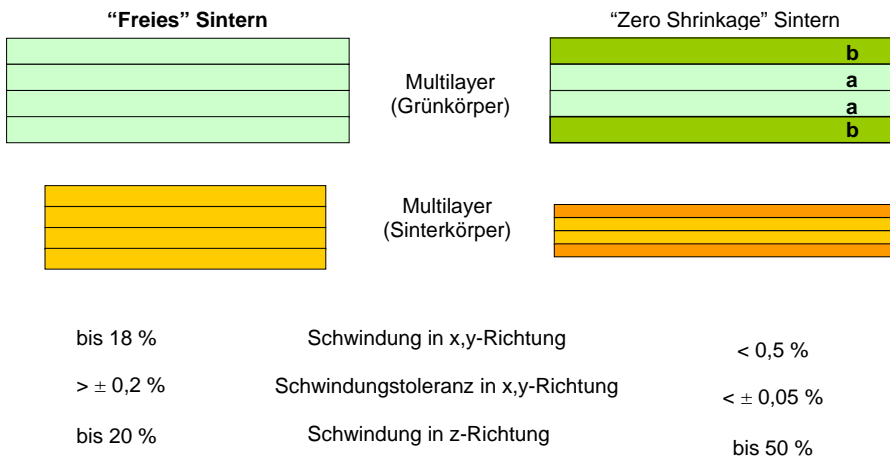


Abb. 2: Vergleich eines „frei sinternden“ Multilayers und eines self-constrained sinternden Laminats (Darstellung jeweils ohne Metallisierung)

Die laterale Schwindung eines self-constrained sinternden Laminats wird durch die auftretende Zugspannung unterdrückt, die von der Grenzflächenreibung zwischen den unterschiedlichen Tapes verursacht wird. Die inneren Lagen eines derartigen Schichtverbundes (a) sollen bei einer ersten

1. Einleitung

Temperaturbehandlungsstufe dicht sintern. Diese Temperatur soll ca. 50 - 100 K niedriger liegen als die Sintertertemperatur der äußeren Lagen (b). In Abb. 3 sind als Beispiel die dilatometrischen Schwindungskurven von zwei keramischen Folienwerkstoffen dargestellt, die kombiniert in einem Schichtverbund eine „Zwei-Stufen-Sinterstechnologie“ zur Unterdrückung der lateralen Schwindung ermöglichen sollen.

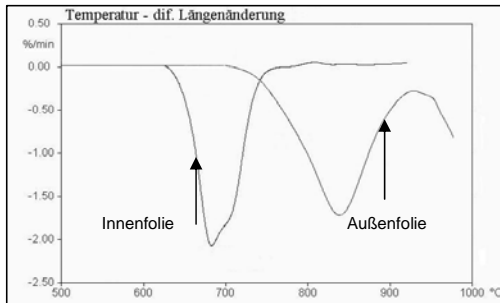


Abb. 3:
Schwindungskurven von glaskeramischen Folienwerkstoffen (Differenzielle dilatometrische Längenänderung)

Eine laterale Schwindung des Schichtverbundes tritt während der ersten Sinterstufe nicht ein, weil die äußeren, noch nicht sintern den Lagen dies verhindern (Self-constrained Zero Shrinkage - Technik). Während der Erhöhung der Temperatur auf die Dichtbrandtemperatur der äußeren Lagen kristallisiert die Glasphase der inneren Lagen partiell aus. Dadurch bildet sich ein refiringstabiler innerer Kern des Multilayers, der während des Sinterns der äußeren Lagen bei höheren Temperaturen nicht schwindet und formstabil bleibt. Die Schwindung des Körpers beim Sintern kann dadurch in lateraler, d.h. sowohl in x- als auch in y-Richtung weitestgehend unterdrückt werden, und es gelingt vor allem, die Toleranz der lateralen Schwindung um eine Größenordnung zu senken. Von Vorteil ist es, ein solches Konzept für ein self-constrained Laminate zu wählen, bei dem die erste Sinterstufe zur Verdichtung der inneren Schicht führt. In diesem Fall können ggf. auftretende Entgasungsprodukte ungehindert durch die noch poröse Außenschicht abgegeben werden.

2. Zielsetzung

Glaskeramischer Komposit für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates

Für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates muss ein glaskeramischer Komposit angewendet werden, der bei Temperaturen unter 800 °C dicht sintert und dessen Glasphase nach der Dichtsinterung weitgehend kristallisiert (siehe detaillierte Erläuterung unter 5.2.).

Für die bekannten kommerziellen LTCC-Werkstoffe, die als keramische Grünfolien angeboten werden, sind Brenntemperaturen von 850 bis 920 °C für das Co-firing in den Prospekten der Hersteller [27] bis [40] ausgewiesen (siehe Tabelle 1 „Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe“ auf Seite 8).

Nach Auswertung dieser Unterlagen und der Fachliteratur zum Stand der Technik besteht deshalb die Notwendigkeit, neue unterhalb 800 °C sinternde, rekristallisierende glaskeramische Komposite zu entwickeln bzw. vorhandene Ansätze zu verbessern, um einen Werkstoff für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates zur Verfügung zu haben.

Zu beachten ist bei der Auswahl des Stoffsystems für die inneren Lagen, dass die neue Zero-Shrinkage Technik nur dann erfolgreich angewendet werden kann, wenn die beiden Folienwerkstoffe, die zu einem Laminat verarbeitet werden, chemisch kompatibel sind. D.h. chemische Reaktionen an den Grenzflächen der beiden Werkstoffe während des Co-firings sollen minimal bzw. kontrollierbar sein, um das erwünschte Zero Shrinkage in lateraler Richtung durch gegenseitiges Halten der Multilayerschichten (Constraining) während der Sinterung zu erreichen. Der glaskeramische Komposit für die inneren Lagen (siehe Tabelle 3 auf Seite 16) muss bei Temperaturen < 800 °C dicht sintern und muss aber auch die zweite Brennstufe des Co-firings zur Dichtsinterung der äußeren Lagen erfahren, ohne zu starke Auswirkungen des Überbrands (Porenbildung bzw. Porenwachstum) zu erleiden. Nach der Festlegung des Konzepts für den Aufbau eines self-constrained Laminates, bei dem ein bekannter glaskeramischer Werkstoff (Sintertemperatur > 800 °C) für die äußeren Lagen eingesetzt wird, muss ein chemisch und physikalisch kompatibler glaskeramischer Werkstoff für die inneren Lagen entwickelt werden.

Glaskeramische Komposite aus Calciumlanthanboratglas und Korund (Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) sind aufgrund der relativ niedrigen Transformationstemperatur der Calciumlanthanboratgläser und er daraus zu folgernden niedrigen Sintertemperatur sowie aufgrund der dielektrischen und thermischen Eigenschaften für den Einsatz als innere Lagen in einem self-constrained Laminat sehr interessant, wenn es gelingt, einen hohen Verdichtungsgrad beim Sintern aber auch einen hohen Anteil an kristallinen Phasen, als Voraussetzung für eine gute Refiringstabilität, zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb die Zielsetzung, das Reaktions- und Kristallisationsverhalten beim Sintern von glaskeramischen Kompositen aus dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ zu untersuchen und Möglichkeiten für die Herstellung geeigneter glaskeramischer Komposite zu ermitteln.

Im Ergebnis der Untersuchungen soll ein glaskeramischer Komposit vorgelegt werden, der als Werkstoff für die inneren Lagen zum Aufbau eines self-constrained LTCC-Laminates von Interesse sein kann.

Dabei sind folgende Eigenschaften des gesinterten glaskeramischen Komposits für die inneren Lagen in die Entwicklung einzubeziehen:

Thermisches Dehnungsverhalten

Um Gefügespannungen im self-constrained Laminat zu vermeiden, muss eine Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des inneren glaskeramischen Folienwerkstoffes an den vorab ausgewählten glaskeramischen Werkstoff für die äußeren Lagen erzielt werden.

Die tangential zur jeweiligen Oberfläche in einem Multilayer, bestehend aus den zwei Schichten a und b, entstehenden Spannungen σ_a in Schicht a können wie folgt beschrieben werden [41]:

$$\sigma_a = \frac{(\alpha_b - \alpha_a) \Delta T}{\frac{1-\mu_a}{E_a} + \frac{1-\mu_b}{E_b} \cdot \frac{d_a}{d_b}} \quad (1)$$

σ_a bzw. σ_b : σ_a Spannung in Schicht a bzw. σ_b in Schicht b
 μ_a bzw. μ_b : Poissonzahl von Werkstoff a bzw. b
 E_a bzw. E_b : Elastizitätsmodul von Werkstoff a bzw. b
 α_a bzw. α_b : Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient von a bzw. b
 d_a bzw. d_b : Dicke der Schichten a, b
 ΔT : Temperaturdifferenz zwischen Erstarrungstemperatur der Schicht a und Raumtemperatur

Für die Spannung in der Schicht b gilt dieselbe Beziehung, nur müssen die Indizes vertauscht werden. Die Spannung in der zweiten Schicht b hat ein umgekehrtes Vorzeichen und ist mit σ_a durch die folgende Beziehung verknüpft:

$$+ \sigma_b = - \sigma_a \cdot \frac{d_a}{d_b} \quad (2)$$

Bei etwa gleichen Dickenverhältnissen der Schichten im Multilayer und der nur geringen Möglichkeit den Elastizitätsmodul E der Komposite zu beeinflussen, ist die Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffschichten von entscheidender Bedeutung für die Erzeugung eines möglichst spannungsfreien Multilayers.

Dielektrische Kennwerte

LTCC-Werkstoffe werden vor allem für das Packaging in der Mikrosystemtechnik eingesetzt. Mit den ansteigenden Taktfrequenzen beim Einsatz moderner hochintegrierter Schaltkreise vergrößert sich auch der Anteil der Signalverzögerung, der nicht durch die Schaltzeiten der Transistoren, sondern durch die Signallaufzeiten bedingt ist [42], [43]. In reinen Dielektrika mit einer relativen Permeabilität von $\mu_r = 1$ gilt für die Laufgeschwindigkeit v von Signalen auf einem Substrat mit der relativen Permittivität ϵ_r :

$$v = c_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad (3)$$

c_0 : Lichtgeschwindigkeit (= $2,998 \cdot 10^8$ m/s)

Daraus ergibt sich der Bedarf an Packaging Werkstoffen (sogenannten Basis-LTCC) mit möglichst niedriger Permittivität.

Neben der niedrigen Signallaufzeit soll im Anwendungsfall auch die Dämpfung der Signale auf ein Minimum beschränkt werden. Dies bedeutet, dass der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ in dem für die Anwendung relevanten Frequenzbereich niedrig sein muss ($\tan \delta \leq 1 \cdot 10^{-3}$).

Der als Ergebnis der Untersuchungen vorzulegende glaskeramische Komposit für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates soll deshalb eine niedrige Permittivität ($\epsilon_r \leq 7$) und niedrige dielektrische Verluste im Frequenzbereich 10 MHz bis 1 GHz ($\tan \delta \leq 1 \cdot 10^{-3}$) aufweisen.

3. LTCC- Werkstoffe

Die keramische Verarbeitung von Glas- und kristallinen Pulvern mit Additiven ermöglicht die Herstellung hermetisch dichter Isolationswerkstoffe bei niedriger Sintertemperatur $T_{\text{Sint}} \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass diese Werkstoffe für den LTCC-Prozess geeignet sind. In *Abb. 4* ist eine Übersicht zu LTCC-Werkstoffvarianten skizziert.

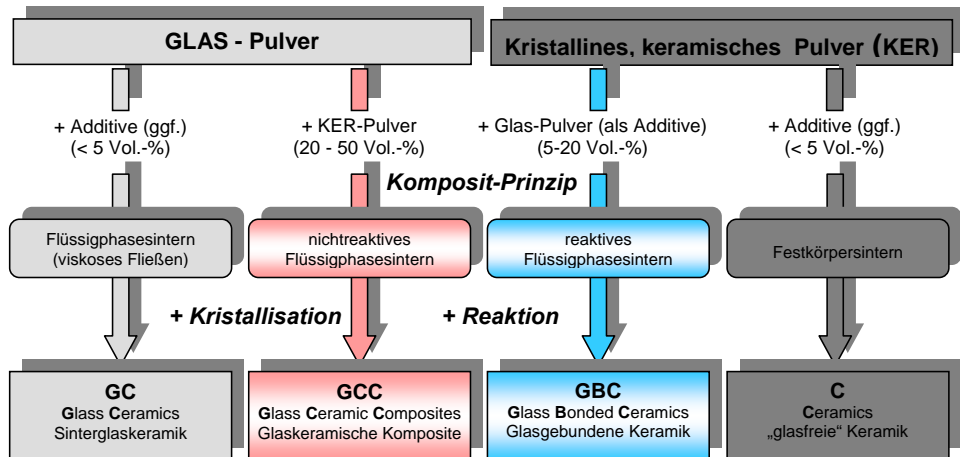


Abb. 4: LTCC-Werkstoffvarianten [6]

- a) *Werkstoff „Glass Ceramics“ GC (ausgehend von ca. 100 Vol.-% Glas)*
 Durch viskoses Fließen der Glasphase im Grünkörper wird eine vollständige Verdichtung des Körpers erzielt. Anschließend kristallisieren eine oder mehrere Phasen aus der Glasphase aus. Der Verbund aus Restglasphase und neu gebildeten kristallinen Phasen bestimmt die resultierenden Werkstoffeigenschaften. Als Beispiel für einen kommerziellen LTCC-Werkstoff vom GC-Typ sei der Packaging Werkstoff A6 der Ferro Corporation [29] genannt.
Sintermechanismus: Sintern durch viskoses Fließen des Glases
- b) *Werkstoff „Glass Ceramic Composites“ GCC (ausgehend von ca. 50 bis 80 Vol.-% Glas + kristallinem Pulver „Dispersphase“)*
 Das Ausgangspulver für die Herstellung von GCC ist ein Kompositpulver mit ca. 50 bis 80 Vol.-% Glas und entsprechend 20 bis 50 Vol.-% kristalliner Komponente. Die Verdichtung erfolgt ebenfalls vorrangig durch viskoses Fließen der Glasphase, wobei Reaktionen zwischen Glas- und kristalliner Komponente nur in geringem Maße auftreten sollen und für das Dichtsintern nicht erforderlich sind („nichtreaktives“ Sintern).
Variante b₁): Der Glasphasenanteil bleibt erhalten und kristallisiert nach der Sinterung nicht aus. Diese Werkstoffe weisen eine glasige Brennhaut auf, da die kristallinen Partikel von der Glasmatrix vollständig umhüllt werden. Aufgrund der glasigen Brennhaut besitzen die Substrate eine hohe Oberflächengüte. LTCC-Werkstoffe vom Typ GCC, Variante b₁) werden in [10] vorgestellt.

Tabelle 1: Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe

Handelsname	Maß- einheit	A6	CT2000	CT 700	CT 707	CT 765	HeraLock HL 2000	CeramTape GC	DP 951	DP 943
Hersteller		Ferro Corporation	W.C. Heraeus GmbH	W.C. Heraeus GmbH	W.C. Heraeus GmbH	W.C. Heraeus GmbH	W.C. Heraeus GmbH	CeramTech AG	DuPont	DuPont
Kompositivtyp <small>(Klassifizierung siehe Kapitel 3)</small>		GC	GCC, b ₂	GCC, b ₂	GCC, b ₂	GBC	GCC, b ₂ 3 Schichten	GCC, b ₂	GCC, b ₂	GCC, b ₂
Dichtbrandtemperatur	°C	850	865-875	850-860	900	900	865-875	880-920	875	875
Glaskomponente		Calcium- borosilicatglas	Calciumalumo- titanat- silicatglas*	Erdalkali- alumo- silicatglas*	Erdalkali- alumo- silicatglas*	Zink- bismuth- boratglas	Erdalkali- alumo- silicatglas	Erdalkali- alumo- silicatglas	Calciumblei- silicatglas	Calcium- lanthan- boratglas
Dispersphase (kristallin)		keine	Korund/* Willemit Quarz, Anatas	Korund, * Willemit, Quarz	Korund/* Celsian/ Quarz/ Willemit/ Restglas	Barium- neodym- titanat	Korund	Korund	Korund	Korund
Phasenbestand nach Sinterung		Calciumsilicat/ Restglas	Korund/* Anorthit/ Sillimanit/ Celsian/ Benitoit/ Restglas	Korund/* Celsian/ Willemit/ Restglas	Korund/* Celsian/ Quarz/ Willemit/ Restglas	Barium- neodym- titanat/ Rutil/ Restglas	k.A.	Korund/ Anorthit/ Restglas	Korund/ Anorthit/ Restglas	Calciumalumo- borat/ Lanthanborat/ Korund
Schwindung x/y	%	15,5±0,2	10,6±0,3	14,4	k.A.	k.A.	0,2±0,04	21/21,4±0,5	12,7±0,3	9,5±0,3
Schwindung z	%	27	16,0±1,5	14,9	k.A.	k.A.	32	18±0,5	15±0,5	10,3±0,5
Permittivität		5,9±0,15	9,1±0,1	7,5-7,9	6,4	68,7	7,3	7,9±0,6	7,8	7,4
Dielektrischer Verlust (Messfrequenz)		< 2x10 ⁻³ (10 MHz)	≤ 2x10 ⁻³ (2,5 GHz)	≤ 2,1x10 ⁻³ (1 kHz)	4,7x10 ⁻³ (2,5 GHz)	1,7x10 ⁻³ (2,5 GHz)	< 2,6x10 ⁻³ (2,5 GHz)	< 2x10 ⁻³ (1 MHz)	5x10 ⁻³ (3 GHz)	1,0x10 ⁻³ (3 GHz)
TEC	ppm/K	7	5,6	6,7	k.A.	k.A.	6,1	5,3±0,4	5,8	6,0
Wärmeleitfähigkeit	W/m ² K	2	3	4,3	k.A.	k.A.	3	2,2±1,0	3,3	4,4
E-Modul bei RT	GPa	92	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	120	150
Biegefestigkeit	MPa	>210	310	170	k.A.	k.A.	>200	≥180	320	230
Durchschlagspannung	V/mm	> 5000/Layer	> 1000/25 µm	k.A.	k.A.	k.A.	>3000/Layer	>10 ¹⁶ /m	> 1000	> 1000
Isolationswiderstand	Ohm*cm	10 ¹⁴	> 10 ¹³	> 10 ¹³	k.A.	k.A.	> 10 ¹³	> 10 ¹²	> 1000	10 ¹²
Datenquelle:		[29], [35]	[33]	[32]	[36]	[36], [37]	[38]	[34]	[28], [35], [39], [40]	[28], [35], [39], [40]

* Quelle: Information der W.C. Heraeus GmbH; k.A.: keine Angabe

Variante b₂): Nach dem Dichtsintern tritt eine Kristallisation der Glasphase auf. Dadurch wird zum einen die mechanische Festigkeit des Substrates erhöht, und es wird eine Refiringstabilität erzielt, die für Postfiring-Prozesse bei höheren Temperaturen (im Bereich der Sintertemperatur) erforderlich ist. Die weitgehende Kristallisation des Werkstoffs führt zu der erwünschten Formstabilität, da die Schmelztemperaturen der neu gebildeten kristallinen Phasen über der Temperatur der Postfiring-Prozesse liegen. Die kommerziellen LTCC-Werkstoffe DP 951 von DuPont [27], CT 700 und CT 2000 der W.C. Heraeus GmbH [32], [33], sowie Ceramtape GC der CeramTec AG [34] sind Beispiele für den Werkstofftyp GCC b₂).

Sintermechanismus: Sintern durch viskoses Fließen des Glas-Kristallphase-Gemisches (Die kinetische Simulation ist in [44] und [45] beschrieben.)

c) *Werkstoff „Glass Bonded Ceramics“ GBC (ausgehend von kristallinem Pulver + ca. 5 bis 20 Vol.-% Glas)*

Für die Herstellung von GBC werden Kompositpulver aus 80 bis 95 Vol.-% kristallinem Pulver und entsprechend ca. 5 bis 20 Vol.-% Glas eingesetzt. Die Glaspulver fungieren als reaktive Additive, die einen niedrigen Erweichungspunkt aufweisen müssen und im Bereich der Sintertemperatur eine sehr niedrige Viskosität aufweisen sollten. Ein nur geringer Teil der Sinterschwindung wird hierbei durch das viskose Fließen des Glases bewirkt. Nach weiterer Temperaturerhöhung erfolgt ein partielles Auflösen der kristallinen Dispersphase im möglichst niedrig viskosen Glas und anschließendes Wiederausscheiden ggf. auch neuer kristalliner Phasen. Dadurch erfolgt eine Umordnung der Kompositbestandteile, die zu einem Dichtsintern des Werkstoffs führen. Die komplexen Vorgänge des reaktiven Flüssigphasensintern werden von SCHILLER et.al. in [6] beschrieben. Die Sintertemperaturen liegen für diese Werkstoffe um 900 °C. Dieses Herstellungsprinzip wird insbesondere dann eingesetzt, wenn das kristalline Ausgangspulver die Eigenschaften des Komposits überwiegend prägen soll. Beispielsweise sei hier die Herstellung von Mikrowellenkeramik (mit Permittivitäten ϵ_r von 30 bis 60) genannt. [19], [20], [37]

d) *Werkstoff „Ceramics“ C (ausgehend von kristallinem Pulver + max. 5 Vol.-% Additiven)*

Durch Festkörpersintern unterhalb der Schmelztemperatur des kristallinen Pulvers werden weitgehend glasfreie keramische Werkstoffe erzeugt. Additive beschleunigen hierbei die Gitterdiffusion durch Bildung von Leerstellen oder Punktdefekten. [46] Beispielsweise können hierfür die Senkung der Sintertemperatur von Barium/Strontiumtitanat durch Zusatz geeigneter Additive, um neue Funktionsschichten in Multilayern mittels LTCC-Technologie realisieren zu können [47] und die Herstellung glasfreier LTCC-Werkstoffe auf Basis von Silleniten [48] aufgeführt werden.

Je nach Ausgangsglasgehalt und dessen Zusammensetzung sintern die LTCC-Werkstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen. Eine Übersicht hierzu, in der auch die HTCC-Werkstoffe (**H**igh **T**emperture **C**ofiring **C**eramics) zum Vergleich enthalten sind, ist in *Abb. 5* dargestellt. In *Abb. 5* sind neben der Markierung der charakteristischen Temperaturbereiche für die Sinterung von GBC, GCC

und GC Beispiele für die Sintertemperatur als Funktion des Ausgangsglasgehalts für einige Werkstoffe dargestellt, über die bereits publiziert wurde. [20], [21], [37], [49], [50], [51], [52]

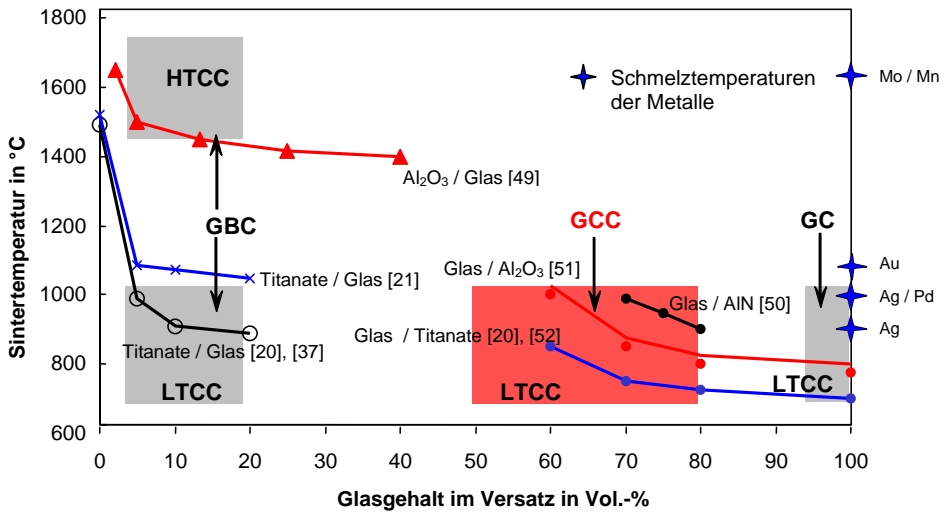


Abb. 5: Sintertemperatur von LTCC-Werkstoffen als Funktion des Glasvolumenanteils (in Anlehnung an [5], [6] und [8])
 Rechte Ordinate: Schmelztemperaturen wichtiger metallischer Leiter-Materialien
 Rot und grau Markierte Flächen: Bereich typischer Verdichtungstemperaturen und Glasvolumenanteile für LTCC bzw. HTCC

In Tabelle 2 sind Zusammensetzungen der LTCC-Werkstoffe für die in Abb. 5 dargestellten Kurven zusammengestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der in Abb. 5 dargestellten LTCC/HTCC-Werkstoffe

Komposit	Glas	Kristalline Dispersphase	Typ	Literaturquelle
Al ₂ O ₃ / Glas	CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂	Al ₂ O ₃	GBC(HTCC)	[49]
Titanate / Glas	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	BaLa ₂ Ti ₄ O ₁₂	GBC	[21]
Titanate / Glas	Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZnO	BaLa ₂ Ti ₄ O ₁₂	GBC	[20], [37]
Glas / Al ₂ O ₃	K ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	Al ₂ O ₃	GCC	[51]
Glas / AlN	CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂	AlN	GCC	[50]
Glas / Titanate	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	BaLa ₂ Ti ₄ O ₁₂	GCC	[20], [52]

Die Eigenschaften der LTCC-Werkstoffe vom GBC-Typ werden weitestgehend von den Eigenschaften der kristallinen Ausgangspulver geprägt. Der Glaszusatz dient vorrangig nur zur Herabsetzung der Sintertemperatur. Hingegen bieten glaskeramische Komposite (GCC) vielfältige Möglichkeiten, erwünschte Werkstoffeigenschaften (Sintertemperatur, dielektrische, thermische und mechanische Eigenschaften) gezielt einzustellen.

4. Zero Shrinkage-LTCC

Der Nachteil von LTCC, beim freien Sintern in allen drei Dimensionen stark und mit relativ großen Schwankungen ($> \pm 0,2\%$) zu schrumpfen, führt zu Problemen bei Postfiring - Prozessen (z.B. SMD - Platzierung, Siebdruck der Lötpasten und Flip-Chip-Montage) und limitiert die Größe der Nutzenfertigung. Eine ständig steigende Miniaturisierung (Erhöhung der Komponentendichte) und erweiterte Funktionalität (Integration von passiven elektrischen Elementen, Kavitäten, photonischen Komponenten und Fluidik - Strukturen) erfordert deshalb eine Zero Shrinkage - Technik, die eine laterale Schwindung weitestgehend unterdrückt und minimale Schwindungstoleranzen gewährleistet.

Bereits seit Anfang der 90er Jahre wurden Untersuchungen zur Minimierung der lateralen Schwindung unter Anwendung unterschiedlichster Methoden durchgeführt. Folgende alternative Zero Shrinkage - Techniken, bei denen die Schwindung der Multilayer nur in z-Richtung erfolgt, die laterale Schwindung hingegen unterdrückt wird, standen bisher im Mittelpunkt des Interesses [25], [53], [54]:

- A) Constrained Sintering
 - a) Tape on Substrate
 - b) Opferfolien (PLAS: Pressureless Assisted Sintering)
 - c) Druckunterstützte Sinterung (PAS: Pressure Assisted Sintering)
- B) Self-constrained Sintering (SCPLAS: Self-Constrained Pressureless Assisted Sintering)
 - a) Self-constrained Tape
 - b) Self-constrained Laminat.

A) Constrained Sintering

Die Techniken des „Constrained Sintering“ wurden in den 90er Jahren entwickelt und insbesondere die Anwendung von Opferfolien ist in der industriellen Anwendung etabliert.

a) Tape on Substrate

Hierbei wird ein Tape oder Multilayer auf eine bereits gesinterte Fläche laminiert und dann abermals gesintert [55]. Dieser Mehrschrittprozess schränkt die Anwendungsmöglichkeiten ein und verursacht hohe Kosten.

b) Opferfolien (PLAS)

Hierfür wird auf beide Seiten des LTCC-Multilayers eine sog. Opferfolie (Release Tape) laminiert, die üblicherweise im wesentlichen sehr feinteiligen Korund enthält. Die während der Entbinderung vor dem Sintern freiwerdenden gasförmigen Reaktionsprodukte können ungehindert durch die poröse Opferfoliensicht entweichen. Die laterale Schwindung dieses Schichtverbundes wird während des Sinterprozesses durch die auftretende Zugspannung unterdrückt, die von der hohen Grenzflächenreibung zwischen dem LTCC-Multilayer und Opfertape, welches selbst nicht sintert, verursacht wird. Während des Sinterns ist nur eine minimale Penetration des Glases aus dem LTCC-Multilayer in die Opferschicht zu verzeichnen. Diese Versinterung an der Grenzfläche der Tapes bewirkt aber eine effektive Unterdrückung der lateralen Schwindung des Schichtverbundes. Nach der Sinterung kann das Opfertape durch milde abrasive Prozesse entfernt werden. Die laterale Schwindungstoleranz wird mit dieser Methode effektiv minimiert. [56] bis [63]

Mittels REM-Untersuchungen konnte aber aufgeklärt werden, dass eine Mikrorauheit an der Oberfläche des gesinterten LTCC-Substrates induziert wird. [64] Diese wird durch fest versinterte Korundpartikel aus dem Opfertape verursacht, die nur durch weitere Nachbearbeitungsprozesse (Läppen, Polieren) entfernbar sind. Die erwähnte Mikrorauheit ist nicht mittels der üblichen Tastschnittverfahren zu erfassen. Sie tritt aber deutlich hervor, wenn die DF-Prozessierbarkeit des Substrates getestet wird. Die zusätzlichen Arbeitsschritte der Opfertape - Anwendung und deren Entfernung erhöhen die Kosten der LTCC -Bauteilfertigung erheblich.

c) Druckunterstützte Sinterung (PAS: Pressure Assisted Sintering)

Für das druckunterstützte Constrained Sintering werden hochpräzise Sinterpressen verwendet (z.B. programmierbare Hydraulik-Sinter-Pressen HP 603 der ATV Technologie GmbH für Produktion mit 8 Zoll Nutzen), bei denen eine Druckbeaufschlagung über die Nutzenfläche mit hoher Genauigkeit angewendet werden kann und eine hohe Temperaturkonstanz im Ofenraum realisierbar ist. Auch für diese Technologie müssen Opferfolien eingesetzt werden, um ein Ansintern der LTCC-Multilayer an die Druckstempel (SiC-Platten) zu verhindern. Unter Anwendung der druckunterstützten Sinterung sind in Kombination mit der Anwendung von Opferfolien ein Zero Shrinkage mit sehr geringen Schwindungstoleranzen und eine exzellente Ebenheit der Substrate erzielbar. Allerdings führt auch diese Technologie zu weiter steigenden Kosten des Herstellungsverfahrens, die lediglich durch die Fertigung im großen Nutzen und die hervorragende Qualität der Produkte teilweise kompensiert werden können. [65], [66]

B) Self-constrained Sintering (SCPLAS)

Zwei Möglichkeiten des self-constrained Sintering wurden entwickelt:

a) Self-constrained Tape

Mittels spezieller Gießprozesse wird ein Multilayer Tape hergestellt, das aus drei Schichten besteht. Die Außenschichten enthalten eine Glaskomponente und kristallines Pulver entsprechend dem GCC-Prinzip. Die innere Schicht (sogenannte Locking-Lage) besteht aus einem nicht sinternden Keramikpulver („refraktäre“ Oxidpulver), dem Sinteradditive zugesetzt sind. Während des Sinterns hält die Locking-Lage die außenliegenden Lagen in Form. Es tritt eine verstärkte Schwindung in z-Richtung auf, die laterale Schwindung wird jedoch verhindert [67], [68], [69]. Unter der Handelsbezeichnung HeraLock HL 2000 wird ein derartiges self-constrained LTCC-Tape von der W. C. Heraeus GmbH angeboten. Die relative Permittivität ϵ_r des Werkstoffs wird mit 7,6 und der dielektrische Verlustfaktor mit $\tan \delta$ $2,6 \times 10^{-3}$ bei 2,5 GHz angegeben. [38], [70]

b) Self-constrained Laminat

Eine Zero Shrinkage - Technologie unter Anwendung eines self-constrained Laminates, d.h. das *Self-constrained Sintering* eines Schichtverbundes, der aus Folien aufgebaut ist, die sich durch unterschiedliche Sintertertemperaturen auszeichnen, wurde von mehreren, auf dem LTCC - Gebiet tätigen Werkstoffherstellern (Matsushita, Siemens, Murata, DuPont u.a.), entwickelt und patentrechtlich geschützt. [71] bis [80] Die Patente differieren in dem vorgeschlagenen Aufbau der Laminatschichten (z.T. poröse dünne Zwischenschichten, die nicht sintern) ihrer Zusammensetzung und dem Sinterablauf (Start der Sinterung außen oder innen).

Obwohl die Entwicklung dieser Technologierichtung bereits zu Beginn der 90er Jahre einsetzte, ist derzeit nur ein Anbieter (W.C. Heraeus GmbH) bekannt [36] der zwei LTCC-Folien als „Mixed Tape System“ mit unterschiedlichen Permittivitäten der beiden Werkstoffe (ϵ_{r1} : 6,5; $\tan \delta_1$, $5 \cdot 10^{-3}$ / ϵ_{r2} : ca. 70; $\tan \delta_2$, $2 \cdot 10^{-3}$) für den Schichtaufbau anbietet, mit denen ein self-constrained Sintern von LTCC-Multilayern realisiert werden kann.

C) Sonstige Zero – Shrinkage Techniken

Die in der nachfolgenden Aufzählung zusammengefassten Zero Shrinkage Techniken wurden in der Patentliteratur veröffentlicht und seien der Vollständigkeit halber erwähnt:

- Kombination von Folien mit großer und geringer Schwindung im Verbund [81] bis [83],
- Metallfolien als Zwangslagen zur Unterdrückung der lateralen Schwindung [84] bis [87],
- beim Verfahren „Tape on Substrate“ werden zusätzlich Opferfolien eingesetzt [88], [89],
- nicht gesinterte Zwangslagen (eigentlich „Opferfolien“) werden nicht entfernt, sondern mit Kunstharz aufgefüllt [90], [91],
- Anwendung von Opferfolien mit gleichem Schwindungsverhalten wie integrierte Bauelemente (keine Null-Schwindung) [92],
- die Opferschicht wird nicht als Folie sondern als Paste aufgebracht [93],
- dünne nicht sinternde Zwangslagen werden durch einpenetrierendes Glas fixiert [94] bis [95],
- modifizierte „Tape on Substrate“ Technik, bei der ein vorgesintertes Substrat ebenfalls aus LTCC aufgebaut wurde [96], [97],
- Minimierung der Schwindung über eine patentierte Teilchengrößenverteilung des Substrats (Hierbei wird der Werkstoff allerdings nicht dicht!) [98], [99],
- reaktionskontrolliertes Sintern: durch Zumischung von reaktiven Metallpulvern (Al, Si u.a.), die während des Sinterns oxidieren, wird ein Volumenzuwachs erzielt, welcher der Sinterschwindung entgegenwirkt [100].

Bei einer Zero-Shrinkage Technik unter Anwendung eines self-constrained Laminates sind die apparativen Aufwendungen im Vergleich mit der etablierten druckunterstützten Sinterung deutlich geringer, was zu einem Kostenvorteil führen würde. Auch im Vergleich mit der Anwendung von Opferfolien ergeben sich Vorteile, da Nachbearbeitungsschritte entfallen können.

5. Konzept für ein self-constrained LTCC-Laminat aus glaskeramischen Kompositen

Die in Abb. 6 dargestellte Skizze zeigt das Konzept für einen Multilayeraufbau aus glaskeramischen Kompositfolien als self-constrained Laminat, mit welchem ein Zero Shrinkage ermöglicht werden kann.

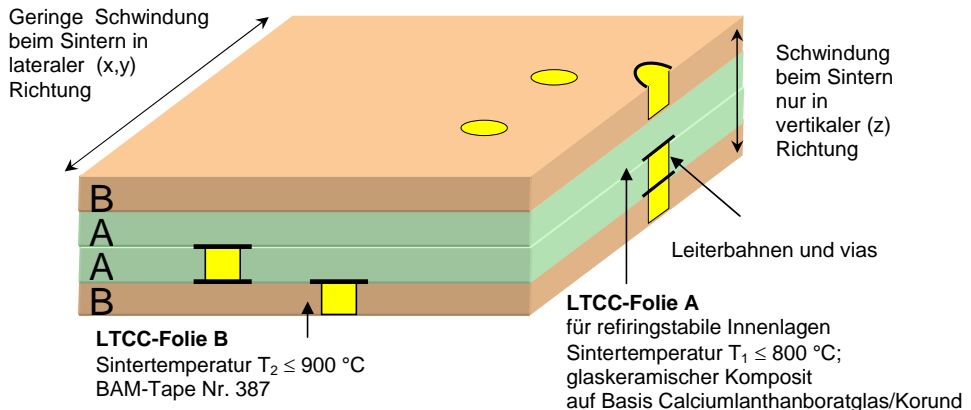


Abb. 6: Schematische Darstellung des konzipierten self-constrained LTCC-Laminates [101]

5.1. Komposite für äußere LTCC-Lagen

Der Einsatz von Silber ($T_{\text{Schmelz}} = 961 \text{ }^\circ\text{C}$) als optimaler Werkstoff für die Metallisierung limitiert die Sintertemperatur des glaskeramischen Komposit für die äußeren Lagen eines self-constrained Laminates auf maximal $900 \text{ }^\circ\text{C}$ als obere Temperaturgrenze.

Da eine Differenz von 50 bis 100 K zwischen den Sintertemperaturen der inneren und äußeren Lagen des Multilayers bestehen soll, um ein gutes Abgrenzen der beiden Sinterschritte für die inneren und äußeren Schichten des self-constrained Laminates zur Erzielung des Zero Shrinkage-Verhaltens zu erreichen, ist die Sintertemperatur auch hinsichtlich der unteren Temperaturgrenze auf ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ limitiert, wenn berücksichtigt wird, dass der Komposit für die inneren Lagen darunter sintern muss.

Für die äußeren Lagen wurde in dieser Arbeit ein Entwicklungsprodukt der BAM, Bundesanstalt f. Materialforschung – u. prüfung, der Komposit BAM Nr. 387 eingesetzt. Entsprechend der in Abb. 4 dargestellten LTCC-Werkstoffvarianten ist BAM Nr. 387 ein glaskeramischer Komposit (GCC, Variante b1), der aus 75 Vol.-% Erdalkalialumoborosilicatglas AG 01 (T_{soft} ca. $900 \text{ }^\circ\text{C}$) und 25 Vol.-% Korund hergestellt wird. Die Sinterung erfolgt durch viskoses Fließen der Glasphase. Die Lösung der kristallinen Korundphase in der Glasphase ist äußerst gering, was durch quantitative XRD-Untersuchungen an den Sinterprodukten nachgewiesen wurde. Der TEC der Glaskomponente AG 01 beträgt $3,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Der Kompositwerkstoff BAM Nr. 387 zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Sinterbeginn:	780 °C
Optimale Sinterbedingungen:	dT/dt: 5 K/min; T _{Sint} : 850-900 °C; t _{Sint} : 20-30 min
TEC (30-400 °C):	$5,2 \cdot 10^{-6}/K$
ϵ_r (Frequenzbereich 10 MHz bis 1 GHz):	6,5
$\tan \delta$ (Frequenzbereich 10 MHz bis 1 GHz):	$< 2 \cdot 10^{-3}$
Restporengehalt:	$< 0,5$.

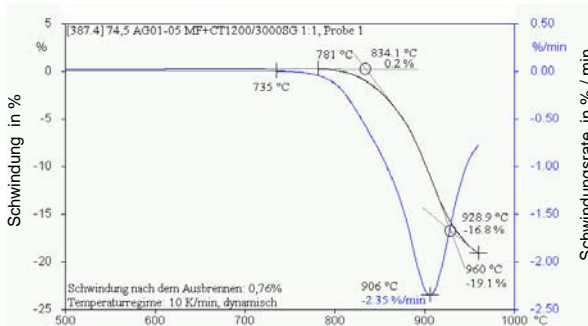


Abb. 7: Dilatometrische Schwindungskurve des Komposits BAM Nr. 387 (75 Vol.-% Glas AG 01/25 Vol.-% Korund), Heizrate 10 K/min

Die Schwindung des Komposits beginnt erst oberhalb 780 °C. Die maximale Schwindungsrate liegt bei ca. 900 °C. Die Glasphase bildet während des Sinterns eine Brennhaut aus, die zu einer hohen Oberflächengüte des Werkstoffs führt, weshalb dieser Werkstoff für eine nachfolgende Dünnschichtprozessierung geeignet ist. Eine Kristallisation der Glasphase tritt bis 960 °C (untersuchter Bereich) nicht auf.

Grundsätzlich können auch andere LTCC-Werkstoffe für die äußeren Lagen zum Aufbau des Schichtverbundes eingesetzt werden. Die inneren Lagen sind dann jeweils hinsichtlich des Sinterverhaltens (Einhaltung einer Differenz von 50 bis 100 K zwischen den Sintertemperaturen der inneren und äußeren Lagen des self-constrained Laminates) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den Außenwerkstoff anzupassen.

5.2. Komposite für innere LTCC-Lagen

Für die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehenden glaskeramischen Kompositwerkstoffe für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates muss eine ausreichend niedrige Sintertemperatur - unterhalb des Sinterbeginns der äußeren Lagen - gewährleistet werden. Der Komposit für die inneren Lagen sollte deshalb ein LTCC-Werkstoff vom Typ GCC sein. Hierfür sind Komposite mit einem hohen Volumenanteil eines Glases einzusetzen, dessen Viskosität im Sinterbereich möglichst gering ist.

Da die Werkstoffe bei ihrer späteren Anwendung zu keramischen Grünfolien verarbeitet werden sollen, die einen hohen Anteil organischer Komponenten (Binder, Weichmacher, Dispergiermittel: in der Summe bis 40 Vol.-%) aufweisen, kann erst die Beendigung des Ausbrennens dieser Komponenten – erfahrungsgemäß sind dafür Temperaturen zwischen 500 bis 600 °C notwendig - als Starttemperatur für eine Sinterung in Frage kommen. [102]

Der Komposit für die inneren Lagen eines self-constrained Laminates muss eine rekristallisierende Glaskomponente enthalten, um während der Sinterung der äußeren Lagen bei Temperaturen von 850-900 °C refringstabil zu sein. Ein Überbrand sollte gering gehalten werden.

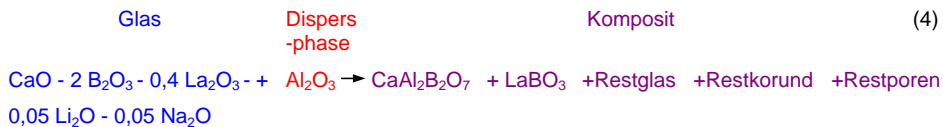
Folgende in Tabelle 3 zusammengestellte Parameter mussten bei der Auswahl, Untersuchung und Optimierung des Glas/Kristallphase – Komposits für die inneren Lagen A berücksichtigt werden:

Tabelle 3: Entwicklungsparameter des glaskeramischen Komposits für die inneren Lagen A

Eigenschaft	Parameter für A	Begründung
Sinterverhalten: Sintertemperatur T_{Sint}	600 bis 750 °C	-Sintervorgang soll erst nach dem vollständigen Ausbrennen der organischen Bestandteile starten. -Sintervorgang soll bis ca. 750 °C beendet sein, um das Constraining der äußeren Lagen des Schichtverbundes während der zweiten Sinterstufe leisten zu können.
Rekristallisation der Glasphase: Kristallisationstemperatur T_{Krist}	$T_{\text{Krist}} > T_{\text{Sint}}$	-Die Dichtsinterung soll weitestgehend abgeschlossen sein, bevor die Kristallisation des Glases einsetzt (Vermeidung einer Sinterblockade). -Eine möglichst vollständige Kristallisation der Glasphase ist erwünscht, um eine Refringstabilität der inneren Schichten einzustellen.
Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α	α_A angepasst an α_B	-Vermeidung von Spannungen im Multilayer
Dielektrische Kennwerte (Frequenzbereich 0,1 bis 1 GHz) Relative Permittivität ϵ_r Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$	≤ 7 $< 2 \cdot 10^{-3}$	Anwendung für Packaging-Aufgaben: (Basis-LTCC) -Sicherung niedriger Signallaufzeiten -geringe Dämpfung der Signale

In nahezu allen kommerziell angebotenen Basis-LTCC-Werkstoffen vom GCC-Typ ist Korund aufgrund der guten chemischen Beständigkeit, guten dielektrischen Eigenschaften (ϵ_r : 10; $\tan\delta$: $0,3 \cdot 10^{-3}$ bei 1 GHz) und seines Beitrags zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit als Kristallphase enthalten (siehe auch Tabelle „Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe auf Seite 8). [35]

Von Donohue wird im Patent EP 0934910 [103] ein keramisches Tape beschrieben, das auf einem Komposit basiert, der aus maximal 50 Vol.-% Calciumlanthanboratglas und mindestens 50 Vol.-% Korund als kristalliner Dispersphase hergestellt wird. Die im Patent vorgeschlagene Glaskomponente, ein Calciumlanthanboratglas, weist einen Transformationspunkt unterhalb von 700 °C auf, wodurch die erwünschte niedrige Sintertemperatur realisierbar erscheint. Die chemische Zusammensetzung von Glas und Dispersphase wurde so gewählt, dass während des Sinterprozesses zum einen eine Teilkristallisation des Glases durch Ausscheidung von Lanthanborat und eine nachfolgende Reaktion des verbleibenden Glasanteils mit dem Korund der Dispersphase erfolgte, die zur Bildung von Calciumalumborat führte. Folgende Reaktion soll bei der Sinterung ablaufen [103]:



Der Patentautor vermutet, dass die Kristallisation des Glases und die Bildung der neuen kristallinen Phasen aus Restglas und Korund, die zu einer festeren chemischen Bindung der Ionen führen, einen wesentlichen Beitrag zur Senkung der dielektrischen Verluste leistet. Für den im Patent dargestellten Kompositwerkstoff werden ebenso wie in der Prospektbeschreibung des Werkstoffs DP 943 [28], dem das o.g. Patent zugrunde liegt, die guten dielektrischen Eigenschaften hervorgehoben, die sich insbesondere in niedrigen dielektrischen Verlusten zeigen.

Die auftretende Kristallisation der Glasphase führt zu einer frühzeitigen Sinterblockade, wodurch zum einen ein erwünschter refiringstabiler Komposit entsteht, dieser aber eine relativ hohe Porosität aufweist. Erfahrungen von Anwendern des Werkstoffs DP 943, dem das o.g. Patent zugrunde liegt, weisen auf Probleme mit hoher Porosität (Restporengehalt > 10 %) hin. [104]

Entsprechend den Kriterien, die ein Kompositwerkstoff für innere Lagen erfüllen sollte,

- niedrige Sintertemperatur,
- Kristallisation der Glaskomponente des Komposits,
- gute dielektrischen Eigenschaften und
- ein Korundanteil, der die chemische Beständigkeit und mechanische Festigkeit des Komposits positiv beeinflusst

sind glaskeramische Komposite aus dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ für den Einsatz als innere Lagen in einem self-constrained Laminate interessant.

Untersuchungen, bei denen Mehrschichtverbunde aus Folien des glaskeramischen Komposits BAM Nr.387 für die äußeren Lagen und einem glaskeramischen Komposit aus 55 Vol.-% eines $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glases (CLB-Glas) und 45 Vol.-% Korund für die inneren Lagen hergestellt wurden, zeigen, dass beide Werkstoffe chemisch kompatibel sind. D.h. Ergebnisse von Grenzflächenreaktionen zwischen beiden Werkstoffen sind unter dem Mikroskop im Querschliff nicht zu erkennen, wie Abb. 8 zeigt. Allerdings weist die innere Schicht eine deutlich höhere Porosität (ca. 8 %) auf als die Außenschicht (< 0,5 %). [101]

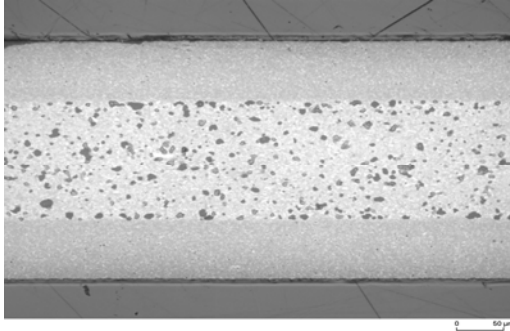


Abb. 8:

Gefügebild eines gesinterten Schichtverbundes aus Folien der glaskeramischen Komposite BAM Nr. 387 außen und eines Komposits aus 55 Vol.-% CLB-Glas / 45 Vol.-% Korund und Poren innen (mikroskopische Aufnahme des Querschliffs)

Foto: T. Moelders, BAM-V.1.

Das Sinterverhalten des Glas/Kristallphase-Komposits kann durch Variation folgender Faktoren beeinflusst werden:

- Zusammensetzung der Glasphase (Variation des Viskositäts-Temperaturverhaltens und des Rekristallisationsverhaltens),
- Verhältnis der Anteile von Glas- und kristalliner Dispersphase in der Kompositzusammensetzung,
- Partikelgrößenverteilung von Glas- und kristalliner Dispersphase im Komposit,
- Sinterbedingungen (Zeit-Temperaturverlauf, Ofenatmosphäre).

Der Einfluss der Zusammensetzung der Glaskomponente und des Verhältnisses von Glas- und kristalliner Dispersphase im Komposit auf das Kristallisations- und Sinterverhalten wurden eingehend untersucht. Die Partikelgrößenverteilung von Glas- und kristalliner Dispersphase im Komposit (c) und die Sinterbedingungen (d) wurden bei allen Untersuchungen möglichst konstant gehalten.

6. Glaskeramische Komposite aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für innere Lagen von self-constrained LTCC-Laminaten

Ausgehend vom Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurden glaskeramische Kompositwerkstoffe vom GCC-Typ entwickelt, die als Werkstoffe für innere Lagen von self-constrained LTCC-Laminaten einsetzbar sind. Hierbei sollten die unter 5.2. in Tabelle 2 zusammengefassten Entwicklungsparameter für glaskeramische Komposite als Zieleigenschaften erreicht werden.

LTCC-Werkstoffe vom GCC-Typ, die durch nichtreaktives Flüssigphasenintern verdichten, enthalten 50 bis 80 Vol.-% Glas im keramischen Ausgangspulver. Das physikalische Verhalten (viskoses Fließen, Rekristallisation) und das chemische Verhalten des Glases (Lösung der kristallinen Dispersphase, Bildung neuer Phasen) als Funktion der Temperatur haben entscheidenden Einfluss auf das Sinterverhalten des glaskeramischen Werkstoffs. Sintertemperatur, Sintergeschwindigkeit und ggf. auftretende Sinterblockaden durch kristalline Phasen, die sich bereits während des Sinterprozesses bilden und den Verdichtungsgrad beeinflussen, werden vorrangig von den Eigenschaften des Glases bestimmt.

Ausgangspunkt der Entwicklung der glaskeramischen Komposite bildete deshalb die Auswahl, Herstellung und Untersuchung der Glaskomponenten, die neben der Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Gläser (Dichte, TEC, Permittivität, dielektrischer Verlustfaktor) auch die Untersuchung des Sinter- und Rekristallisationsverhaltens der reinen Glaspulver umfasste.

Die betrachteten Gläser des Stoffsystems $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Calciumlanthanborat- und Calciumlanthanalumoboratgläser) sind nicht kristallisationsstabil. Sie scheiden nach einer ausreichend hohen Temperatur, die 50 bis 100 K oberhalb der Sintertemperatur der reinen Glaspulver liegt, Lanthanboratphasen aus. Die verbleibenden Restgläser mit hohen Calciumboratanteilen sind basisch und reagieren, wenn die Ausgangsgläser für die Herstellung eines glaskeramischen Komposits eingesetzt wurden, mit der kristallinen Dispersphase Korund unter Bildung neuer Kristallphasen. Um das Sinterverhalten und die Eigenschaften der glaskeramischen Kompositwerkstoffe in Richtung der Zielkennwerte beeinflussen zu können, bzw. geeignete Werkstoffe für den Einsatz als innere Lagen des self-constrained LTCC-Laminat auswählen zu können, war es daher notwendig, das Reaktions- und Kristallisationsverhalten beim Sintern der Komposite in Abhängigkeit von den eingesetzten Gläsern und dem Verhältnis der Volumenanteile Glas zu kristalliner Dispersphase zu untersuchen.

6.1. Gläser als Komponente für LTCC-Werkstoffe

Die stoffliche Vielfalt der Gläser in Kombination mit geeigneten kristallinen Pulvern gestattet es, sehr unterschiedliche glaskeramische Komposite herzustellen und dadurch die verschiedenen LTCC-Varianten zu realisieren.

Für die vorliegende Arbeit ist der LTCC-Werkstoff vom GCC-Typ (Glasanteil > 50 Vol.-%) von besonderem Interesse, da ein glaskeramischer Komposit bei möglichst niedriger Sintertemperatur hergestellt werden soll.

Folgende Eigenschaftsanforderungen muss die Glaskomponente erfüllen:

- niedrige Transformationstemperatur $T_g < 650 \text{ °C}$
- Glas muss nach dem Dichtsintern rekristallisieren aber dennoch
- eine ausreichende thermische Stabilität besitzen, d.h. einen ausreichenden Temperaturabstand zwischen Transformations- und Rekristallisationstemperatur aufweisen,
- nach der Dichtsinterung sollen sich Kristallphasen ausbilden, die zu den gewünschten dielektrischen und thermischen Eigenschaften des Komposits beitragen.

Nach Scholze [105] ist Glas im physikochemischen Sinne eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit. Anders als bei kristallisierenden Schmelzen, die beim Erreichen ihrer Kristallisationstemperatur einen Änderungssprung von Eigenschaften, beispielsweise des spezifischen Volumens, aufweisen, erfolgt bei den glasbildenden Schmelzen eine allmähliche Änderung der Eigenschaft mit dem Abkühlen, bis zum Erreichen einer hohen Viskosität, die weitere Umordnungen der Struktureinheiten zur Gleichgewichtseinstellung verzögert bzw. unterbindet. Glasige Festkörper weisen dementsprechend keinen Schmelzpunkt sondern einen Transformationsbereich mit Viskositäten um 10^{13} dPa-s auf, in dem der Übergang von der Schmelze zu einem glasig-amorphen Festkörper vollzogen wird, der sich dann in einem metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Wendepunkt der Viskositäts-Temperatur-Kurve wird als Transformationstemperatur T_g bezeichnet. Die Glasverarbeitung erfolgt in der Regel im Viskositätsbereich um 10^3 dPa-s (T_{work}). Im Verarbeitungsgebiet eines Glases interessiert der Fixpunkt bei $10^{7,5}$ dPa-s, der als T_{soft} oder Littleton-Punkt bezeichnet wird. Je nachdem, ob sich der Verarbeitungsbereich $\Delta(T_{\text{soft}} - T_{\text{work}})$ über einen schmalen oder breiten Temperaturbereich erstreckt, unterscheidet man sogenannte „kurze“ oder „lange“ Gläser. [106]

Die Energieunterschiede zwischen thermodynamisch stabilen Kristallen und metastabilen Gläsern der selben Zusammensetzung sind gering, woraus geschlossen werden kann, dass im Glas die selben Bindungszustände bzw. Struktureinheiten im Nahordnungsbereich wie in Kristallen vorliegen müssen (z.B. in Silicaten der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder). Während die Struktureinheiten im Kristall periodisch angeordnet sind, bilden sie im Glas ein unregelmäßiges dreidimensionales Netzwerk.

Die von Zachariasen und Warren begründete Netzwerkhypothese zur Strukturbeschreibung von Gläsern teilt die Komponenten eines Glases ein in Netzwerkbildner (Oxide der kleinen Kationen mit den Koordinationszahlen 3 und 4, z.B. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2), Netzwerkwandler (z.B. Alkali- und Erdalkalioxide) und sogenannte Zwischenoxide (z.B. Al_2O_3), die in Abhängigkeit von den weiteren Glaskomponenten als Netzwerkbildner oder –wandler fungieren können. Durch den Einfluss der in das Netzwerk eingebauten Netzwerkwandler entstehen Sauerstoff-Trennstellen, d.h. Brücken-

spaltungen, die eine Lockerung des Strukturverbandes bewirken, wodurch Eigenschaftsänderungen hervorgerufen werden, wie beispielsweise die Herabsetzung der Transformations-temperatur [107].

Ein großer Effekt von geringen Zusätzen an Glaskomponenten ist immer dann zu verzeichnen, wenn das Netzwerk ohne die Zusätze entweder eine hohe Anzahl an Sauerstoffbrücken oder Sauerstofftrennstellen aufweist. [108]

Für die Anwendung geeigneter Gläser in glaskeramischen Kompositen müssen Gemenge zu Gläsern aufgeschmolzen und vorzerkleinert werden (z. B. durch Fritten der heißen Glasschmelze). Es erfolgt anschließend eine Pulverherstellung aus den Glasfritten über Vorzerkleinerung, trockene Feinmahlung in Schwingmühlen und anschließend eine Feinstmahlung in Lösungsmitteln unter Anwendung von Hochgeschwindigkeitsattritormühlen. Die erhaltene Suspension wird dann über Rotationsvakuumverdampfer oder einen Sprühgranulator getrocknet. Das Glaspulver kann dann nach Zusatz der kristallinen Pulverkomponente (der sogenannten „Dispersphase“) keramtechnologisch weiterverarbeitet werden.

6.1.1. Thermisches Dehnungsverhalten der Gläser

Die Wärmedehnungswerte, die bei Gläsern isotrop sind, werden als stoffspezifische Größe durch die molekularen Bindungskräfte im Strukturverband bestimmt. Netzwerkmodifizierende Oxide haben einen großen Einfluss auf das Wärmedehnungsverhalten aufgrund der Ausbildung von Sauerstofftrennstellen. Dementsprechend erhöht der Einbau von Alkalien die Wärmedehnung stark. Hingegen kann der Einbau mehrwertiger Oxide und Ionen mit hoher Feldstärke zu einer Verminderung der Wärmedehnung führen, wenn die durch Sauerstoff-Brückensprengung erzielte Netzwerklöcherung durch Verstärkung der Bindefestigkeit kompensiert wird. [106]

Die Ausdehnungskurve ($\alpha = f(T-T_0)$) bei statischer Heizrate ist auch in einzelnen Temperaturabschnitten nur näherungsweise eine Gerade [107]. Der lineare thermische Längenausdehnungskoeffizient α (oder TEC) wird deshalb als Mittelwert für einen Temperaturbereich angegeben:

$$\Delta T = T - T_0 \quad (5)$$

$$\frac{l}{l_0} = 1 + \alpha \cdot (T - T_0) \quad l: \text{Länge der Probe bei } T; l_0: \text{Länge der Probe bei } T_0. \quad (6)$$

6.1.2. Dielektrische Eigenschaften der Gläser

Permittivität

Bei dielektrischen glasigen oder keramischen Werkstoffen sind die Elektronen infolge des bestehenden Bindungscharakters (anteilig Ionen- und Atombindung) relativ stark an den Atomkern gebunden. Demzufolge haben diese Werkstoffe eine sehr geringe Elektronenleitfähigkeit ($< 10^{-8} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). [109] Werden sie einem elektrischen Feld E ausgesetzt, so erfolgt in der Regel kein Ladungstransport durch Elektronenwanderung, sondern es tritt lediglich eine Ausrichtung vorhandener Ladungen ein sowie eine Ladungsverschiebung vorher neutraler Bausteine, die zu einer Polarisierung P und damit zur Entstehung eines elektrischen Dipolmomentes führt, das der von außen wirkenden Feldstärke E entgegengerichtet ist. Die Dipolladungen kompensieren sich im Inneren des Werkstoffs, lediglich an den Oberflächen entstehen negative und positive Volumenladungen, die nicht kompensiert werden. Die mögliche Gesamtladungsdichte D auf den Platten eines Kondensators, zwischen denen sich der dielektrische Werkstoff befindet, erhöht sich gegenüber einem Plattenkondensator im Vakuum [110]:

$$D_{\text{Vak}} = \epsilon_0 E \quad (7)$$

um den Betrag, der zur Kompensation der Polarisierung P des Dielektrikums nötig ist:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (8)$$

D – Ladungsdichte auf den Kondensatorplatten

E – elektrische Feldstärke

ϵ_0 – Elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

P – Polarisierung der Probe.

Als Proportionalitätsfaktor zwischen der Vakuumladungsdichte $\epsilon_0 E$ und der durch ein Dielektrikum zwischen den Platten resultierenden Gesamtladungsdichte D ist die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r definiert.

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (9)$$

ϵ_r – relative Dielektrizitätszahl (oder Permittivität)

Das Umstellen von Gleichung (8) nach P sowie das Einsetzen von Gleichung (9) führt zu einem Ausdruck für die Polarisierung des Kondensatorwerkstoffs:

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad (10)$$

Der Faktor $(\epsilon_r - 1) = X$ wird als dielektrische Suszeptibilität definiert. [109] Zur Charakterisierung von dielektrischen Werkstoffen wird üblicherweise die relative Permittivität ϵ_r [111] angegeben.

Nach APPEN und BRESKER [112] erhöht sich die Permittivität in Gläsern mit zunehmender Sauerstoffbrückensprengung und mit abnehmender Feldstärke der Netzwerk wandler. In Gläsern ist das Sauerstoffion das am leichtesten polarisierbare Ion. Eine Einführung von Netzwerk wandlern wird durch Bildung der leichter polarisierbaren Trennstellensauerstoffe die Dielektrizitätskonstante erhöhen. Mit abnehmender Feldstärke der Alkali- und Erdalkalitionen erhöht sich die Permittivität. Bei den Nebengruppenelementen macht sich deren eigene Polarisierbarkeit bemerkbar und erhöht die Permittivität.

Dielektrische Verluste

Befindet sich zwischen den Platten eines Kondensators ein Vakuum, so beträgt der Phasenwinkels δ zwischen Spannung und Stromstärke $\pi/2$ oder 90° . Beim Einbringen eines dielektrischen Werkstoffs zwischen die Platten des Kondensators findet beim Anlegen eines elektrischen Feldes aufgrund der Polarisationserscheinungen im Werkstoff eine Verschiebung des Phasenwinkels δ zwischen Strom und Spannung statt. Die aufgrund der Polarisierung auftretende Dissipation der elektrischen Energie verursacht dielektrische Verluste, wodurch der Winkel δ kleiner als 90° wird. Als quantitatives Maß für den Energieverbrauch wird der Tangens des Winkels δ angegeben, der auch als Verlustfaktor bezeichnet wird und gleich dem Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung ist. [105]

Ebenso wie die Permittivität sind die dielektrischen Verluste von der Werkstoffzusammensetzung, der Temperatur und der Frequenz abhängig.

SCHOLZE beschreibt die bei Gläsern auftretenden dielektrischen Verluste [105]:

a) Leitungsverluste

Netzwerk wandler können sich durch das Netzwerk bewegen und erzeugen Leitungsverluste, die sich mit steigender Temperatur erhöhen.

b) Relaxationsverluste

Die Ionen können dem Feld nur in kleinen Bewegungen folgen. Dies verursacht die sogenannten Relaxationsverluste, die insbesondere im Bereich niedriger Frequenzen auftreten. Sie sind abhängig von der jeweiligen Festigkeit des Strukturverbandes und erhöhen sich demzufolge mit steigender Temperatur.

c) Resonanzverluste

Bei hohen Frequenzen kann Resonanz mit den Eigenschwingungen der Ionen auftreten. Es entstehen Resonanzverluste. Schwere Ionen schwingen langsamer und erzeugen die Resonanzverluste bei etwas tieferen Frequenzen.

d) Deformationsverluste

Einzelne Bereiche des Glasnetzwerkes können polarisiert werden und dadurch elektrische Energie verbrauchen, was vor allem das Verhalten bei tiefen Temperaturen beeinflusst. Gläser mit starren Netzwerken und niedrigen Gehalten an leicht beweglichen Ionen weisen geringe dielektrische Verluste auf. Bei niedrigen Frequenzen macht sich insbesondere die Beweglichkeit der Alkaliionen eines Glases durch Verluste bemerkbar. Großvolumige Ionen (z.B. Ba^{2+}) können die Beweglichkeit der kleinen niedrig geladenen Ionen einschränken und dadurch die Verluste senken.

Die dielektrischen Verluste von Gläsern sind im Allgemeinen höher als die von kristallinen Phasen, so dass für die dielektrischen Verluste von gesinterten LTCC-Substraten der Volumenanteil, die Zusammensetzung und Eigenschaften der Restglasphase eine besondere Rolle spielen.

6.1.3. Gläser im Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

6.1.3.1. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläser (CABAL-Gläser)

Boratgläser weisen gegenüber den in vielen Applikationen verwendeten Silicatgläsern deutlich niedrigere Schmelztemperaturen auf. Allerdings zeigen sie oft eine geringe hydrolytische Beständigkeit. Außerdem zeigen sie im Gegensatz zu vielen Silicatgläsern keine additiven Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung sondern häufig Extremwerte der Eigenschaften wie z.B. Dichte, Brechungsindex und thermische Dehnung. Dies ist zurückzuführen auf die Änderung des Koordinationszustandes der netzwerkbildenden Bor-Atome durch Einführung von netzwerk wandelnden Oxiden. [105] Der Zusatz von Al_2O_3 führt zu einer weiteren Komplizierung der Zusammensetzung-Eigenschafts-Abhängigkeit. [113]

HIRAYAMA [114] und KLYUEV et.al. [113] untersuchten die ternären Alumoboratglassysteme mit MgO , CaO , SrO , und BaO . Die Ausdehnung der Glasbildungsgebiete nimmt mit zunehmender Ionengröße der Erdalkalien zu. Einige der Erdalkalialumoboratgläser weisen ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften auf. Sie besitzen einen höheren elektrischen Widerstand als Quarzglas, aber eine niedrige Liquidustemperatur. [106]

Die CABAL-Gläser wurden eingehend von OWEN hinsichtlich ihres elektrischen Widerstandes, der dielektrischen Eigenschaften und der thermischen Dehnung in Abhängigkeit von der Struktur dieser Gläser untersucht. [115], [116], [117] Der spezifische Widerstand ist teilweise höher als der von synthetischem Kieselglas. Die Aktivierungsenergie für Leitungsmechanismen ist doppelt so hoch wie bei Na_2O -haltigen Gläsern. Die Leitungsvorgänge in den CABAL-Gläsern werden durch Bewegung von Sauerstoffionen im elektrischem Feld verursacht. Die Durchlässigkeit von z.B. als Verunreinigung vorhandene Natriumionen ist physikalisch behindert durch die große Menge an Calciumionen in den Löchern des Netzwerks. Die von OWEN [116] untersuchten CABAL-Gläser wiesen niedrige dielektrische Verluste auf; bei Raumtemperatur ist $\tan \delta < 10^{-3}$ (Untersuchungen bei niedrigen Frequenzen bis 5 kHz).

OWEN [115] postuliert den Aufbau der CABAL-Glasstruktur je nach Zusammensetzung aus BO_3 -Gruppen (Dreiecke), BO_4 -Gruppen (Tetraeder), Brücken- und Nichtbrückensauerstoffionen, interstitialen Ca-Ionen zum Ladungsausgleich und AlO_4 -Gruppen (Tetraeder).

Die von ihm ermittelten Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung korrelieren sehr gut mit dem von STEVELS [118], ABE [119] und WARREN [120] beschriebenen Modellen zur Struktur der Boratgläser und der auftretenden Eigenschaftsänderung aufgrund des als Borsäureanomalie beschriebenen Phänomens.

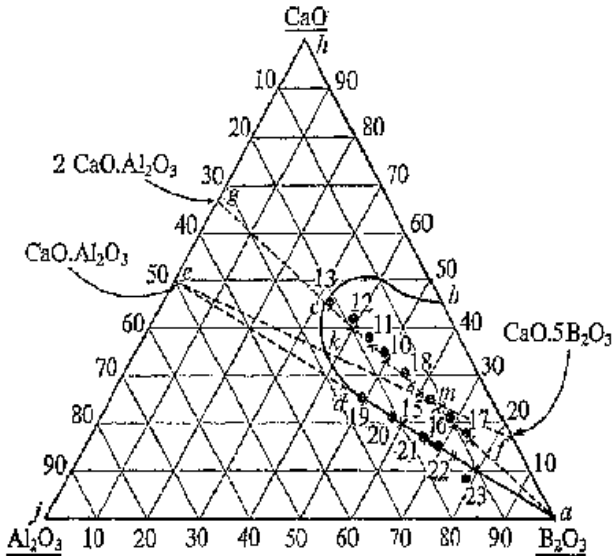


Abb. 9: Dreistoffsystem $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (in Mol.-%), entnommen [115]

Das Glasbildungsgebiet (Glasbildung unter üblichen Kühlbedingungen) der sogenannten CABAL-Gläser ($\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) wurde von MOORE und WINKELMANN [121] ermittelt. In Abb. 9 ist das Dreistoffsystem $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach OWEN (entnommen aus [115]) dargestellt.

Eine Grenze der Glasbildung wird durch die Linie $1 \text{ CaO} * 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (Linie: a-e) im ternären Phasendiagramm bestimmt, die Grenze für die Bildung von vierfach koordinierten Al-Ionen mit Sauerstoffionen (Bildung von AlO_4 -Tetraedern ist hier gerade noch gewährleistet). In der B_2O_3 -reichen Ecke des Phasendiagramms bis zur Zusammensetzung $\text{CaO} * 5 \text{ B}_2\text{O}_3$ wurde ein Gebiet von zwei nicht mischbaren Phasen ermittelt.

Aufgrund seines Radienverhältnisses zum Sauerstoffion $r_{\text{Al}^{3+}}:r_{\text{O}}=0,43$ liegt das Al^{3+} -Ion an der Grenze zwischen 4er und 6er Koordination. Es kann bei silicatischen Gläsern als Netzwerkbildner einen Teil des Si^{4+} ersetzen. Al^{3+} ist dann tetraedrisch koordiniert ($[\text{AlO}_4]$ -Koordination) und benötigt einen Ladungsausgleich durch Bindung an einen Netzwerkwandler, wodurch es weniger fest in das Netzwerk eingebunden ist als das oktaedrisch koordinierte Al^{3+} im Korund. Überschüssige Al^{3+} -Ionen treten im Glas als Netzwerkwandler mit 6er Koordination ($[\text{AlO}_6]$) auf, was ebenfalls zu einer Lockerung der Struktur führt. [105] Im Boratglas wird Al^{3+} das B^{3+} -Ion als Netzwerkbildner aufgrund des Größenunterschieds der Ionen (Al^{3+} : 0,057 nm; B^{3+} : 0,02 nm [122]) nicht ersetzen können.

OWEN konnte schlussfolgern, dass die AlO_4 -Tetraeder nicht für die Abschirmung der BO_4 -Tetraeder ins Netzwerk eingebaut sind, sondern dass zwei separate Netzwerke (BO_4 - und AlO_4 -Netzwerk) nebeneinander vorliegen, d.h. eine Separation in zwei Phasen zu verzeichnen ist. Hierbei bildet das AlO_4 -Netzwerk die kontinuierliche Phase, in der die BO_4 -Phase verteilt ist (Dispersphase). Auch KLYUEV et.al. [113] beschreibt, dass durch Einführung von Al_2O_3 in das binäre $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -System das

vorhandene dreidimensionale Borat-Netzwerk teilweise zerstört wird. Dadurch wird die Transformationstemperatur herabgesetzt, bzw. bei höheren Al₂O₃-Gehalten schwächer gesteigert, als dies zu erwarten wäre. Das Al³⁺-Ion konkurriert mit dem B³⁺-Ion um den mittels CaO eingeführten Sauerstoff und bildet die Strukturgruppe [AlO_{4/2}]²⁺. Dadurch reduziert sich die Anzahl der BO_{4/2}⁻-Gruppen und es steigt die Anzahl der BO_{3/2}⁻-Gruppen. Die sich einstellenden Strukturverhältnisse hängen sowohl vom CaO : B₂O₃-Verhältnis als auch von der Menge des eingeführten Al₂O₃ ab. [113]

6.1.3.2. Lanthanborat-Gläser

Nur wenige Publikationen sind auf dem Gebiet der Erdalkali-Lanthanborat-Gläser zu verzeichnen.

Das binäre Phasendiagramm La₂O₃-B₂O₃ und die auftretenden kristallinen Verbindungen (3 La₂O₃·B₂O₃, La₂O₃·3B₂O₃, La₂O₃· B₂O₃) sowie deren Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen wurden von LEVIN, ROBBINS und WARING [123] beschrieben. IMAOKA [124] untersuchte die Grenzen der Glasbildung in binären Boratsystemen, darunter auch La₂O₃-B₂O₃ und CaO-B₂O₃ (Glasbildung zwischen 81,0 - 71,8 bzw. 72,9 - 58,9 Mol-% B₂O₃). Über die Glasbildung im binären System La₂O₃-B₂O₃ wird in [125], [126], [127] und [128] berichtet. Im Bereich zwischen 20 und 28 Mol.-% La₂O₃ können Gläser unter üblichen Bedingungen zwischen 1000 und 1300 °C erschmolzen werden, die eine sehr niedrige Viskosität aufweisen. Bei niedrigeren oder höheren La₂O₃-Konzentrationen treten nicht mischbare Phasen auf. Gläser mit 20 bis 25 Mol.-% La₂O₃ zeigen im Vergleich mit anderen binären Boratgläsern die minimalsten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten: um 6·10⁻⁶/K, aber die höchsten Transformationspunkte um ca. 680 °C. Sie weisen eine starke Tendenz zur Kristallisation auf; nach Temperung bei 700 °C über 6 Stunden erfolgte die Umwandlung zu kristallinem LaB₃O₆. Die LaB₃O₆-Kristalle enthalten Ketten von B₃O₆-Gruppen. Jede B₃O₆-Gruppe besteht aus einem BO₄-Tetraeder, der über seine Ecken mit einem BO₃-Dreieck verbunden ist. Das Lanthanion sitzt zwischen den Ketten in 10er Koordination. Während zwei der drei Sauerstoffionen im BO₃-Dreieck mit dem Tetraeder der Kette verbunden sind, ist das dritte kovalent an das Borion der Nachbarkette gebunden und formt so ein dreidimensionales Netzwerk. Das La³⁺-Ion im Glas wirkt als Netzwerkwandler. IR- und Raman-Untersuchungen der Gläser lassen erkennen, dass große Ähnlichkeiten in der Nahordnungsstruktur von glasiger und kristalliner Phase bestehen.

Mittels nichtisothermer Temperung wurde das Kristallisationsverhalten von La₂O₃·nB₂O₃-Gläsern (n=2, 3, 4) untersucht [128]. Als kristalline Phasen wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Brenntemperatur tt-LaBO₃, LaB₃O₆ und eine unbekannte Phase (vermutlich eine polymorphe Form des LaB₃O₆) identifiziert, wobei oberflächeninduzierte Keimbildung dominierend ist.

Wird ein Teil des B₂O₃ im Glas durch Al₂O₃ ersetzt, so erweitert sich der Glasbildungsbereich und die hydrolytische Beständigkeit der Gläser verbessert sich. Durch den Ersatz vergrößert sich das molare Volumen und der thermische Ausdehnungskoeffizient, aber die Transformationstemperatur des Glases verringert sich.[129] Derartige Gläser wurden zur Abdichtung von Titan für Anwendungen in der Biomedizin und Raumfahrt entwickelt. Aufgrund des Zusatzes von Al₂O₃ erfolgte ein Ersatz der BO₄-Gruppen durch AlO₄-Gruppen in den Doppelketten. Es entsteht ein komplexeres Aluminoborat-Netzwerk, in dem drei- und vierfach koordiniertes Bor sowie vier-, fünf- und sechsfach koordiniertes

Aluminium miteinander verknüpft ist. Das Lanthanion kompensiert als Netzwerkwandler die negativen Ladungen im Netzwerk. [130]

Erdalkali-Lanthanboratgläser wurden zuerst aufgrund ihres hohen Brechungsindex und der geringen Dispersion als optische Gläser entwickelt. Die Einführung von La_2O_3 in Erdalkaliboratgläser verbessert die hydrolytische Beständigkeit sehr stark. Eine Transformationstemperatur um ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$, eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit und äußerst geringe Gasdurchlässigkeit lassen die Erdalkali-Lanthanborat-Gläser für spezielle Anwendungen zum hermetischen Abdichten interessant erscheinen. Die ternären Erdalkali-Lanthanboratgläser weisen eine sehr komplexe Struktur auf. Der Anteil an RO verringert die Anzahl der BO_4 -Gruppen. Die Anteile an Netzwerkbaugruppen sind abhängig von der Art des Erdalkaliions und dem Verhältnis von R zu Lanthan. Verglichen mit weiteren Erdalkali-Lanthanboratgläsern zeigt Calciumlanthanboratglas den größten Glasbildungsbereich. [131]

DONOHUE [103] beschreibt ebenfalls, dass durch die Einführung von seltenen Erden in ein Calciumboratglas die hydrolytische Beständigkeit verbessert wird, so dass eine Mahlung der Gläser in Wasser erfolgen konnte.

CHAKRABARTI et.al. [132] und DYAMANT et. al. [133] untersuchten die Kristallisation von Gläsern des Systems $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit B_2O_3 -Anteilen $> 50\text{ Mol-}\%$, da diese kristallisierten Gläser zunehmend Interesse auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik und der Laserwerkstoffe finden. Als kristalline Hauptphase tritt orthorhombisches tt-Lanthanborat LaBO_3 auf. Außerdem wurden geringe Anteile an kristallinen Calciumlanthanboraten unterschiedlicher Stöchiometrie detektiert.

6.2. Synthese und Eigenschaften von ausgewählten Gläsern aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für die Komposite

6.2.1. Synthesekonzept

CLB-Gläser

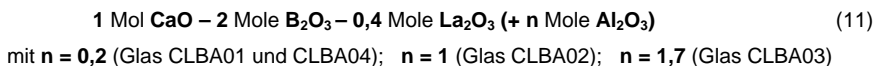
Ausgehend von der Glaszusammensetzung: 1 Mol CaO – 2 Mole B_2O_3 – 0,4 Mole La_2O_3 in Anlehnung an Donohue [103] wurden vier CLB-Gläser mit Additiven von Alkalioxiden und SiO_2 (< 5 Mol.-%) hergestellt und untersucht (siehe Tabelle 4 auf Seite 31). Es sollte ermittelt werden, welchen Einfluss die geringen Alkalioxid-Zusätze an Li_2O und Na_2O , sowie SiO_2 auf die Glaseigenschaften, die Kristallisationsneigung des Glases und die nachfolgende Kompositherstellung mit Korund (siehe 6.2. und 6.4.4.1.) ausüben.

CLBA-Gläser

Außerdem wurden vier alkalifreie $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ - Gläser untersucht, bei denen Al_2O_3 als zusätzlicher Glasbestandteil sowie geringe Mengen der Additive TiO_2 , SiO_2 und MgO in das Glas eingeführt wurden. Hierbei sollte ermittelt werden, ob ein Teil der Al_2O_3 -Komponente des Kompositwerkstoffs bereits in das Glas eingebaut werden kann, um dann mit höheren Glasanteilen (> 50 Vol.-%) und verringertem Korundzusatz die Kompositherstellung - bei konstanter Gesamtbilanz an Al_2O_3 - durchführen zu können (siehe 6.4.4.2.). Dieser Ansatz zielte auf das Erreichen einer hohen Verdichtung/geringen Porosität der Komposite ab, wobei die guten thermischen und dielektrischen Eigenschaften eines Kompositwerkstoffs, der aus CLB-Glas und Korund herstellbar ist [103], beibehalten werden sollten.

Der Al_2O_3 -Zusatz erfolgte insbesondere unter dem Gesichtspunkt, das Fließverhalten des Glases im Sinterbereich und die Kristallisationsneigung zu verändern. Al_2O_3 -Zusätze können den Verarbeitungsbereich eines Glases „verlängern“ und Gläser kristallisationsstabiler machen. [134]

Auch hierfür wurde die Glaszusammensetzung von etwa



zugrunde gelegt.

Das Glas CLBA04 enthielt neben Al_2O_3 keine weiteren Zusätze.

Hingegen wurden den Gläsern CLBA01 bis 03 zusätzlich geringe Mengen an SiO_2 und MgO (in der Summe < 2 Mol.-%) zugesetzt, um eine weitere Möglichkeit der geringen Modifizierung/Justierung des Viskositäts-Temperaturverhaltens der Gläser zu testen. Außerdem wurde TiO_2 bei den Gläsern CLBA01 bis 03 als kristallisationsförderndes Additiv (3 – 4 Mol.-%) zugegeben, um die durch den Al_2O_3 -Zusatz herabgesetzte Kristallisationsneigung zu kompensieren und eine Kristallisation der Gläser nach dem Dichtsintern zu fördern. Dabei wurde die Erfahrung, dass TiO_2 -Zusätze als heterogene Keimbildner für Gläser eingesetzt werden können, zugrunde gelegt [135]. Alkalien wurden nicht zugesetzt, um die dielektrischen Werte nicht durch ggf. auftretende Leitungsverluste zu verschlechtern.

Die Anzahl der Gläser zur Einbeziehung in die Untersuchungen musste auf die beschriebenen Varianten beschränkt werden, da aus allen Gläsern glaskeramische Komposite anzufertigen und hinsichtlich ihres Sinter-Kristallisationsverhaltens und erzielter Eigenschaften zu untersuchen waren.

In Abb. 10 ist die gewählte Zusammensetzung für die CLB- und CLBA-Gläser im CaO-La₂O₃-B₂O₃-Dreistoffsystem dargestellt. In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen der untersuchten CaO-(La/Al)₂O₃-B₂O₃-Gläser (in Mol-%) zusammengestellt.

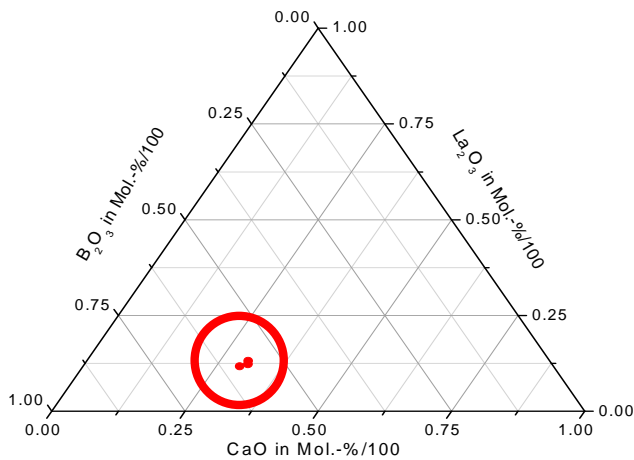


Abb. 10:
Zusammensetzung der 4 CLB- und 4 CLBA-Gläser,
bezogen auf die Anteile an CaO, B₂O₃ und La₂O₃
(ohne Berücksichtigung des Al₂O₃-Zusatzes und
der Zusätze an SiO₂, MgO und TiO₂ < 5 Mol.-%)

6.2.2. Glasherstellung und Untersuchungsmethoden

Für die Glasherstellung wurden Gemenge der Ausgangsstoffe in einem Turbolamischer der Fa. WAB 30 min behandelt, diese dann in einer Planeten-Kugelmühle PM 400 mit Achatgarnitur der Fa. Retsch weiterhin homogenisiert und nach Siebung der vermahlene Pulver aufgeschmolzen. Die Schmelze erfolgte in Pt/Rh-Tiegeln im Muffelofen (HT1700 von Nabertherm). Die Schmelztemperatur wurde so eingestellt, dass für das Ausarbeiten der Schmelze eine Viskosität entsprechend T_{Werk} von etwa $\eta = 10^3 \text{ dPa s}$ erreicht wurde. Auf eine Stahlplatte ausgegossene und abgeschreckte Proben wurden anschließend in den Kühlöfen verbracht und dort ab ca. $(T_g + 30 \text{ K})$ mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 3 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesen Platten wurden Proben hergestellt (Sägen, Schleifen, Läppen), an denen folgende Untersuchungen durchgeführt wurden:

- Bestimmung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zwischen 30 und 400 °C (Messung der Wärmedehnung bis 900 °C) und
- Bestimmung des Transformationspunktes T_g mittels Netzsch Hochtemperaturdilatometer 402E; Probenhalter: Kieselglas; Anpressdruck: 15cN; Heizrate 5 (ggf. 10) K/min,
- Bestimmung der Permittivität ϵ_r und des dielektrischen Verlustes $\tan \delta$ zwischen 10 MHz bis 1 GHz mittels Impedanzanalysator HP 4291 A mit Messfassung für Dielektrika HP 16453A,
- Bestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens ausgehend von Bruchstücken der Platten mittels Rotationsviskosimeter Eigenbau-BAM98 mit Messkopf Haake VT550,
- XRD-Untersuchung getempertes Glasplatten mittels Röntgendiffraktometer (Philips PW 1710 Cu K_α -Strahlung, $d=1,54 \text{ \AA}$; Winkelbereich-Bereich 2θ : 10 - 70; Steps:0,03) und parallel dazu,
- die Untersuchung von Anschliffen der getemperten kompakten Proben zur Ermittlung des Phasenbestandes mittels Rasterelektronenmikroskop Gemini 1530 VP von Zeiss mit EDX-System der Fa. Oxford-Instruments,
- Ermittlung der hydrolytischen Beständigkeit an Glasgrieß nach DIN ISO 719 [136].

Ein Teil der Glasschmelze wurde in dest. Wasser gefrittet, anschließend mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Fritte wurde aufgemahlen (Scheibenschwingmühle Pulverisette 9 von Fritsch mit Achatbecher) und $< 40 \mu\text{m}$ abgesiebt. An diesen Pulverproben wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Bestimmung der Reindichte mittels Heliumpyknometer AccuPyc 1330 der Fa. Micromeritics,
- Thermoanalyse (DTG, DTA) zur Untersuchung des Erweichungs-, Sinter- und Phasenumwandlungsverhaltens an Pulvern mittels Thermoanalysator von Setaram,
- XRD-Phasenanalysen an zu Tabletten verpressten und gesinterten Proben (Presshilfsmittel: Uniox 20000 von Nippon Oil & Fats Co. Ltd., Tokyo).

6.2.3. Zusammensetzung und Eigenschaften der Gläser

In Tabelle 4 sind die gewählten Glaszusammensetzungen (in Mol-%) und die ermittelten Eigenschaften der erschmolzenen Gläser zusammengestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der CaO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-Gläser und ermittelte Glaseigenschaften

Glaszusammensetzung in Mol-%								
Oxid	CaO-La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Gläser				CaO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Gläser			
	CLB 01	CLB 02	CLB 03	CLB 04	CLBA 01	CLBA 02	CLBA 03	CLBA 04
CaO	29,6	28,6	30,0	30,0	27,4	22,4	19,2	29,0
La ₂ O ₃	11,8	11,4	13,0	13,0	10,8	8,9	7,6	11,4
B ₂ O ₃	55,0	57,2	56,0	57,0	51,0	41,8	35,8	53,9
Al ₂ O ₃					5,4	22,4	33,5	5,7
Li ₂ O	1,4	1,4						
Na ₂ O	1,7	1,4						
SiO ₂	0,5		1,0		1,4	1,1	1,0	
MgO					0,2	0,2	0,2	
TiO ₂					3,8	3,2	2,7	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Eigenschaftskenndaten								
Einschmelztemperatur in °C	1300	1300	1300	1300	1325	1350	1545	1325
α (30-400°C) in ppm/K	9,4	9,2	9,0	9,4	8,7	6,6	6,7	8,8
T _{gD} ** in °C	604	605	638	637	631	636	666	626
ϵ_r^*	10,0	9,7	10,1	10,0	9,8	9,8	8,8	9,6
$\tan \delta \cdot 10^{-3} *$	1,8	1,5	2,2	2,2	2,3	2,0	1,8	2,4
ρ_{Rein} in g/cm ³	3,52	3,50	3,64	3,62	3,48	3,26	3,15	3,47
Hydrolytische Klasse	HGB 4	HGB 4	HGB 4	HGB 4	HGB 3	HGB 3	HGB 3	HGB 3
* Mittelwert 10 MHz bis 1 GHz; **Dilatometr. T _g (dT/dt: 5 /min)								
Thermoanalytische Ergebnisse (Angaben in °C; DTA mit dT/dt: 5 K/min)								
T _g	609	619	650	651	635	651	670	639
T _{Sint} (Peak)	676	688	709	708	698	714	757	705
T _{Krist. 1} (Peak)	728	751	775	771	789	814	852	727
T _{Krist. 2} (Peak)	756	765	855	831	844	858	892	797
T _{Krist. 3} (Peak)						913		
T _{Schmelz 1}	963	993	1014	1018	918	1002	1002	996
T _{Schmelz 2}	1039	1021	1039	1041				
T _{Schmelz 3}		1030		1043				

Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Reindichte $\rho_{(\text{Rein})}$, der dilatometrisch bestimmten Transformationstemperatur T_g (Dil.), des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (30-400 °C) sowie der Permittivität ϵ_r als Funktion des Al_2O_3 -Gehaltes der Gläser.

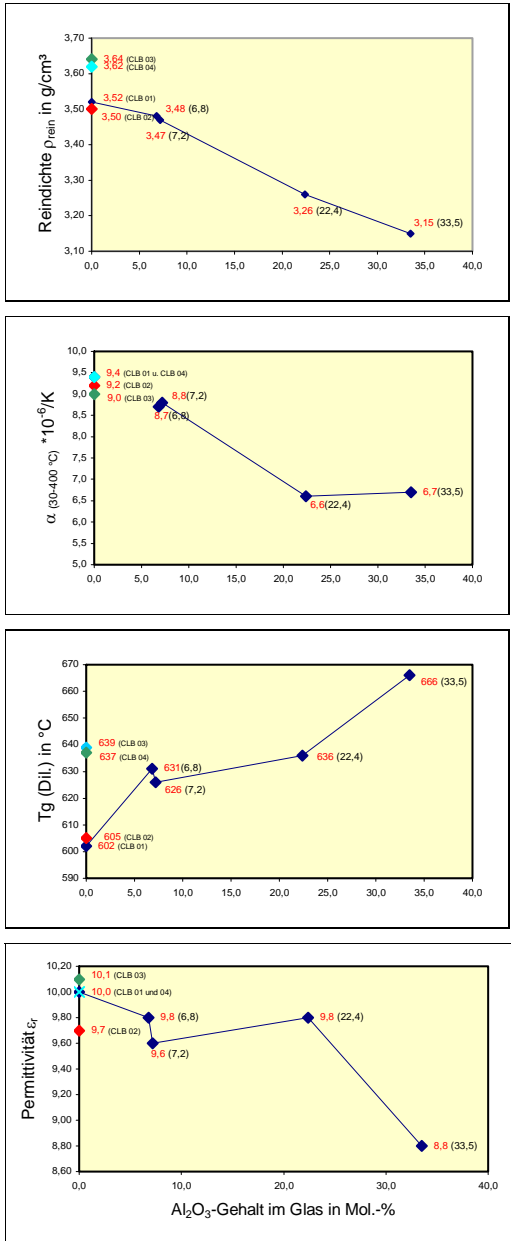


Abb. 11:

Abhängigkeit der

- -Reindichte $\rho_{(\text{Rein})}$,
- -des dilatometrischen Erweichungspunktes T_g (Dil.),
- -des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (30-400 °C) sowie
- -der Permittivität ϵ_r

von Al_2O_3 -Gehalt der Gläser

(in Klammern: Al_2O_3 -Gehalt der Proben in Mol.-%)

(Verbindungslinien zwischen den Messpunkten nur zur Orientierung)

Die **Reindichte** $\rho_{(\text{Rein})}$ der CLB-Gläser sinkt geringfügig durch Zugabe der Alkalioxide. Der zusätzliche Einbau von Al_2O_3 führt ebenfalls zu einer Herabsetzung der Reindichte. Die Reindichte ist im untersuchten Bereich linear abhängig vom Al_2O_3 -Gehalt.

Der **mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizient** der Gläser α (30-400 °C) sinkt deutlich durch Zusatz von Al_2O_3 (von 9,4 ppm/K für Glas CLB 04 ohne weitere Zusätze auf 6,6 ppm/K für Glas CLBA 02 mit 22,4 Mol-% Al_2O_3). Eine höherer Zusatz von Al_2O_3 zeigt dann keine weitere Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten (6,7 ppm/K für Glas CLBA 03 mit 33,5 Mol-% Al_2O_3).

Erwartungsgemäß wird die **Transformationstemperatur** T_g (DTA_Auswertung) durch Zugabe der Alkalioxide zu niedrigeren Temperaturen verschoben - von 637 °C (Glas CLB 04 ohne Alkalioxide) auf 602 °C (Glas CLB 01). Der Zusatz von Al_2O_3 führt zu einem geringen Anstieg von T_g bis auf 666 °C für CLBA 03 mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt.

Die **Permittivität** der Gläser sinkt durch den Al_2O_3 -Zusatz von etwa 10 (CLB-Gläser) auf minimal 8,8 beim Glas CLBA 03 mit dem höchsten Al_2O_3 - Gehalt. Der **dielektrische Verlust** $\tan \delta$ der Gläser ändert sich nur geringfügig. Er liegt zwischen $1,5$ und $2,4 \cdot 10^{-3}$ und schwankt damit im Fehlerbereich der Messung.

Die **hydrolytische Beständigkeit** der Gläser wird durch den Al_2O_3 -Einbau von Klasse HGB 4 auf HGB 3 verbessert.

6.2.3.1. Thermoanalytische Befunde

Das Erweichungs-, Sinter- und Phasenumwandlungsverhaltens der Gläser wurde an Pulvern ($d < 40 \mu\text{m}$) mittels Differentialthermoanalyse untersucht. Nach einem ersten Aufheizzyklus mit einer Heizrate von 5K/min bis 1100 °C wurden weitere zwei Heizzyklen zur Charakterisierung des Verhaltens der nach dem Aufschmelzen entstandenen Phasen durchgeführt. Abb. 12 zeigt als Beispiel die detaillierte DTA-Untersuchung des Glases CLB 01.

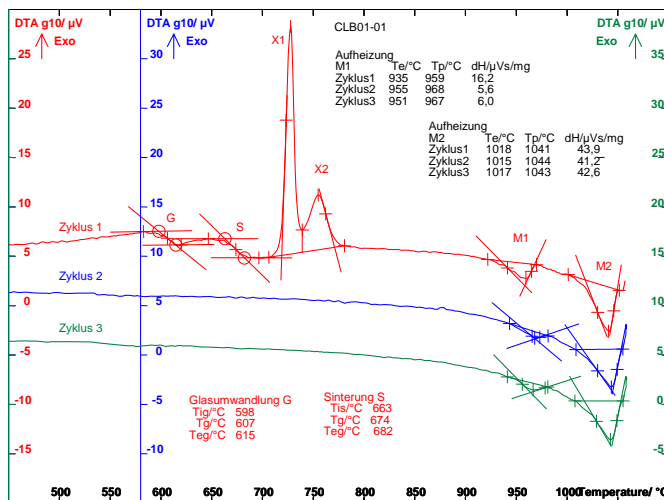


Abb. 12:

DTA-Kurven der ersten bis dritten Aufheizung von Glas CLB 01 im Temperaturbereich von 450 bis 1100 °C als Funktion der Temperatur

Beim erstmaligen Aufheizen des Glases CLB01 tritt die Glasumwandlung als eine schwache endotherme Stufe bei $T_g = 607 \text{ °C}$ auf. Die Sinterstufe ist als endothermer Effekt mit einem Maximum bei 674 °C zu beobachten. An die Sinterung schließen sich zwei ineinander übergehende deutlich exotherme Effekte X1 und X2 an, die mit der Kristallisation von zwei Phasen verbunden sind. Ein endothermer Peak bei 959 °C (M1) und ein weiterer bei 1041 °C (M2) können mit dem Aufschmelzen der gebildeten kristallinen Phasen verbunden sein. Im 2. und 3. Heizzyklus treten die endothermen Schmelzeffekte wieder auf. Der Effekt M2 bei 1041 °C zeigt dabei eine gute Reproduzierbarkeit bzgl. seiner Temperaturlage und der Größe des endothermen Effektes. Der Effekt M1 wird schwächer und verschiebt sich um etwa $+10 \text{ K}$. Bei der Abkühlung der Proben wurde jeweils nur ein exothermer Peak bei $1000 \text{ °C} \pm 3 \text{ K}$ beobachtet.

Die DTA-Kurven des ersten Heizzyklus der CLB-Gläser und der CLBA-Gläser sind in den Abb. 13 und 14 vergleichend zusammengefasst.

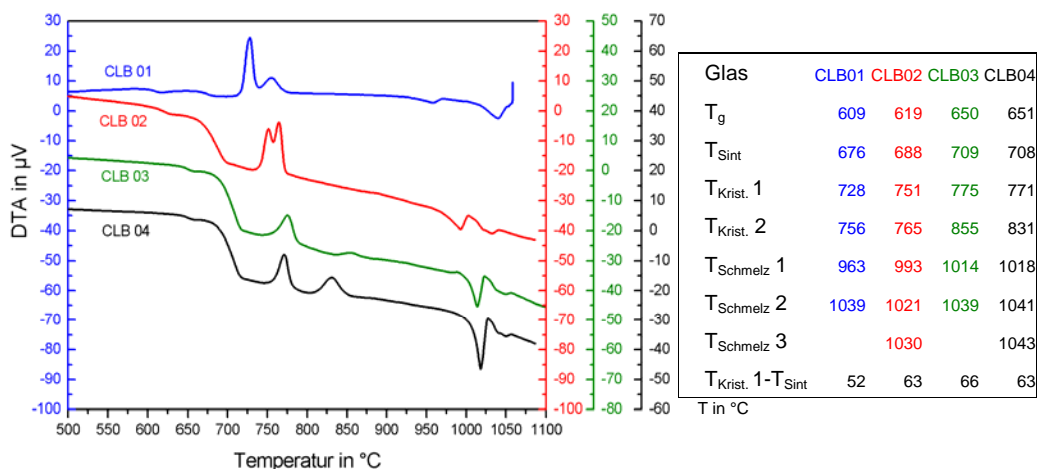


Abb. 13: DTA-Kurven der CLB-Gläser im Temperaturbereich 500 bis 1100 °C

Die alkalioxidfreien Gläsern CLB 03 und 04 zeigen eine Sinterstufe, die im Vergleich zu den alkalioxidhaltigen Gläsern CLB 01 und 02 um 20 bis 30 K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Auch die Kristallisationspeaks $T_{Krist. 1}$ und $T_{Krist. 2}$ sowie die Schmelztemperatur $T_{Schmelz 1}$ der auskristallisierten Phasen sind zu höheren Temperaturen verschoben. Der Abstand zwischen den Temperaturen des Maximums der Schwindungsrate und des ersten Kristallisationspeaks liegt zwischen 52 und 66 K.

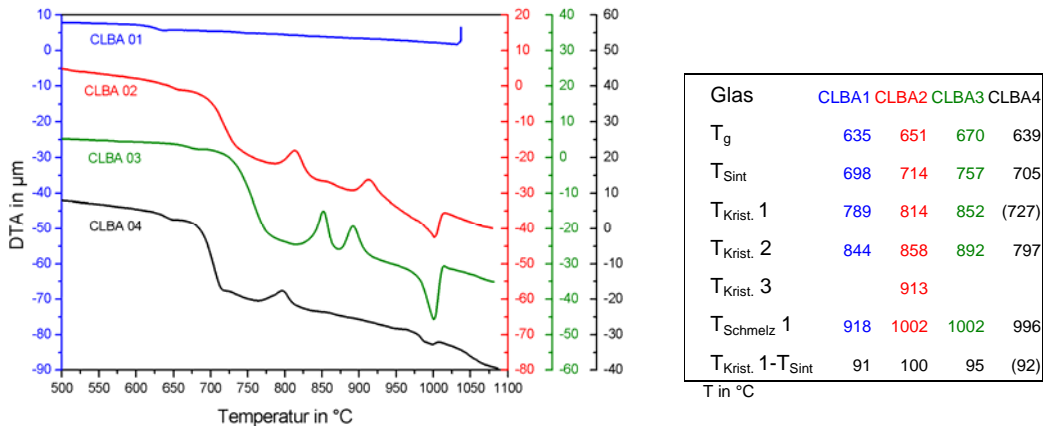


Abb. 14: DTA-Kurven der CLBA-Gläser im Temperaturbereich 500 bis 1100 °C

Bei Glas CLBA01 sind alle thermischen Effekte nur sehr schwach ausgeprägt. Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser wird die Sinterstufe und auch der erste Kristallisationspeak zu höheren Temperaturen verschoben (Variation um ca. + 60 K). Die Proben weisen im Bereich höherer Temperaturen ($T > 900$ °C) nur einen endothermen Peak auf, der auf das Schmelzen von nur einer Kristallphase hindeutet. Der Abstand zwischen den Temperaturen des Maximums der Schwindungsrate und des ersten Kristallisationspeaks liegt zwischen 91 und 100 K und ist damit um 30 bis 40 K höher als bei den Al_2O_3 -freien Gläsern.

6.2.3.2. XRD- und REM/EDX -Befunde

Zur Ermittlung der sich bildenden Kristallphasen wurden kompakte gekühlte Glasproben as fired (Herstellung siehe oben) im Bereich der mittels DTA ermittelten Sinter- bzw. Kristallisationsmaxima getempert (Heizrate: 5K/min, Halten: 30 min, rasches Abkühlen bei Raumtemperatur). Die Proben wurden anschließend senkrecht zur Oberfläche angeschliffen. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die gebildeten kristallinen Phasen identifiziert. Außerdem wurden die Anschliffe mittels REM und EDX untersucht.

Folgende kristalline Phasen wurden in den getemperten Gläsern nachgewiesen:

CLB 01 und CLB 02

- Tieftemperatur-Lanthanborat tt-LaBO₃ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 012-0762
- Calciumborat CaB₂O₄ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 032-0155
- Calciumlanthanborat CaLaB₇O₁₃ (monoklin) JCPDS-Nr.: 044-0353

CLB 03 und CLB 04 (alkalifrei)

- Tieftemperatur-Lanthanborat tt-LaBO₃ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 012-0762
- Hochtemperatur-Lanthanborat ht-LaBO₃ JCPDS-Nr.: 013-0571
- Calciumborat Ca₂B₂O₅ JCPDS-Nr.: 79-1516
- Calciumborat CaB₂O₄ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 032-0155
- Calciumlanthanborat CaLaB₇O₁₃ (monoklin) JCPDS-Nr.: 044-0353.

CLBA 01 und CLBA 02

Es wurden sehr geringe Anteile an tt-LaBO₃ nach Temperung bei 850 °C detektiert.

CLBA 03

Nach Temperung bei 760 °C wurden keine kristallinen Phasen identifiziert. Nach Temperung bei 890 °C wurden gefunden:

- Korund (hexagonal) JCPDS-Nr.: 046-1212
- Tieftemperatur-Lanthanborat tt-LaBO₃ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 012-0762
- Calciumalumborat CaAlBO₄ (orthorhombisch); JCPDS-Nr.: 019-0204
- Lanthanaluminiumborat LaAl_{2,03}(B₄O₁₀)O_{0,54} (hexagonal) JCPDS-Nr.: 087-0484

Im getemperten Glas CLBA 04 wurden keine kristallinen Anteile mittels XRD-Untersuchung gefunden.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Ergebnisse der XRD-Analyse zusammengefasst.

Tabelle 5: Kristalline Phasen in getemperten CLB-Gläsern (XRD-Ergebnisse)

Gläser	T _{Temp} in °C	DTA- Sinterpeak	DTA-Peak Kristallisation	Ermittelte Phasen			
				Hauptphase	Nebenphasen		
CLB 01	720 °C	676 °C	728 °C	tt-LaBO ₃	CaB ₂ O ₄	CaLaB ₇ O ₁₃	
	760 °C		756 °C	tt-LaBO ₃	CaB ₂ O ₄	CaLaB ₇ O ₁₃	
CLB 02	720 °C	688 °C	751 °C	tt-LaBO ₃	CaB ₂ O ₄	CaLaB ₇ O ₁₃	
	760 °C		765 °C	tt-LaBO ₃	CaB ₂ O ₄	CaLaB ₇ O ₁₃	
CLB 03	720 °C	709 °C		Glas			
	775 °C		775 °C	Ca ₂ B ₂ O ₅	ht-LaBO ₃	CaLaB ₇ O ₁₃	
	850 °C		855 °C	tt-LaBO ₃	CaLaB ₇ O ₁₃	CaB ₂ O ₄	
CLB 04	720 °C	708 °C		Glas			
	775 °C		771 °C	Ca ₂ B ₂ O ₅	ht-LaBO ₃	tt-LaBO ₃	CaLaB ₇ O ₁₃
	850 °C		831 °C	tt-LaBO ₃	CaLaB ₇ O ₁₃	CaB ₂ O ₄	

Tabelle 6: Kristalline Phasen in getemperten CLBA-Gläsern (XRD-Ergebnisse)

Gläser	T _{Temp} in °C	DTA- Sinterpeak	DTA-Peak Kristallisation	Ermittelte Phasen			
				Hauptphase	Nebenphasen		
CLBA 01	720 °C	698 °C	789 °C	Glas	-		
	850 °C		844 °C	Glas	sehr wenig tt-LaBO ₃		
CLBA 02	720 °C	714 °C	814 °C	Glas	-		
	850 °C		858 °C	Glas	sehr wenig tt-LaBO ₃		
CLBA 03	760 °C	757 °C		Glas	-		
	890 °C		892 °C	Korund	tt-LaBO ₃	CaAlBO ₄	LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54}
CLBA 04	720 °C	705 °C	727 °C	Glas	-		
	760 °C		797 °C	Glas	-		

Die Abb. 15 bis 18 zeigen die XRD-Diagramme der getemperten CLB-Gläser. Alle Diffraktogramme zeigen als x-Achse den Glanzwinkel 2 theta und als y-Achse die Intensität.

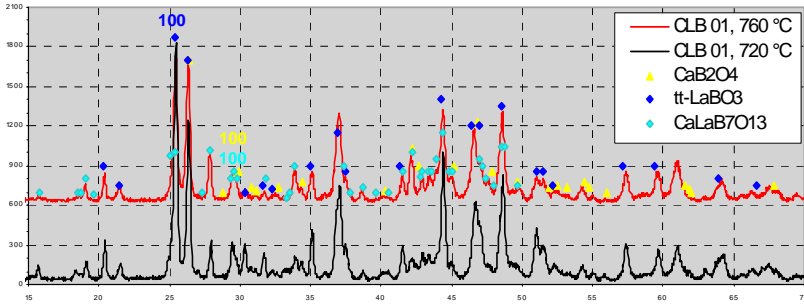


Abb. 15: XRD-Diagramm CLB 01: schwarz: 720 °C/30 min; rot: 760 °C/30 min;

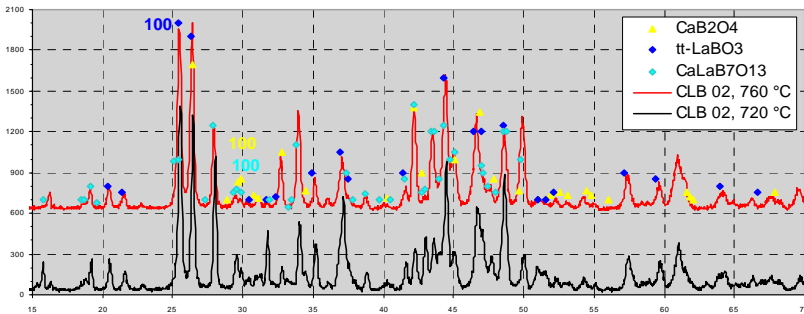


Abb. 16: XRD-Diagramm CLB 02: schwarz: 720 °C/30 min; rot: 760 °C/30 min;

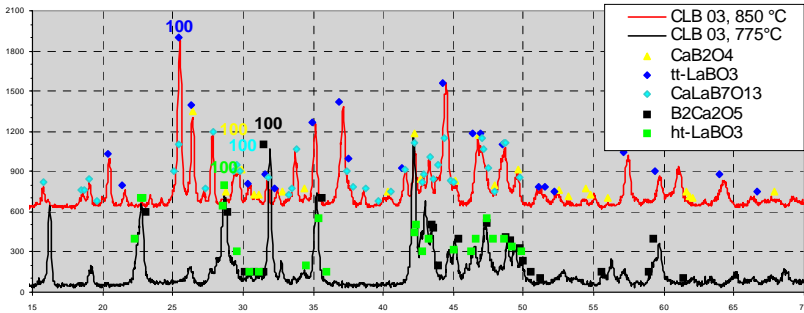


Abb. 17: XRD-Diagramm CLB 03: schwarz: 775 °C/30 min; rot: 850 °C/30 min;

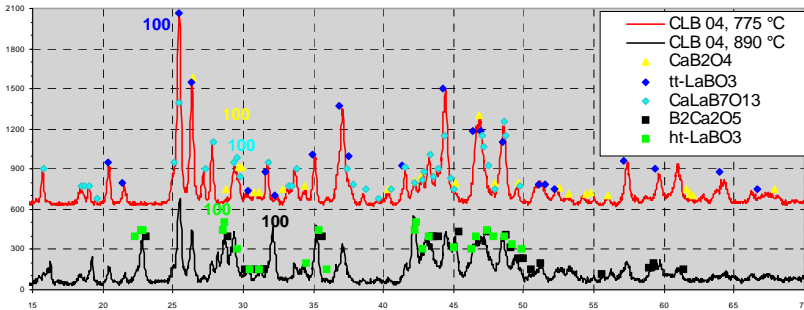


Abb. 18: XRD-Diagramm CLB 04: schwarz: 775 °C/30 min; rot: 850 °C/30 min;

Abb. 19 zeigt die XRD-Diagramme der getemperten CLBA-Gläser (Darstellung für CLBA 04 fehlt, da keine Kristallisation erfolgte).

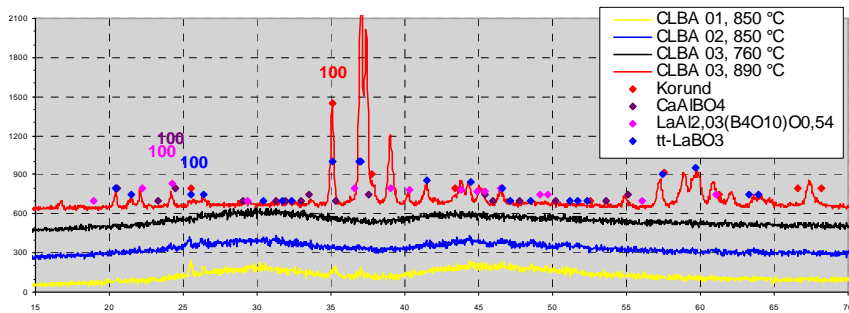
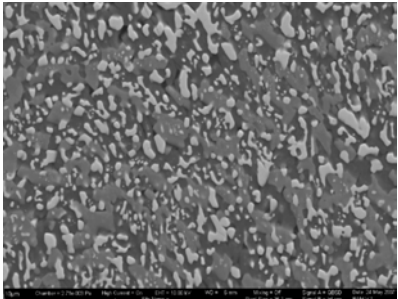
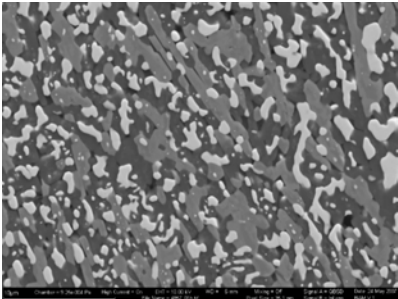
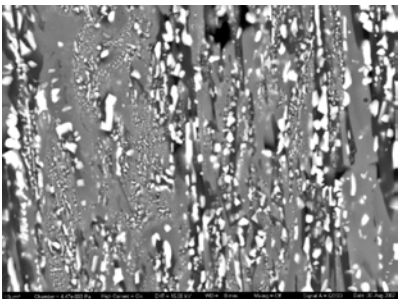
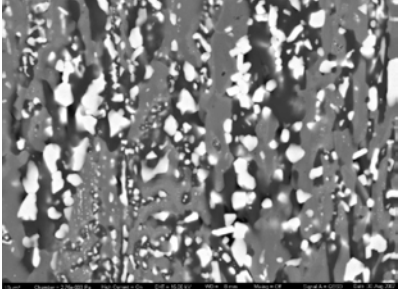


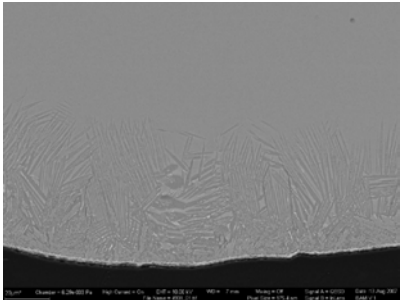
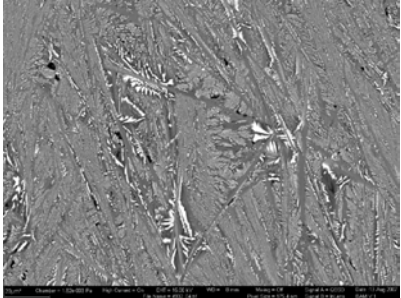
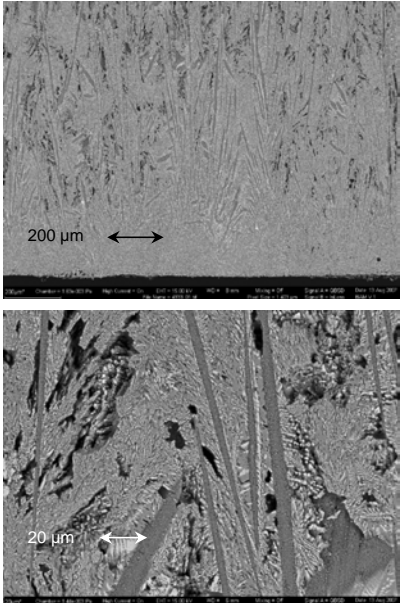
Abb. 19: XRD-Diagramme der getemperten CLBA-Gläser (CLBA 01 bis 03)

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der REM-Untersuchungen der CLB-Gläser zusammengestellt. Die Ergebnisse verdeutlichen die großen Unterschiede im Kristallisationsverhalten der vier Gläser Al_2O_3 -freien Gläser.

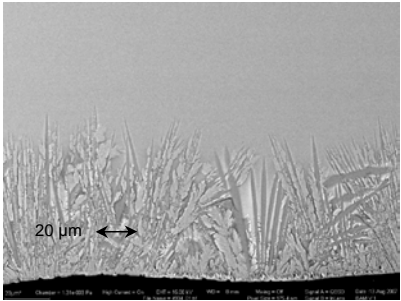
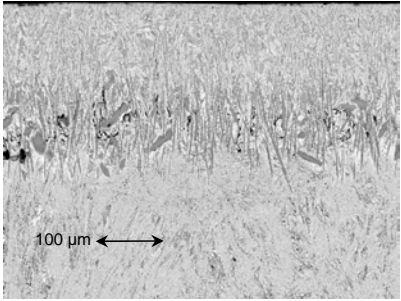
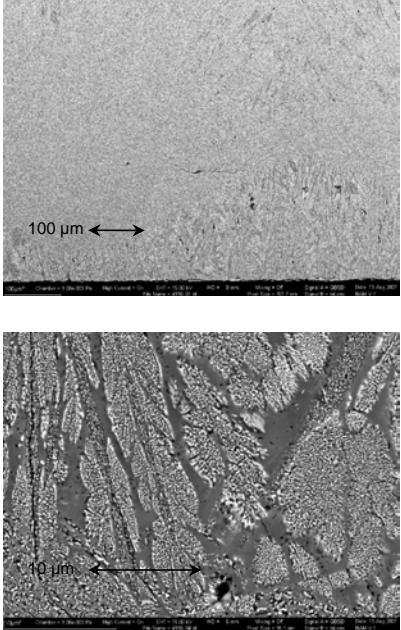
Tabelle 7: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLB-Gläser ;
 Anschliff senkrecht zur Oberfläche, bedampft mit Kohlenstoff 10 µm
 (Fotos: R. Saliwan-Neumann, BAM-V.1; Signal: Rückstreuelektronen) ←→

<p>CLB 01 / 720 °C Drei Phasen sind erkennbar. Die Verteilung der Phasen lässt auf eine spinodale Entmischung (Durchdringungsgefüge) des Glases während des Temperns schließen.</p>	
<p>CLB 01 / 760 °C Die Phasenverteilung erscheint ähnlich wie nach Temperung bei 720 °C. Lanthanborat LaBO_3 (hell) ist von einer CaB_2O_4-reichen Phase umgeben (dunkelgrau), die nahezu frei von Lanthan ist. Als dritte Phase tritt eine an Lanthan verarmte, boratreiche Phase auf, bei der es sich entsprechend der Elementanalyse um das mittels XRD detektierte $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ handelt (hellgrau). Die isolierten Lanthanboratbereiche zeigen eine Größenverteilung vom Submikronbereich bis zu einigen µm.</p>	
<p>CLB 02 / 720 °C Lanthanborat-Bereiche im Submikronbereich (hell) sind umgeben von einer Matrix, die nur einen sehr geringen Lanthangehalt aufweist (dunkelgrau). Zwischen diesen Bezirken befindet sich eine Phase, die bzgl. der Zusammensetzung dem $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ vergleichbar ist.</p>	
<p>CLB 02 / 760 °C Die Größe der Lanthanboratbereiche ist vielfach auf 1-2 µm angewachsen. Kristallpolyeder sind deutlich erkennbar.</p>	

Fortsetzung Tabelle 7: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLB-Gläser

<p>CLB 03/ 720 °C Dendritisch gewachsene, die gesamte Oberfläche bedeckende Lanthanboratkristalle bilden eine ca. 60 µm dicke Schicht.</p>	 <p>20 µm ↔</p>
<p>CLB 03/ 775 °C Dendritische Lanthanboratkristalle treten auch im gesamten Volumen der Probe auf.</p>	 <p>20 µm ↔</p>
<p>CLB 03/ 850 °C Eine von der Probenoberfläche gestartete Kristallisation durchdringt die gesamte Probe.</p>	 <p>200 µm ↔</p> <p>20 µm ↔</p>

Fortsetzung Tabelle 7: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLB-Gläser

<p>CLB 04/ 720 °C Dendritisch gewachsene, die gesamte Oberfläche bedeckende Lanthanboratkristalle bilden eine ca. 110 µm dicke Schicht.</p>	
<p>CLB 04/ 775 °C Die von der Oberfläche ausgehende Kristallisation schreitet voran (Dicke bis 1mm), aber gleichzeitig tritt auch eine Volumen kristallisation auf.</p>	
<p>CLB 04/ 850 °C Die Kristallisation durchdringt die gesamte Probe.</p>	

6.2.3. Zusammensetzung und Eigenschaften der Gläser

Die alkalihaltigen Gläser CLB 01 und 02 zeigen bereits nach der ersten Temperstufe bei 720 °C/ 30 min eine starke Kristallisation, die anhand des Erscheinungsbildes der Phasen auf eine vorausgehende spinodale Entmischung der Gläser zurückgeführt werden kann. Durch fortgesetzte Temperung bei 760 °C/30 min wachsen die Lanthanborat-Kristallite auf 1 bis 2 µm Durchmesser. Die alkalifreien Gläser CLB 03 und 04 zeigen nach der ersten Temperstufe bei 720°C nur eine Oberflächenkristallisation. Erst nach der zweiten und dritten Temperstufe ist dann auch eine Volumenkristallisation zu verzeichnen.

Mittels EDX-Untersuchungen ausgewählter Bereiche der CLB-Gläser wurde die Zuordnung der Phasen vorgenommen werden (siehe als Beispiel Bilder 20 und 21).

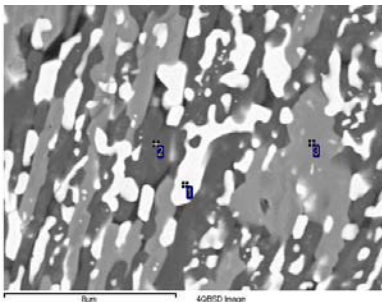


Abb. 20: Glas CLB 01/720 °C

- 1: identifiziert: Lanthan, Bor → LaBO_3
- 2: identifiziert: Calcium, Bor → CaB_2O_4
- 3: identifiziert: (B_2O_3 , CaO , La_2O_3 , wenig Na_2O)
→ $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ /Restglas

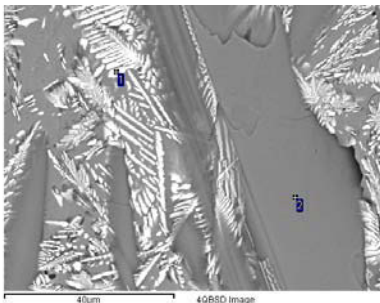


Abb. 21: Glas CLB 03/775 °C

- 1: identifiziert: Lanthan, Bor (wenig Calcium und Silicium) → LaBO_3
- 2: identifiziert: (B_2O_3 , CaO , La_2O_3)
→ $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ /Restglas

Anhand der guten Unterscheidbarkeit der Grauwerte der Phasen konnten für die Proben des Glases CLB 01 quantitative mikroskopische Gefügeanalysen durchgeführt werden (siehe als Beispiel Abb. 22a und b).

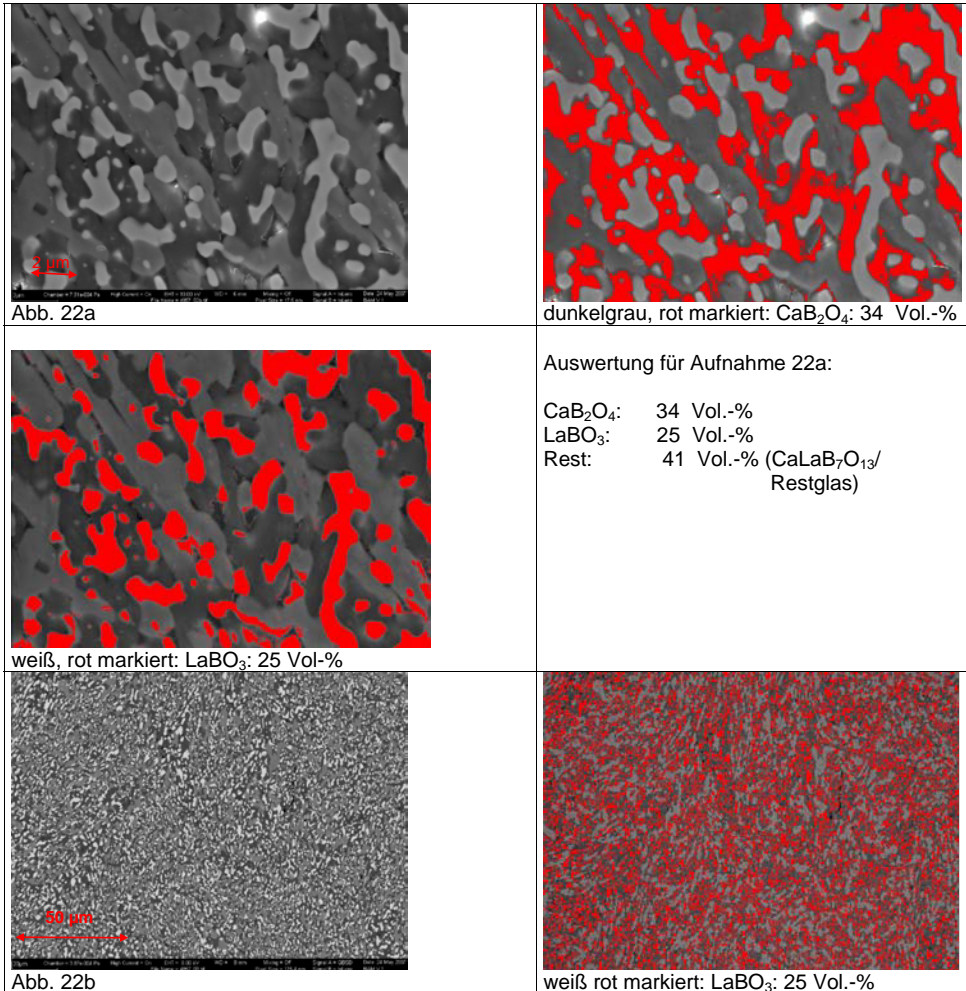
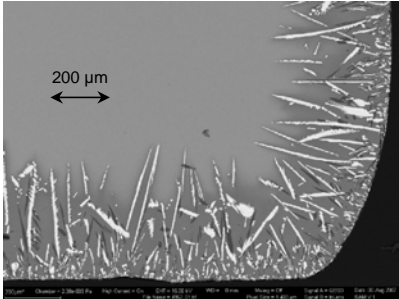
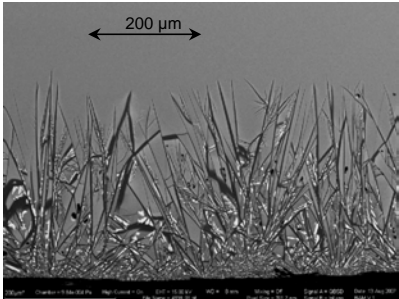
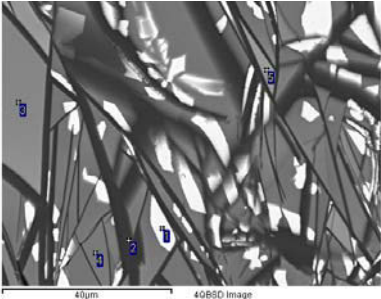


Abb. 22a und b: Markierte Phasenbereiche gleicher Grauwertstufen für die quantitative Phasenanalyse des getemperten Glases CLB 01 (Temperung: 5K/min auf $720\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min halten + 5K/min auf $760\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min halten)

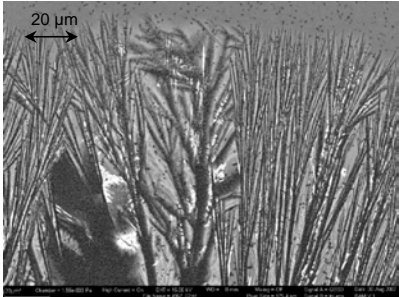
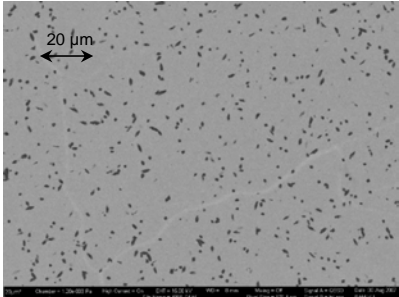
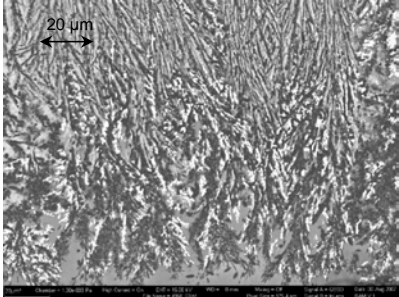
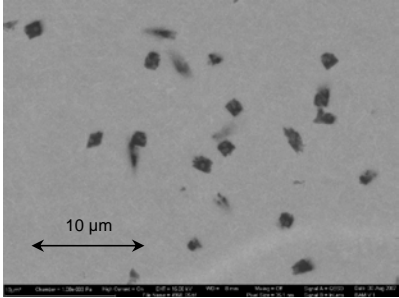
Glas CL B01: Temperung: 5K/min auf $720\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min halten + 5K/min auf $760\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min halten
 Ergebnisse der Auswertung von 3 REM-Aufnahmen:
 LaBO_3 : 22 bis 25 Vol.-% (arithmetischer Mittelwert: 23 Vol.-%)
 CaB_2O_4 : 34 bis 40 Vol.-% (arithmetischer Mittelwert: 37 Vol.-%)
 $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ /Restglas: 35 bis 43 Vol.-% (arithmetischer Mittelwert: 40 Vol.-%).

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der REM-Untersuchungen der CLBA-Gläser zusammengestellt. Die Proben wurden in gleicher Weise wie die CLB-Glasproben vorbereitet.

Tabelle 8: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLBA-Gläser;
Anschliff senkrecht zur Oberfläche, bedampft mit Kohlenstoff
(Fotos: R. Saliwan-Neumann, BAM-V.1; Signal: Rückstreuerelektronen)

<p>CLBA 01/ 850 °C Von der Oberfläche aus gewachsene dendritische Lanthanboratkristalle bilden eine ca. 450 µm dicke Schicht.</p> <p>CLBA 01/ 720 °C Homogenes Glas (REM-Aufnahme nicht gezeigt)</p>	
<p>CLBA 02/ 850 °C Von der Oberfläche aus gewachsene dendritische Kristalle (hell: Lanthanborat; dunkel: CaO- und Al₂O₃-reiche Phase) bilden eine ca. 400 µm dicke Schicht.</p> <p><i>Weißer Kristallite:</i> LaBO₃ (Spot 1)</p> <p><i>Dunkle Stengelförmige Kristallite:</i> hoher Ca/Al-Gehalt (Spot 2)</p> <p><i>Graue Matrixphase:</i> entspricht der Zusammensetzung des Ausgangsglases (Spot 3,4 und 5)</p> <p>CLBA 02/ 720 °C Homogenes Glas (REM-Aufnahme nicht gezeigt)</p>	 

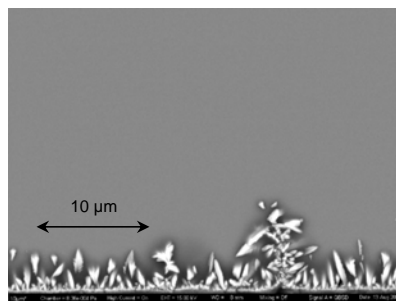
Fortsetzung Tabelle 8: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLBA-Gläser

<p>CLBA 03/ 850 °C Oberflächenkristallisation, dendritisches Wachstum, Dicke der Kristallschicht ca. 300 µm,</p> <p>In der Matrix scheidet sich eine weitere, statistisch verteilte kristalline Phase aus.</p>	 
<p>CLBA 03/ 890 °C Oberflächenkristallisation, dendritisches Wachstum, hoher LaBO₃-Gehalt, Dicke der Kristallschicht ist auf ca. 600 µm abgewachsen,</p> <p>Die Kristallite in der Matrix (Größe ca. 1,5 µm) weisen einen sehr hohen Al₂O₃-Gehalt auf. XRD-Analysen zeigen α-Korund. Die hellere Matrix zeigt einen gegenüber dem Ausgangsglas erhöhten B₂O₃-Gehalt und verringerten Al₂O₃-Gehalt.</p> <p>CLBA 03/ 760 °C Homogenes Glas (REM-Aufnahme nicht gezeigt)</p>	 

Fortsetzung Tabelle 8: REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLBA-Gläser

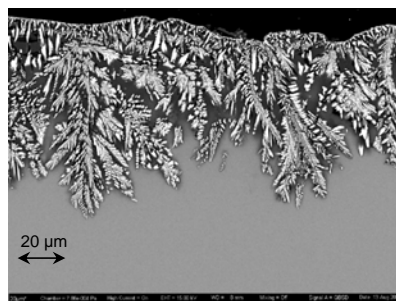
CLBA 04/ 720 °C

Von der Oberfläche aus gewachsene dendritische Lanthanboratkristalle bilden eine ca. 3-8 µm dicke Schicht.



CLBA 04/760 °C

Von der Oberfläche aus gewachsene dendritische Lanthanboratkristalle bilden eine ca. 60-80 µm dicke Schicht.



Die Al_2O_3 -haltigen CLBA-Gläser zeigen nach der 30 min dauernden Temperung im Temperaturbereich der Kristallisationspeaks eine kristallisierte Schicht, die von der Oberfläche der kompakten Proben ausgeht. Eine Ausnahme bildet die Glasprobe CLBA 03 mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt (33,5 Mol.-%). Hier ist die Ausscheidung eine kristallinen Phase mit hohem Al_2O_3 -Gehalt (Korund) in der gesamten Glasmatrix zu verzeichnen. Diese Kristallite erreichen eine Größe von ca. 1,5 µm nach 30 min Temperung bei 890 °C. Die Dicke der Oberflächenkristallisationsschicht und die Morphologie der dendritischen Kristallite ist sehr unterschiedlich ausgeprägt. Insgesamt ist der Anteil kristalliner Phasen in den getemperten kompakten Proben der CLBA-Gläser aber gering, mit Ausnahme des CLBA 03-Glases, bei dem der Kristallphasenanteil der bei 890 °C getemperten Probe auch im Röntgendiffraktogramm deutlich sichtbar ist.

6.2.3.3. Phasenentwicklung beim Sintern von Glaspulvern

Da die Gläser für die keramtechnologische Herstellung der glaskeramischen Komposite als Pulver verarbeitet werden (Partikelgrößen < 10 µm), wurden phasenanalytische Untersuchungen an reinen Glaspulverpresslingen in die Untersuchungen einbezogen. Hierfür wurde geschmolzenes und in dest. Wasser gefrittetes Glas CLB01 nach der Trocknung in einem Laborbackenbrecher BB1 mit Zirkoniumoxid-Backen (Retsch) < 0,5 mm gebrochen, anschließend in einer Schwingmühle LS 60 (Liebe) vorgemahlen und in einer Attritormühle PE 075 (Netzsch) in Ethylalkohol mit Korundmahlkörpern (Durchmesser: 1 mm) zur Endfeinheit (d_{10} : 0,73 µm; d_{50} : 2,25 µm; d_{90} : 4,97 µm;

d_{97} : 6,54 μm) aufgemahlen. Der Suspension wurde als Presshilfsmittel Uniox 20000 (Nippon Oil & Fats Co. Ltd. Tokyo) zugesetzt. Anschließend wurde mittels Vakuumrotationsverdampfer Rotavapor E-131 von Büchi Labortechnik getrocknet. Das pressfertige Pulver wurde zu Zylindern (20 mm Durchmesser, ca. 2 mm Höhe) mit einer uniaxialen Presse (Typ EDB 60, VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig) bei 60 MPa verpresst.

Die Prüfkörper wurden in einem Entbindungs-ofen (Typ LK-312, Linn High Therm) unter Luftzufuhr ausgeheizt (2 K/min heizen auf 400 °C, 3 h halten, 2 K/min kühlen). Anschließend erfolgte die Sinterung der Prüfkörper in einem Muffelofen (Typ PEO-601, ATV Technology) (aufheizen mit 5K/min, 30 min halten, abkühlen mit 5K/min). Die Proben wurden während der thermischen Prozesse auf Korundplatten, die zuvor mit Bornitrid beschichtet worden waren, gelagert. Die gesinterten Proben wurden angeschliffen und mittels XRD untersucht (siehe Abb. 23a und 23b). (Weitere Untersuchungen an den Sinterproben des Glases CLB 01 werden unter 6.4.3. aufgeführt.)

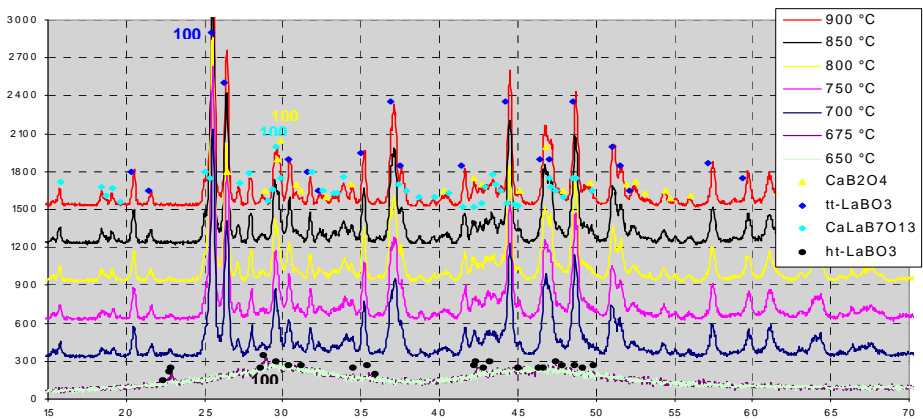


Abb. 23a: XRD-Diagramme der Sinterproben aus Glas CLB 01 als Funktion der Sintertemperatur

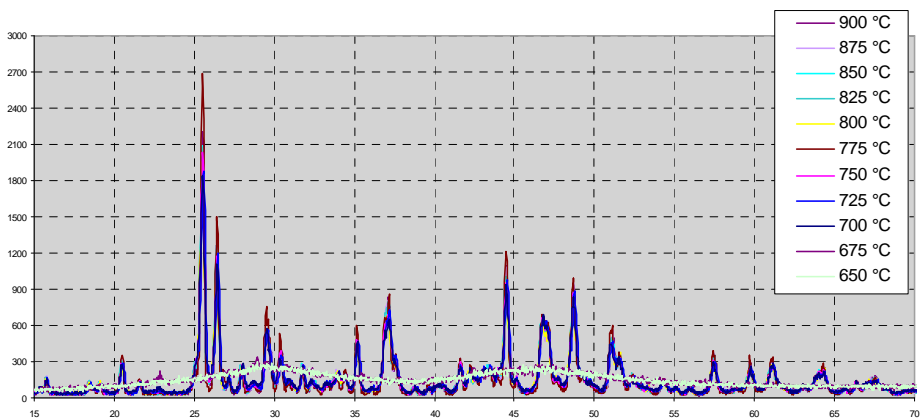


Abb. 23b: XRD-Diagramme der Sinterproben aus Glas CLB 01 als Funktion der Sintertemperatur; alle Kurven übereinander

Bereits ab 675 °C Sintertemperatur wurde als erste sich bildende kristalline Phase ein geringer Anteil an ht-LaBO₃ identifiziert, der bei T_{Sint} = 850 °C nicht mehr nachweisbar ist (siehe 2 theta: 22,861°, 75 %-Linie) . Ab 700 °C treten tt-LaBO₃, CaB₂O₄ und CaLaB₇O₁₃ als kristalline Phasen auf, deren relative Anteile sich bis zur Temperatur von 900 °C nicht mehr verändern, wie in der Darstellung der übereinander gelegten Diffraktogramme der Sinterproben (siehe Abb. 23b) ersichtlich ist. Die Eigenschaften der gebildeten kristallinen Phasen werden unter Punkt 6.3. betrachtet.

6.2.3.4. Viskositäts-Temperatur-Verhalten

Mittels dilatometrischer Messungen wurde der Transformationspunkt T_g (10¹³ bis 10^{13,3} dPas) der Gläser bestimmt. Im Bereich $\eta < 10^5$ dPas wurde die Viskosität mittels Rotationsviskosimeter, ausgehend vom aufgeschmolzenen Glas, unter vergleichbaren Bedingungen gemessen. Da die untersuchten Gläser unter den Messbedingungen zur Kristallisation beim Abkühlen neigten, wurde die Viskositätskurve $\lg \eta = f(T)$ mittels der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (105) anhand von drei gemessenen Viskositätswerten berechnet und die Konstanten der VFT-Gleichung A, B und T₀ gemäß DIN ISO 7884 [137] ermittelt.

$$\lg \eta = A + B / (T - T_0) \quad (\text{VFT-Gleichung}) \quad (12)$$

In Tabelle 9 sind die Viskositätsdaten der Gläser zusammengefasst. In den Abb. 24 und 25 sind die Viskositätskurven der CLB- und CLBA-Gläser, einschließlich der berechneten VFT-Kurven gegenübergestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den CLB- und CLBA-Gläsern: η bei 700, 750 und 1000 °C; Konstanten der VFT-Gleichung Viskositätsfixpunkte T_g (dilatometrisch bestimmt), T_{Littleton}, T_{Work} (beide berechnet)

(T in °C)	CLB 01	CLB 02	CLB 03	CLB 04	CLBA 01	CLBA 02	CLBA 03	CLBA 04
T _g 10 ^{13,3} dPas	604	605	638	637	631	636	670	626
T _{Littleton} 10 ^{7,6} dPas	695	720	690	730	735	725	940	750
T _{Work} 10 ⁴ dPas	835	845	875	850	855	845	1220	880
lg η (η in dPas bei 700, 750 und 1000 °C)	7,56 5,90 1,91	8,03 6,31 1,80	8,22 5,99 1,60	8,86 6,70 1,87	8,72 6,64 1,74	8,55 6,42 1,96	12,37 11,14 6,58	9,37 7,18 2,13
A	-3,334	-5,063	-2,732	-3,763	-4,484	-2,803	-9,686	-7,209
B	3032	4330	2141	3056	3534	2461	18593	6412
T₀	422	369	504	458	432	483	-143	313

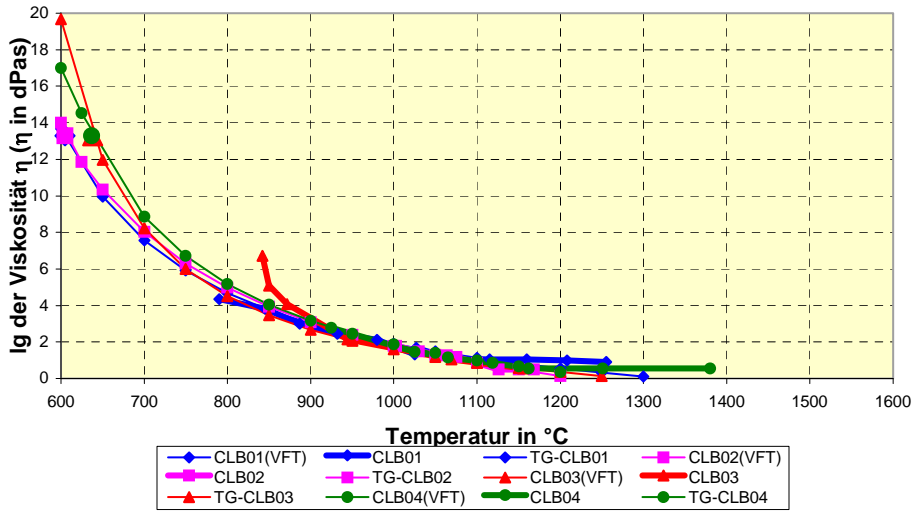


Abb. 24: Viskositäts-Temperatur-Kurven der CLB-Gläser:

- Messwerte: CLB01 bis CLB04,
- berechnete VFT-Kurven: CLB01(VFT) bis CLB04 (VFT)
- dilatometrisch bestimmte Transformationstemperatur T_g der Gläser CLB01 bis 04

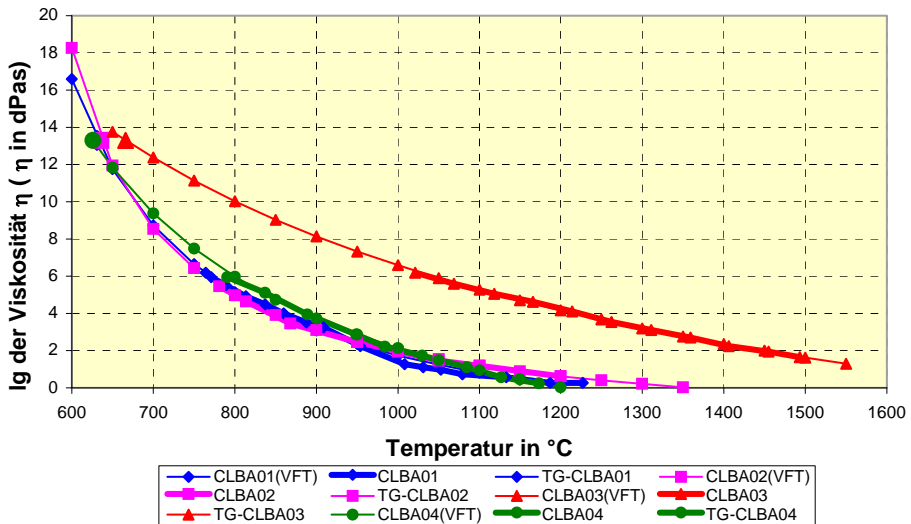


Abb. 25: Viskositäts-Temperatur-Kurven der CLBA-Gläser:

- Messwerte: CLBA01 bis CLBA04,
- berechnete VFT-Kurven: CLBA01(VFT) bis CLBA04 (VFT)
- dilatometrisch bestimmte Transformationstemperatur T_g der Gläser CLBA01 bis 04

6.2.3.5. Zusammenfassung : Eigenschaften der Gläser

CLB-Gläser

- Die **Reindichte** der CLB-Gläser sinkt durch Zugabe der Alkalioxide (siehe Abb. 11). Sie liegt zwischen 3,64 und 3,50 g/cm³.
- Der **mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient** α (30-400 °C) der Gläser wird nur geringfügig durch den Alkalioxid-Zusatz beeinflusst (siehe Abb. 11). Er liegt zwischen 9,0 und 9,4 ppm/K.
- Auch die **Permittivität** und der **dielektrische Verlust** $\tan \delta$ der Gläser ändern sich nur geringfügig durch Zusatz der Alkalioxide. Es wurden Permittivitätswerte zwischen 9,7 und 10,1 (10 MHz-1GHz) gemessen. Der dielektrische Verlustfaktor betrug 1,5 bis $2,2 \times 10^{-3}$.
- Die **Transformationstemperatur** T_g (dilatometr. Bestimmung) wird durch Zugabe der Alkalioxide um 30-35 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. (siehe Tabelle 9)
- Dementsprechend verschiebt sich auch das **Maximum der Schwindungsrate** (DTA-Kurve) um ca. 30 K zu niedrigeren Temperaturen (siehe Abb. 13).
- Bei allen vier Gläsern zeigt sich 50-65 K oberhalb des Schwindungsstufe ein erster **Kristallisationspeak**, der auf die Ausscheidung von LaBO₃ zurückzuführen ist. Dieser exotherme Peak ist bei den alkalihaltigen Gläsern besonders stark ausgeprägt. Die alkalihaltigen Gläser zeigen nach einer Temperung ein Durchdringungsgefüge, das auf eine Flüssigphasenentmischung (spinodale Entmischung) zurückgeführt werden kann. Durch Zusatz des geringen Anteils an SiO₂ im Glas CLB01 wird dieser Effekt noch verstärkt (siehe REM-Bilder in Tabelle 7). Neben tt-LaBO₃ als Hauptphase wurden CaB₂O₄ und CaLaB₇O₁₃ als kristalline Phasen (siehe Tabelle 5) mittels XRD-Untersuchung sowie REM-Untersuchung in den getemperten alkalihaltigen Gläsern CLB 01 und CLB 02 (siehe Tabellen 5 und 7) identifiziert. Hingegen tritt bei den alkalifreien CLB-Gläsern CLB 03 und CLB 04 eine Kristallisation auf, die von der Oberfläche ausgeht und erst nach fortschreitender Temperung (Temperaturerhöhung, Dauer) kann zusätzlich eine Volumenkrystallisation beobachtet werden (siehe REM-Bilder in Tabelle 7). Ausgehend von der Oberfläche bildet sich hier zuerst ht-LaBO₃ und eine kristalline Calciumboratphase (Ca₂B₂O₅). Nach Temperaturerhöhung wandelt sich das ht-LaBO₃ in tt-LaBO₃ um und als weitere Phasen treten dann ebenfalls wie in den alkalihaltigen CLB-Gläsern CaB₂O₄ und CaLaB₇O₁₃ als kristalline Phasen auf.
- Die mittels VFT-Gleichung berechneten **Viskositäts-Temperatur-Kurven** der vier Gläser (siehe Abb. 24) unterscheiden sich ab $T > 900$ °C kaum. Im Temperaturbereich 1000-1300°C ist die Viskosität der Gläser sehr niedrig ($\eta < 10^2$ dPas). Im Bereich der Sinterung (ca. 700 °C) zeigt sich, dass die alkalihaltigen Gläser eine geringfügig verringerte Viskosität aufweisen, wodurch die Sinterprozesse durch viskoses Fließen des Glases begünstigt werden können.
- Die hydrolytische Klasse der vier Gläser wurde als HGB 4 ermittelt.

CLBA-Gläser

- Die **Reindichte** der CLBA-Gläser sinkt in Abhängigkeit vom zugesetzten Al_2O_3 im untersuchten Bereich linear (siehe Abb. 11) bis auf $3,15 \text{ g/cm}^3$ für CLBA 03 mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt.
- Der **mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient** α (30-400 °C) sinkt in Abhängigkeit vom zugesetzten Al_2O_3 um bis zu 2,5 ppm/K auf 6,6 ppm/K (Glas CLBA 02) (siehe Abb. 11).
- Die **Permittivität** der Gläser wird nur durch einen hohen Al_2O_3 -Zusatz (Glas CLBA 03) um 1 gesenkt. Der **dielektrische Verlust** $\tan \delta$ der Gläser ändert sich nur geringfügig. Er liegt zwischen $1,5$ und $2,4 \cdot 10^{-3}$ (1 GHz) und schwankt damit im Fehlerbereich der Messung (siehe Abb. 11).
- Die **Transformationstemperatur** T_g (dilatometr. Bestimmung) der Al_2O_3 -haltigen Gläser liegt im gleichen Temperaturbereich wie bei den alkalifreien CLB-Gläsern, mit Ausnahme des Glases CLBA 03. Durch den hohen Al_2O_3 -Gehalt steigt hier T_g um ca. 60 K.
- Alle vier CLBA-Gläser weisen erst etwa 100 K oberhalb des Maximums der Schwindungsrate (DTA-Kurve) einen Kristallisationspeak auf (siehe Abb. 14), wodurch die Gefahr einer Sinterblockade beim Sintern von Kompositen verringert werden sollte. XRD-Analysen in Kombination mit REM-Untersuchungen von Anschliffen statisch getemperter Proben zeigen ausschließlich geringe Mengen an auskristallisiertem tt-LaBO₃ (siehe Tabelle 6), das ausgehend von der Oberfläche der Proben kristallisierte. Lanthanboratkristalle wachsen, ausgehend von Oberflächenkeimen, dendritisch in das Glasvolumen. Eine Ausnahme bildet das Glas CLBA 03. Hier tritt neben tt-LaBO₃ (Oberflächenkristallisation) auch α -Korund und die kristallinen Phasen CaAlBO₄ sowie $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ nach Temperung bei 890 °C auf (siehe auch Tabelle 8).
- Die Viskositäts-Temperaturkurven (VFT-Kurven) der Gläser CLBA 01, 02 und 04 zeigen ähnlichen Verlauf, aber Glas CLBA 03 weist über den untersuchten Temperaturbereich deutlich höhere Viskositätswerte auf (siehe Abb. 25). Im Temperaturbereich 1000-1300°C ist die Viskosität der Gläser, ausgenommen CLBA 03, sehr niedrig ($\eta < 10^2$ dPas). Im angestrebten Temperaturbereich der Sinterung (ca. 750 °C) sind die Viskositätswerte im Vergleich zu den alkalihaltigen CLB-Gläsern geringfügig erhöht; bei Glas CLBA 03 sogar stark erhöht (von 10^6 auf 10^{11} dPas) (siehe Tabelle 9).
- Die hydrolytische Beständigkeit der Gläser wird durch den Al_2O_3 -Einbau von Klasse HGB 4 auf HGB 3 verbessert.

6.3. Kristalline Phasen der Komposite

6.3.1. Korund

Für die Herstellung der glaskeramischen Komposite wurde den Glaspulvern kristallines α - Al_2O_3 als „Dispersphase“ in Form von Korund-Pulver zugesetzt. Korund ist die in LTCC-Werkstoffen am häufigsten eingesetzte kristalline Phase (siehe Tabelle 1: „Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe“ auf Seite 8). Hier wurde das kommerzielle Produkt Martoxid MR 23 der Martinswerk GmbH eingesetzt, das auch als Rohstoff für die Herstellung von Hartporzellan, feuerfesten Bindsystemen und Verschleißkeramiken eingesetzt wird. Der Rohstoff zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Martoxid MR 23

Al_2O_3 -Gehalt*:	ca. 99,8 Gew.-%
α -Korund*:	≥ 95 Gew.-%
Na_2O *:	$\leq 0,1$ Gew.-%
CaO *:	$\leq 0,05$ Gew.-%
Fe_2O_3 *:	$\leq 0,05$ Gew.-%
SiO_2 *:	$\leq 0,05$ Gew.-%
Spezifische Oberfläche (BET)*:	1,2 - 2,3 m^2/g
Primärkorn*:	3 μm
Partikelverteilung [#] :	d_{10} : 0,52 μm ; d_{50} : 2,66 μm ; d_{90} : 7,51 μm ; d_{97} : 11,94 μm
Dichte [#] :	3,95 g/cm^3 .

(*:Herstellerangaben [138]; #: eigene Messung)

Weitere, für die resultierenden glaskeramischen Komposite wichtige Eigenschaftsdaten, die Phase Korund betreffend, wurden der DIN EN 60672-3 [139] unter Keramikwerkstoffe mit > 99 % Al_2O_3 -Gehalt (C799) entnommen:

Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient (20-1000°C):	8 ppm/K
Permittivität ϵ_r (20 °C, 48-62 Hz):	9
Verlustfaktor $\tan \delta$ (20 °C, 48-62 Hz):	$5 \cdot 10^{-3}$.

6.3.2. Lanthanborat

Die für die Komposite ausgewählten Glaskomponenten (siehe Kapitel 6.2) zeigen nach Temperung oberhalb des DTA-Sinterpeaks eine Auskristallisation von tt-Lanthanborat. Auch in den gesinterten glaskeramischen Kompositen aus den CLB/CLBA-Gläsern und Korund bildet sich als erste neue kristalline Phase Lanthanborat (siehe Kapitel 6.4).

Um die Eigenschaftsänderungen der Komposite in Abhängigkeit vom eingesetzten Glasanteil im Kompositpulver interpretieren zu können, wurden die wichtigsten reinen Phasen der auftretenden Kristallisationsprodukte hergestellt und untersucht und die Ergebnisse mit Literaturangaben verglichen.

Das Phasendiagramm des binären Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurde eingehend von LEVIN, ROBBINS und WARING [123] beschrieben.

Lanthanorthoborat, das in den gesinterten Kompositen nachgewiesen wurde, existiert in zwei polymorphen Formen: tt- LaBO_3 (Tieftemperatur- LaBO_3) geht bei 1480 bis 1488 °C in ht- LaBO_3 (Hochtemperatur- LaBO_3) über. Folgende Eigenschaftskenndaten sind bekannt [140]:

	tt- LaBO_3	ht- LaBO_3
Dichte:	5,309 g/cm ³	5,108 g/cm ³
Kristallgitter:	orthorhombisch	monoklin
Referenzen	JCPDS 12-0762	JCPDS 13-0571

Die Struktur des LaBO_3 enthält isolierte planare BO_3 -Gruppen. Die B-Atome sind planar von drei O-Atomen mit B-O-Abständen von 1,352 Å umgeben. La ist von neun O-Atomen mit La-O-Abständen von 2,439 bis 2,768 Å umgeben.

In binären Seltenerdboratgläsern kann eine Struktur nachgewiesen werden, die weitestgehend der Lanthanmetaboratstruktur $\text{La}(\text{B}_3\text{O}_6)$ entspricht. Hierbei sind BO_4 -Tetraeder über ihre Ecken mit BO_3 -Dreiecken zu Ketten verknüpft. Während zwei der drei Sauerstoffatome im BO_3 -Dreieck zum Tetraeder der Kette verbunden sind, ist das dritte kovalent an Bor der Nachbarkette zur Bildung des dreidimensionalen Netzwerks gebunden. Das Lanthanion ist zwischen den Ketten in 10er – Koordination lokalisiert. Dadurch resultiert eine starke Vernetzung und relativ hohe Transformationstemperatur sowie Viskosität dieser Gläser. [141] Die nachfolgende Abb. 26 zeigt die Lanthanmetaboratstruktur und die Struktur des Tieftemperatur- LaBO_3 entnommen aus [142].

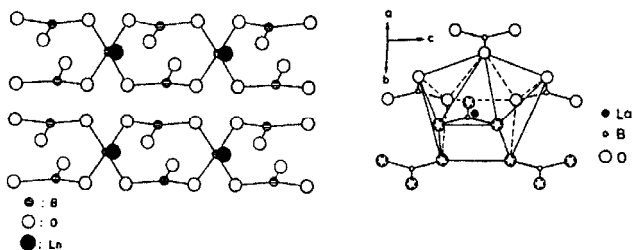


Abb. 26: Links: Struktur des Lanthanmetaborats $\text{La}(\text{B}_3\text{O}_6)$, gemäß [143]
Rechts: Anordnung der BO_3 -Gruppen im Tieftemperatur- LaBO_3 , gemäß [144]
entnommen aus [142]

Da in der Literatur keine Hinweise auf das thermische Ausdehnungsverhalten und die dielektrischen Kennwerte gefunden werden konnten, wurde tt-Lanthanorthoborat über ein Mixed Oxide-Verfahren hergestellt.

100 g Gemenge der beiden Oxide im Molverhältnis 1:1, mit einem B_2O_3 -Überschuss von 10 Gew.-% zur Ausgleichung der B_2O_3 -Verdampfung, wurden vermahlen, das Pulver zu Zylindern (Tablettenform) und Quadern verpresst und diese bei 1300 °C über 2 h gesintert. In den Sinterkörpern wurde ausschließlich Tieftemperatur- $LaBO_3$ (ca. 100 % Phasenanteil) mittels XRD-Analyse (siehe Abb. 27) nachgewiesen.

Folgende Kennwerte wurden an den Proben ermittelt:

Phasengehalt:	100 % tt- $LaBO_3$
Mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α (30-400 °C):	$7,3 \times 10^{-6} /K$
Permittivität ϵ_r (0,1 bis 1 GHz):	6,0
Dielektrischer Verlust $\tan \delta$:	$3,6 \times 10^{-3}$

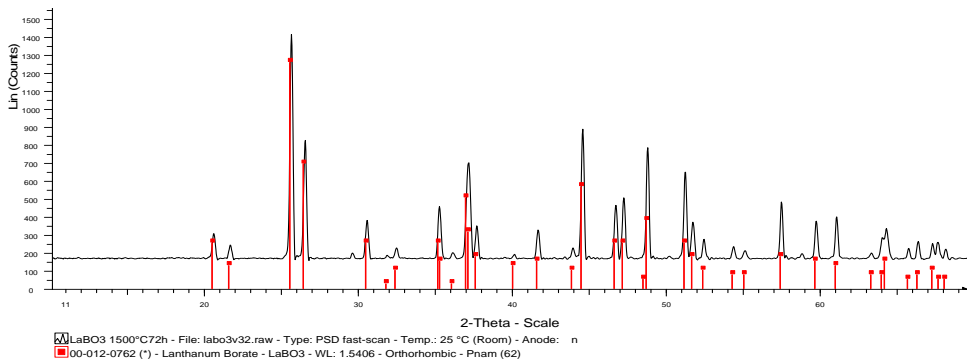


Abb. 27: XRD-Diagramm der La_2O_3 - B_2O_3 -Sinterkörper und Liniendiagramm des tt- La_2BO_3 (JCPDS 12-0762 Lanthanum Borate; orthorhombisch)

6.3.3. Calciumalumborat und Calciumalumboratoxid

Beim Sintern der glaskeramischen Composite unter Verwendung der CLB/CLBA-Gläser als Matrix und Korund Füllstoff (Dispersphase) bildet sich Calciumalumborat $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [145] bzw. Calciumalumboratoxid $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ [146] als neue kristalline Phase (siehe Kapitel 6.4.).

Calciumalumborat $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ wurde erstmals von SCHÄFER und KUZEL 1967 [147] hinsichtlich der Struktur untersucht. Von ihnen wurden zwei polymorphe Formen: eine hexagonale Tieftemperatur-Modifikation (JCPDS 019-0205), die oberhalb 830 °C in eine Hochtemperaturmodifikation monokliner Struktur (JCPDS 019-0206) übergeht, beschrieben. Bei 1015 °C schmilzt die Hochtemperaturmodifikation inkongruent – es tritt dann eine B_2O_3 -reiche Schmelze und eine Al_2O_3 -reiche kristalline Phase mit $9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ B}_2\text{O}_3$ auf. Die ermittelten Parameter der Elementarzelle für die Hochtemperaturmodifikation wurden aus Pulverdaten bestimmt und von den Autoren selbst angezweifelt.

CHANG und KEZLER gelang es 1997 Einkristalle aus einer an Calciumalumborat reichen Schmelze, die außerdem Lithiummetaborat enthielt, zu gewinnen, die mit Einkristall-Röntgenbeugung untersucht wurden. [146] Sie konnten $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$, eine trigonale Phase (JCPDS 89-5563) identifizieren, in der Schichten aus planaren BO_3 -Dreiecken auftreten, die über Ca-Atome, die sich in verzerrten CaO_6 -Oktaedern befinden, und über Al-Atome in Al_2O_7 -Gruppen, miteinander verbunden sind. Letztere Gruppe ist durch eine lineare Al-O-Al-Wechselwirkung charakterisiert, wobei das Sauerstoffatom ausschließlich an die Al-Atome gebunden ist. Die Struktur kann auch als Stapel von $[\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Blöcken entlang der c-Achse mit der Abfolge ABCABC... beschrieben werden (siehe Abb. 28). Im Kristall tritt eine hohe Packungsdichte auf, welche die ionische Leitfähigkeit sehr stark unterdrückt. Der von MACDOWELL [148] beschriebene sehr geringe thermische Ausdehnungskoeffizient des $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ kann nach CHANG und KEZLER auf die Anwesenheit der zweifach koordinierten Sauerstoffatome zurückgeführt werden. Die Autoren gehen nicht auf einen Modifikationswechsel in Abhängigkeit von der Temperatur ein.

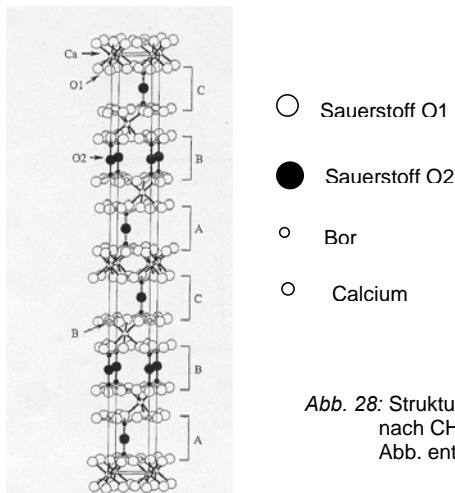
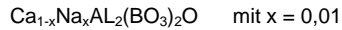


Abb. 28: Strukturmodell des $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ nach CHANG und KEZLER, Abb. entnommen aus [146]

Durch den Einbau von geringen Mengen Na^+ in die Calciumaluminoborat-Struktur



verändert sich das XRD-Diagramm erheblich. [146] Es entsteht eine hexagonale Zelle mit stark verkürzter c-Achse. Die Abfolge der Blöcke entlang der c-Achse entspricht dann nur noch AB AB AB... Diese Substanz entspricht dem von SCHÄFER und KUZEL beschriebenen alpha-Calciumaluminoborat, $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (JCPDS 019-0205).

MACDOWELL [148] stellte aus Gläsern nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (R: Ba, Sr, Ca) mittels keramtechnologischer Verarbeitung der zu Pulver vermahlenden Gläser Glaskeramiken her und untersuchte deren Eigenschaften. HOVHANNISYAN [149] stellte 2003 fest, dass sowohl für das Gebiet der kristallinen als auch glasigen Erdalkalialuminoboratsysteme Angaben in der wissenschaftlichen Literatur fehlen, insbesondere Kenndaten der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie vollständige Phasendiagramme. Die bis dato von MASURIN [150] zusammengefassten Daten zu den $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glassystemen heben alle den einzigartig hohen elektrischen Widerstand dieser Gläser und die chemische Beständigkeit gegenüber Alkalimetaldämpfen bei hohen Temperaturen hervor. Von HOVHANNISYAN [149] wurde der Glasbildungsbereich der Systeme $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit R: Ca, Sr, Ba ausgehend von Gemengen aus den vorher hergestellten Metaboratpulvern (CaB_2O_4 , SrB_2O_4 , BaB_2O_4) und Al_2O_3 -Pulvern untersucht. Im weiten Bereich - von 5 Mol-% Al_2O_3 für CaO- und SrO-haltige bzw. von 10 Mol-% Al_2O_3 für BaO-haltige Schmelzen bis ca. 57,5 bis 60 Mol-% Al_2O_3 -Anteil - wurden Gläser unter üblichen Kühlbedingungen erzeugt. Im pseudo-binären Phasendiagramm Erdalkalimetaborat- Al_2O_3 (siehe Abb. 29) ist ersichtlich, dass durch Zusatz von Al_2O_3 der Schmelzpunkt im Vergleich zu den eingesetzten Metaboraten herabgesetzt wird, ebenso wird die Kristallisationsneigung der erschmolzenen Gläser verringert. Bei Zusatz von 25 bis 35 Mol-% Al_2O_3 zu den Metaboraten tritt ein Eutektikum auf mit Schmelzpunkten von 850, 890 und 990 °C für $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Weiterer Al_2O_3 -Zusatz erhöht wieder den Schmelzpunkt; bei einem Zusatz von 50 Mol-% Al_2O_3 , bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ tritt ein Maximum der Schmelztemperatur auf.

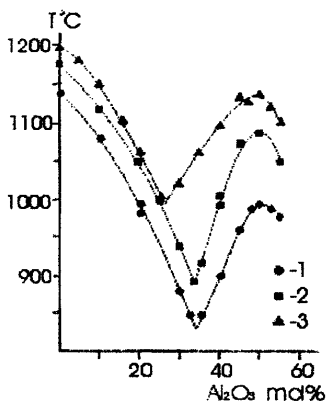


Abb. 29: Schmelzdiagramm der Systeme

- 1: $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; T_{Eut} : 850 °C
 - 2: $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; T_{Eut} : 890 °C
 - 3: $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; T_{Eut} : 990 °C
- (DTA-Untersuchung, Heizrate 15 K/min)
entnommen aus [149]

Von HOVHANNISYAN [149] wurden außerdem die stöchiometrischen Schmelzen $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ erzeugt und die erhaltenen Gläser hinsichtlich ihres Kristallisations- und Aufschmelzverhaltens mittels DTA untersucht. Das Glas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ zeigte einen starken exothermen Kristallisationseffekt bei 875 °C. Die bei 870 °C über 6 h getemperten und vollständig kristallisierten Proben weisen einen ersten endothermen Schmelzpeak bei 1135 °C auf, der dem inkongruenten Schmelzen des $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ zugeordnet wurde. Hierbei zerfällt das $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ in eine $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -reiche Glasphase und eine kristalline Komponente der Zusammensetzung $9 \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{B}_2\text{O}_3$. Im Temperaturbereich von 1190 – 1430 °C war ein weiterer, breiter endothermer Peak zu erkennen. Hier wurde die Auflösung des $9 \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{B}_2\text{O}_3$ in der Schmelze beobachtet.

XRD-Untersuchungen der Kristallisationsprodukte mit niedrigen Al_2O_3 -Gehalten (vor der eutektischen Zusammensetzung) zeigten vor allem Metaborate. Im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ist ab 5 Mol-% Al_2O_3 -Gehalt $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ zu finden, dessen Konzentration proportional mit dem Al_2O_3 -Gehalt steigt. Im Bereich bis 45 Mol-% Al_2O_3 wird ein Gemisch aus beiden Modifikationen des $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ detektiert. (HOVHANNISYAN bezieht sich bei seinen Phasenuntersuchungen auf die Ergebnisse von SCHÄFER und KUZEL [147] und berücksichtigt nicht die neueren Erkenntnisse von CHANG und KEZLER [146].) Nach HOVHANNISYAN wird im Bereich von 47,5-52,5 Mol-% Al_2O_3 ausschließlich die β -Form (monoklin) gebildet. Ab 55 Mol-% Al_2O_3 treten schwache Peaks der Phase $9 \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{B}_2\text{O}_3$ auf. Proportional zum steigenden Gehalt an Al_2O_3 sinkt der thermische Längenausdehnungskoeffizient sowohl im Glas als auch in den kristallisierten Gläsern bis zum Gehalt von 50 Mol-%. Der sinkende TEC korreliert mit dem steigenden Gehalt an $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, bzw. sinkenden Gehalt an Metaborat. Im Gegensatz dazu steigt die Transformationstemperatur der Gläser. Für das $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ wurde von HOVHANNISYAN ein TEC von $1,67 \times 10^{-6} \text{ /K}$ angegeben. Die von HOVHANNISYAN aufgrund der Untersuchungsergebnisse der Systeme $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ entwickelten Glaskeramiken wurden von ihm als „Rafaelite“ bezeichnet. Sie weisen niedrige Permittivitäten (4 bis 6) und niedrige dielektrische Verluste ($\tan \delta$: 2 bis 11×10^{-4}) auf. [149]

Um eigene Kenndaten für Calciumalumborat bzw. Calciumalumboratoxid zu gewinnen, wurde stöchiometrisches Cabal-Glas (1 Mol CaO - 1 Mol Al_2O_3 - 1 Mol B_2O_3) und kristallines Calciumalumboratoxid $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ hergestellt und untersucht.

Stöchiometrisches CABAL-Glas

Bei 1600 °C wurde Glas der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (CABAL-Glas) mit 0,1 Mol Überschuss B_2O_3 zum Ausgleich der Verdampfungsverluste in Pt/Rh-Tiegeln aus den reinen Oxiden erschmolzen. Die Glasschmelze wurde in dest. Wasser gefrittet und < 40 μm aufgemahlen. Für weitere Untersuchungen an kompakten Körpern wurden Proben auf Stahlplatten vergossen und 20 K oberhalb des Transformationspunktes gekühlt.

Die DTA-Kurve (Heizrate 5 K/min) für das Glaspulver (< 40 μm) ist in Abb. 30 dargestellt. In Tabelle 10 sind die ermittelten DTA-Kenndaten den Literaturangaben gegenübergestellt:

Tabelle 10: DTA-Kenndaten für stöchiometrisches CABAL-Glas

	Messergebnisse (5 K/min; 20 - 1100 °C)			Literaturangaben	
	1. Aufheizung	2. Aufheizung	3. Aufheizung	[147]	[149]
Transformationstemperatur T_g	662 °C	617 °C	619 °C	keine Angabe	ca. 650 °C
Sintertemperatur T_{Sint}	764 °C	-	-	keine Angabe	keine Angabe
Kristallisationstemperatur T_{Krist1}	819 °C	851 °C	851 °C	< 830 °C	875 °C
Schmelztemperatur einer ersten Phase T_{m1}	1019 °C (Onset)	940 °C	960 °C	1015 °C	1135 °C
Schmelztemperatur einer zweiten Phase T_{m2}	ca. 1075 °C	-	-	keine Angabe	keine Angabe
Schmelztemperatur einer dritten Phase T_{m3}		1068 °C	1067 °C	keine Angabe	keine Angabe

Das CABAL-Glas (DTA-Untersuchung) wurde vor Beginn der Kristallisation durch Sinterung bei 764 °C verdichtet. Wird der thermische Prozess vor dem Aufschmelzen der bei 819 °C auskristallisierten Phase abgebrochen und in einem zweiten Zyklus wiederholt, so ist kein Transformationspunkt zu erkennen, was auf eine vollständige Kristallisation hinweist (siehe Abb. 31).

Die Vorgänge bei erhöhter Temperatur deuten auf das inkongruente Schmelzen der kristallinen Phase (Zersetzung des Calciumaluminoborats in Calciumboratphase und Al_2O_3 -reiche Boratphase) hin. Ein wiederholtes Aufheizen von Proben, die bis 1150 °C untersucht wurden, zeigen einen um ca. 45 K niedrigeren Transformationspunkt der Glasphase (siehe Abb. 32). Die Glasschmelze, die an Al_2O_3 verloren hat, welches in der neu gebildeten Kristallphase verblieben ist, zeigt beim wiederholten Aufheizen einen stark verbreiterten Kristallisationseffekt, dessen Peak zu höheren Temperaturen verschoben ist. Außerdem tritt bei wiederholtem Aufheizen bereits bei ca. 950 °C ein erster Schmelzpeak auf.

Die ermittelte Kristallisations- und Schmelztemperatur der gebildeten Calciumaluminoborat-Phase stimmt mit den Angaben von SCHÄFER und KUZEL [147] gut überein. Die Daten nach HOVHANNISYAN [149] liegen deutlich höher.

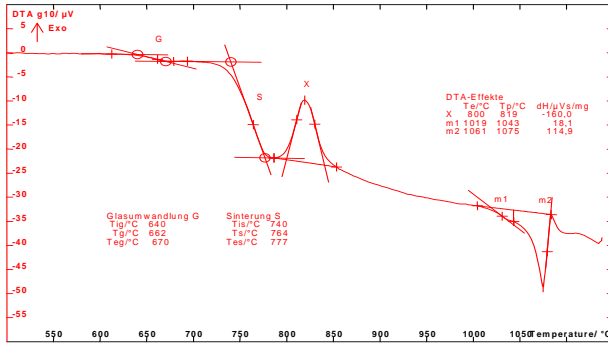


Abb. 30:
DTA-Kurve der ersten Aufheizung
des CABAL-Glases im Temperatur-
bereich
von 500 bis 1100 °C

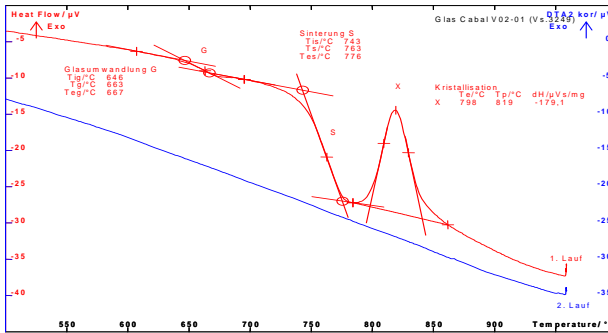


Abb. 31:
DTA-Kurven der ersten und zweiten
Aufheizung von CABAL-Glas im
Temperaturbereich
von 500 bis 970 °C

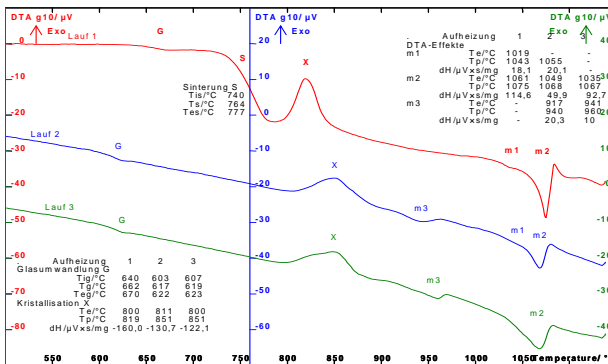


Abb. 32:
DTA-Kurven der ersten bis dritten
Aufheizung von CABAL-Glas im
Temperaturbereich
von 500 bis 1100 °C

Getemperte kompakte Cabal-Glas-Proben (820 bzw. 880 °C, 5K/min, 30 min Haltezeit, rasches Abkühlen) wurden mittels REM (siehe Abb. 33 und 34) und XRD (siehe Abb. 35) zur Charakterisierung der gebildeten Phasen untersucht. Beide Proben sind vollständig kristallisiert.

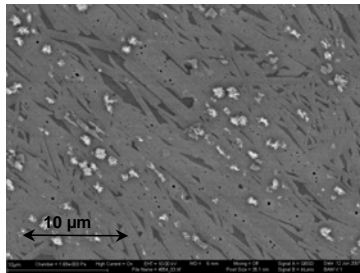


Abb. 33: Kristallisiertes CABAL-Glas
820 °C/30 min

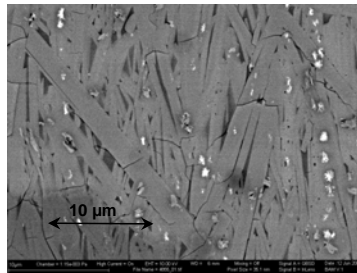


Abb. 34: Kristallisiertes CABAL-Glas
880 °C/30 min

In REM-Aufnahmen von Anschliffen der getemperten Glasproben (bedampft mit Kohlenstoff) (Signal: Rückstreuielektronen); Fotos: R. Saliwan-Neumann, BAM-V.1

Die Bilder zeigen stenglige Calciumaluminoboratoxid-Kristallite, die über das gesamte Gefüge verteilt sind. Die mittels EDX untersuchte Zusammensetzung in den dunklen und hellen Bereichen ist identisch und entspricht der $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ - bzw. $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -Zusammensetzung. Die hellen sphärischen Kristallite weisen einen deutlich höheren Al-Gehalt auf. Die Herkunft konnte nicht eindeutig geklärt werden.

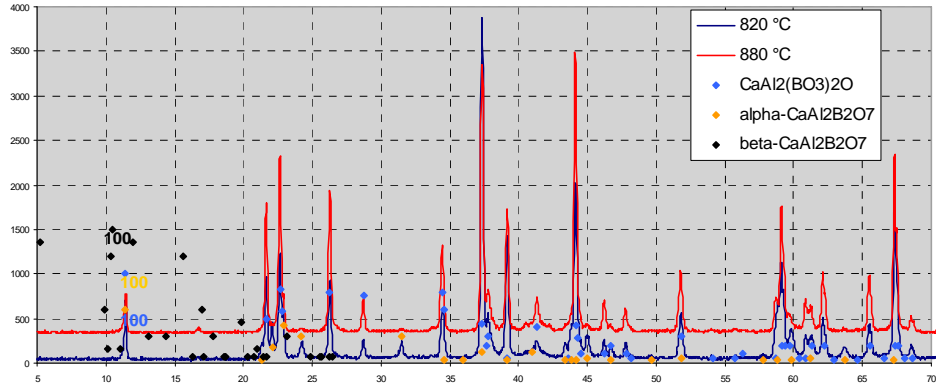


Abb. 35: XRD-Diagramm von Anschliffen der getemperten stöchiometrischen CABAL-Glasproben;
blau: 820 °C/30 min; rot: 820 °C/30 min + 880 °C/30 min

Folgender Phasenbestand wurde in den kompakten getemperten stöchiometrischen CABAL-Glasproben ermittelt:

820 °C/30 min: $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (JCPDS: 89-5563) und α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (JCPDS 19-0205)

Sowohl das von CHANG und KESZLER [146] beschriebene rhomboedrische Calciumaluminoboratoxid (blau) als auch die hexagonale Tieftemperaturmodifikation des Calciumaluminoborats nach SCHÄFER und KUZZEL [147] (orange) wurden identifiziert.

880 °C/30 min: $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (JCPDS: 89-5563).

Die Probe enthält ausschließlich das Calciumalumboratoxid.

Die in [147] beschriebene Hochtemperaturmodifikation des Calciumalumborats $\beta\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (schwarze Markierung; JCPDS 19-0206) wurde für beide Temperaturen nicht gefunden.

Kristallines $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver

Um auf dem Sinterweg Probekörper mit einem sehr hohen $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Gehalt zu erzeugen, an denen die thermischen und dielektrischen Eigenschaften gemessen werden konnten, wurde kristallines Calciumalumboratoxid-Pulver erzeugt. Hierfür wurde getrocknete Cabal-Glasfritte im Backenbrecher (BB01 von Retsch mit Zirkonoxidbacken) auf $< 400 \mu\text{m}$ zerkleinert. Das erhaltene Pulver wurde anschließend in Korundschalen, die zuvor mit Bornitrid (BN-Spray) beschichtet wurden, mit 5 K/min auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, eine Stunde getempert und mit 1 K/min abgekühlt. Das teilweise gesinterte Pulver wurde wiederholt zerkleinert (Backenbrecher) und wieder $< 400 \mu\text{m}$ gebrochen und einem zweiten Temperprozess (Parameter analog dem ersten) unterworfen.

XRD-Untersuchungen des kristallisierten Pulvers belegen, dass das CABAL-Glaspulver weitestgehend zu $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ umgewandelt wurde (siehe Abb. 36). Außerdem ist ein geringer Anteil von $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (abgeschätzt: $< 10 \text{ Ma.-%}$) erkennbar. $\beta\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ wurde nicht gefunden.

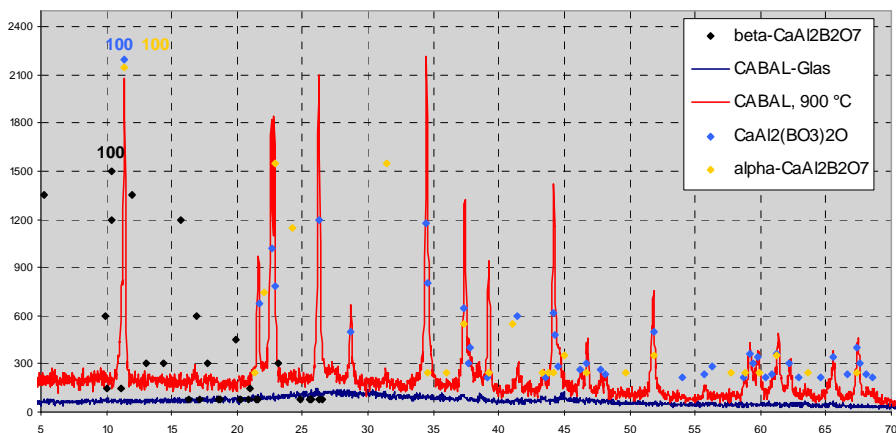


Abb. 36: XRD-Diagramm des stöchiometrischen CABAL-Glases (schwarz) und des daraus hergestellten kristallinen Pulvers (rot)

Kristalline $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Probekörper

Sowohl das stöchiometrische CABAL-Glas- als auch das weitgehend kristalline $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver wurden zu keramischen Pressmassen verarbeitet (Beschreibung siehe Kapitel 8.2.). Daraus gepresste Zylinder und Quader wurden hinsichtlich ihres Sinterverhaltens als Funktion der Temperatur und ihrer thermischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht (siehe Tabelle 11 und 12).

Unter den gewählten Sinterbedingungen ist eine Dichtsinterung des CABAL-Glases bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht worden. Ab $800 \text{ }^\circ\text{C}$ Sintertemperatur tritt bereits ein hoher Anteil der kristallinen $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Phase auf. Dies wird von einer deutlichen Absenkung der Reindichte, des thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten und der dielektrischen Werte begleitet. Bei weiterer Sintererwärmung tritt ein Überbrand auf (verringerte Sinterdichte). Die Eigenschaftswerte ändern sich kaum noch.

Tabelle 11: Eigenschaften des gesinterten CABAL-Glaspulver in Abhängigkeit von der Sintererwärmung (Sinterung im Luftstrom, Heizrate 5 K/min, Haltedauer 30 min, Kühlrate 5 K/min)

T_{Sint} in °C	Reindichte in g/cm ³	Rohdichte in %	Permittivität ϵ	Verlustfaktor $\tan \delta$ *10 ⁻³	TEC α ppm/K (30-400 °C)	XRD-Phasenanalyse
650	2,6405	61,7	7,3 (Glas, bulk)	< 1	6,3 (Glas, bulk)	amorph
700	2,6470	75,2				
750	2,6509	100,0	7,2	2,3		
800	2,4909	97,6	5,4	< 1	2,80	ab hier α -CaAl ₂ B ₂ O ₇ und CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O
825	2,4876	97,7	5,4	< 1		CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O nimmt weiter zu ↓
850	2,5065	95,4	5,27	< 1	2,15	
875	2,4875	96,1	5,27	< 1		
900	2,4979	94,9	5,21	< 1	2,21	

Werden Probekörper aus kristallinem CaAl₂(BO₃)₂O-Pulver gesintert, so tritt eine starke Schwindung erst oberhalb von 900 °C auf. Abb. 37 zeigt die dilatometrische Schwindungskurve der Pressmasse aus kristallinem CaAl₂(BO₃)₂O-Pulver. Bei 707 °C ist ein kleiner Schwindungspeak zu beobachten, der auf einen Restglasanteil im kristallisierten Pulver hindeutet. Die bei 950 °C gesinterten Probekörper wiesen eine Restporosität von ≥ 5 Vol.-% auf.

Tabelle 12: Gesintertes kristallines CaAl₂(BO₃)₂O-Pulver: Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sintererwärmung (Sinterung im Luftstrom, Heizrate 5 K/min, Haltedauer 30 min, Kühlrate 5 K/min)

T_{Sint} in °C	Reindichte in g/cm ³	Rohdichte in %	Permittivität ϵ	Verlustfaktor $\tan \delta$ *10 ⁻³	TEC α ppm/K (30-400 °C)	XRD-Phasenanalyse
700	2,5287	55,4				In allen Proben: 1. Hauptphase: CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O; 2. geringer Anteil an α -CaAl ₂ B ₂ O ₇ ; (1. nimmt mit Erhöhung der Sintererwärmung zu.)
800	2,5010	56,1				
850	2,5091	58,5	3,19*	14,9		
900	2,5190	66,0	3,58*	10,0		
950	2,5526	94,4	5,37	< 1	3,16	

* verringerte Permittivitätswerte aufgrund der hohen Porosität

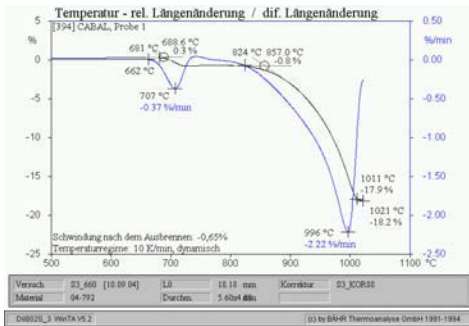


Abb. 37:
Dilatometrische Schwindungskurve eines gepressten Prüfkörpers aus kristallinem $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver (Heizrate 10 K/min)

In der nachfolgenden Tabelle 13 werden die ermittelten Eigenschaftskenndaten für

- das erschmolzene stöchiometrische CABAL-Glas (bulk),
- die Glaskeramik aus gesintertem stöchiometrischem CABAL-Glas-Pulver (T_{Sint} : 900 °C) und
- die Glaskeramik aus gesintertem kristallinem $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver

mit Literaturangaben zu Eigenschaften von CABAL-Gläsern und –Glaskeramiken verglichen.

Tabelle 13: Vergleich der Eigenschaftskenndaten von stöchiometrischem CABAL-Glas, Glaskeramiken aus stöchiometrischem CABAL-Glas-Pulver und kristallinem $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver mit Literaturangaben

Kenndaten	CABAL-Glas (Bulk)	Glaskeramik aus stöchiometrischem CABAL-Glas-Pulver Sinterbedingungen: 900 °C, 30 min	Glaskeramik aus kristallinem $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Pulver Sinterbedingungen: 950 °C, 30 min	Hovhannisyán (2003) [149]		MacDowell (1990) [148]	
				Glas	Glaskeramik 875°C, 6 h	Glas	Glaskeramik 900°C, 1 h
Reindichte in g/cm^3	2,63	2,50	2,55	keine Angabe	keine Angabe	2,64	2,38
TEC α in ppm/K	5,77 (30-300°C)	1,66 (30-300°C)	2,56 (30-300°C)	ca. 6,0	1,7 (20-300°C)	5,9 (25-300°C)	1,5 (25-300°C)
DTA-Peaks in °C	T_g : 662	740-777 °C Sinterbereich 800-850 °C Kristallisation		T_g : ca. 650		650-800 °C Sinterbereich	750-900 °C Kristallisation
Permittivität ϵ	7,3	5,4 (825°C)	5,4 (950 °C)	keine Angabe	4 – 6*	keine Angabe	5,7*
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta \cdot 10^{-3}$ (0,1-1 GHz)	< 1	< 1	< 1	keine Angabe	0,2 – 1,1*	keine Angabe	1*
Hydrolytische Klasse nach DIN ISO 719 [116]	Schlechter als HGB 5; Verbrauch an 0,01 m HCl: 6,865 ml	-	Schlechter als HGB 5; Verbrauch an 0,01 m HCl: 4,102 ml	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe

*keine Angabe zum Frequenzbereich der Messung

Die ermittelten Eigenschaftskennndaten des stöchiometrischen CABAL-Glases und der daraus hergestellten Glaskeramik stimmen mit den Angaben zu den unter anderen Bedingungen hergestellten Gläsern und Glaskeramiken von MacDowell [148] und Hovhannisyan [149] gut überein bzw. konnten vervollständigt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Eigenschaften durch Kristallisation des stöchiometrischen CABAL-Glases sehr stark verändern: Die Dichte verringert sich um $\geq 0,1 \text{ g/cm}^3$, der TEC sinkt von 5,8 auf 1,7 ppm/K, die Permittivität sinkt von 7,3 auf 5,4; die dielektrischen Verluste bleiben konstant niedrig $< 1 \cdot 10^{-3}$. Die hydrolytische Beständigkeit verbessert sich durch die Kristallisation des Glases aber nur geringfügig. Aufgrund der herausragenden thermischen und dielektrischen Eigenschaften ist das Calciumalumborotoxid/alpha-Calciumalumborot als Phasenanteil für einen glaskeramischen Komposit, der als LTCC-Werkstoff genutzt werden soll, von großem Interesse.

6.4. Glaskeramische Komposite aus Gläsern des Systems $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und Korund

6.4.1. Untersuchungsprogramm

Die im Kapitel Glassynthese (6.2.) beschriebenen Gläser wurden mit Korund als kristalliner Phase (Dispersphase) zu keramischen Glas/Kristallphase-Versätzen verarbeitet und deren Sinter- und Kristallisationsverhalten sowie die resultierenden Eigenschaften der entstandenen glaskeramischen Komposite untersucht.

- a) Als Ausgangspulver für die Herstellung von glaskeramischen Kompositen (GCC) können Komposite mit ca. 50 bis 80 Vol.-% Glas und entsprechend 50 bis 20 Vol.-% kristalliner Komponente eingesetzt werden (siehe Kapitel 3). Unter Verwendung von Glas CLB 01 wurde der Einfluss des Glasanteils (50, 55, 60, 65, 70, 100 Vol.-% Glas) auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite untersucht (siehe Kapitel 6.4.3.).
- b) Am optimierten Komposit 55 Vol.-% Glas CLB 01 / 45 Vol.-% Korund wurde das Sinter- und Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Brenntemperatur untersucht (siehe Kapitel 6.4.3.).
- c) Komposite der CLB-Gläser und Korund (siehe Kapitel 6.4.4.1.) wurden hergestellt und untersucht, um die Wirkung der durch geringe Additivmengen modifizierten Gläser auf den Sinter- und Kristallisationsprozess sowie die resultierenden Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei wurden ebenfalls die Zusammensetzung 55 Vol.-% Glas / 45 Vol.-% Korund gewählt.
- d) Komposite der CLBA-Gläser und Korund (siehe Kapitel 6.4.4.2.) wurden hergestellt und untersucht, um die Wirkung des Einbaus von Al_2O_3 in die Glaskomponente auf den Sinter- und Kristallisationsprozess sowie die resultierenden Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei wurden Mischungen der Glas- und Korundpulver gewählt, die stets zur gleichen Gesamtmassekonzentration an Al_2O_3 im keramischen Komposit führten, vergleichbar mit den Kompositen aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund .

6.4.2. Experimentelles

Herstellung der glaskeramischen Komposite

Die erschmolzenen und im Backenbrecher < 1 mm gebrochenen Ausgangsgläser (Glasfritte) wurden in einer Schwingmühle (LS60, Liebe) vorgemahlen. Anschließend wurden die Gläser in einer Rührwerkskugelmühle (Attritor PE 075, Netzsch) in Ethanol gemahlen, bis eine feinere Partikelverteilung als beim verwendeten Korund vorlag. Es wurde ein d_{90} von $\leq 6 \mu\text{m}$ eingestellt.

Nach Zugabe des in der Kompositplanung vorgesehenen Korundanteils und des Presshilfsmittels (Uniox 20000 von Nippon Oil & Fats Co. Ltd., Tokyo) erfolgte eine Mischmahlung im Attritor. Die Suspension wurde anschließend im Rotationsvakuumverdampfer (EL-131, Büchi) zu einem pressbaren Granulat verarbeitet.

Das Granulat wurde zu Zylindern (Tablettenform mit Durchmesser: 20 mm, Höhe ca. 2 mm) und Quadern (5 x 5 x 25 mm) mit einem Druck von 60 MPa verpresst (Presse: uniaxiale Hydraulikpresse

EDB 60 des VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig). Der Durchmesser der Presskörper wurde mittels Messmikroskop (AxioTech, Zeiss) bestimmt; die Höhe wurde mittels Messschraube (Mitutoyo) ermittelt. Die Proben wurden dann unter Zufuhr synthetischer Luft (200 l/h) entbindert: Heizrate: 2K/min, 350 °C, 3h, Kühlrate 10 K/min (Ofen: LK-312, Linn High Therm) und anschließend gesintert: Aufheizrate 5 K/min, Haltezeit bei T_{Sint} 30 min, Kühlrate 5 K/min (Sinterofen: PEO-601, ATV Technology). Während der thermischen Prozesse wurden die Prüfkörper auf Sinterkorundplatten gelagert, die zuvor mit Bornitrid beschichtet worden waren.

Untersuchungen an Zwischenprodukten

- Partikelgrößenverteilung des Kompositpulvers mittels Lasergranulometrie nach ISO 13320-1 [151] und DIN EN 725-5 [152] (Mastersizer S und 2000, Malvern),
- Bestimmung der Reindichte am Kompositpulver mittels Gaspyknometer (Accupyc 1330, Micromeritics) in Anlehnung an DIN 66137-2 [153],
- Bestimmung der spezifischen Oberfläche am Kompositpulver mittels Stickstoffadsorption (BET-Messgerät Nova 2200, Quantachrome) nach DIN ISO 9277 [154],
- Thermoanalytische Untersuchung (Thermowaage TG 96, Setaram) am pressfähigen Kompositpulver (DTA, TG, DTG),
- Dilatometrische Schwindung an entbinderten Stäben zur Ermittlung der linearen Schwindung und der Temperatur der maximalen Schwindungsrate (Hochtemperaturdilatometer 802, Bähr) nach DIN EN 821-1 [155].

Untersuchungen an den gesinterten Kompositproben

- Ermittlung der Rohdichte (Auftriebsmethode) nach DIN EN 993-1 [156],
- Bestimmung der Reindichte an aufgemahlene Sinterkörpern ($d < 40 \mu\text{m}$) mittels Gaspyknometer (Accupyc 1330, Micromeritics) in Anlehnung an DIN 66137-2 [153],
- Ermittlung des mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (30 bis 400 °C) [155] (Dilatometer 402C, Netzsch),
- XRD-Analyse des Phasenbestandes (Röntgendiffraktometer PW 1710, Philips, Cu K_α),
- Bestimmung der Permittivität ϵ_r und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ im Frequenzbereich 10 MHz bis 1 GHz an ausgewählten Proben (Impedanzanalysator HP 4921A RF, Hewlett Packard). Von entsprechenden Proben wurden dafür planparallele Anschliffe angefertigt.
- Mikroskopische Untersuchung des Gefüges zur Bestimmung der Porosität der Sinterkörper.

6.4.3. Einfluss des Glasanteils auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite

Untersuchungsergebnisse zum Sinterverhalten von glaskeramischen Kompositen (GCC), ausgehend von Glaspulver und Korund als kristalliner Phase in unterschiedlichen Volumenverhältnissen wurden von R. MÜLLER et.al. [157] publiziert. Hierbei wurde von einem Glas ausgegangen, das während des Sinterns nicht kristallisierte und den Korund nicht bzw. unwesentlich löste. Die Experimente zeigten, dass ein steigender Korundanteil (kristalline Dispersphase) die Sinterung verlangsamt. Der Effekt war klein für Anteile bis 15 Vol.-%, aber für Anteile bis 45 Vol.-% wurde das Ende der Sinterung deutlich zu höheren Temperaturen verlagert. Die Sinterrate wird von der sogenannten effektiven Viskosität des Komposits beeinflusst, die mit einem erhöhten Dispersphaseanteil steigt. Die effektive Viskosität des Komposits ist höher als die Viskosität des im Komposit enthaltenen Glases, da aufgrund der Koexistenz von flüssiger und dispers verteilter fester Phase eine zusätzliche hydrostatische Zugspannung auftritt, die sich mit zunehmendem Festphasenanteil verstärkt.

Außerdem verringerte sich die erreichbare Schwindung mit ansteigendem Dispersphasengehalt, da kristalline Partikelcluster, die Poren in sich tragen und deren Beseitigung im Sinterprozess nicht mehr möglich ist, häufiger auftreten [157].

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die untersuchten Komposite aus Glas CLB 01/Korund und die Ergebnisse der dilatometrischen Schwindungsmessung (Heizrate: 5 K/min) zusammengestellt. Der Glasanteil wurde zwischen 50 und 100 Vol.-% variiert.

Tabelle 14: Kompositversätze aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil

Glas CLB 01 Vol.-%	Versatz- Nr.	Partikelgrößen (Versatz) $d_{10}/d_{50}/d_{90}/d_{97}$ in μm	Max. Längenschwindung Start, Maximum, Ende (Dilatometrische Untersuchung)	Reindichte ρ_{Versatz} in g/cm^3
50	V379	0,65 / 2,10 / 4,69 / 6,20	11,2% 623 / 683 / 757 °C	3,7369
55	V376	0,65 / 2,08 / 4,64 / 6,17	12,7% 623 / 679 / 730 °C	3,7161
55	V388.4	0,66 / 2,47 / 6,25 / 8,87	14,8% 623 / 683 / 736 °C	3,7377
60	V369	0,66 / 2,12 / 4,68 / 6,20	15,7% 623 / 673 / 717 °C	3,7264
65	V366	0,66 / 2,01 / 4,39 / 5,76	16,2% 623 / 673 / 723 °C	3,6786
70	V370	0,67 / 2,15 / 4,76 / 6,29	19,6% 628 / 675 / 718 / 729 °C	3,6568
100	V377	0,73 / 2,25 / 4,97 / 6,54	18,0% 627 / 666 / 681 °C	3,5247

In Abb. 38 ist das Schwindungsverhalten der Komposite (dilatometrische Untersuchung) als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei allen Kompositen konnte unabhängig vom Glasanteil ein Beginn der Sinterung zwischen 623 und 627 °C ermittelt werden. (Die Transformationstemperatur T_g des Glases CLB 01 liegt bei 609 °C (DTA-Untersuchung).) Unter den gewählten Bedingungen (Heizrate 5 K/min) tritt eine maximale Schwindungsrate zwischen 666 °C beim reinen Glas und 683 °C beim Komposit mit 50 Vol.-% Glas auf. Durch steigenden Zusatz an kristalliner Dispersphase wird das Schwindungsmaximum nur um ca. 20 K zu höheren Temperaturen bei 50 Vol.-% Dispersphasegehalt im Vergleich zum Sintermaximum des reinen Glases verschoben. Die erreichbare Schwindung verringert sich mit zunehmendem Dispersphasegehalt aber deutlich.

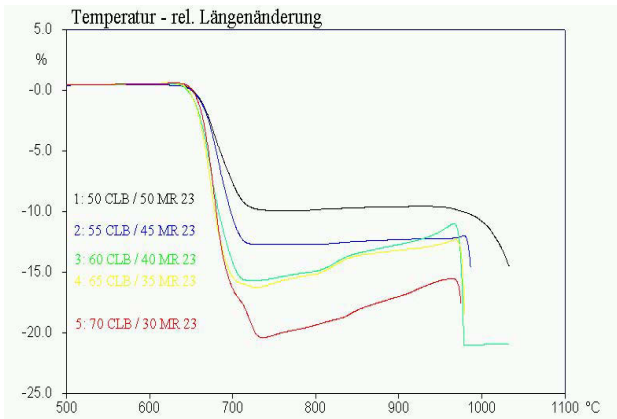


Abb. 38: Schwindungsverhalten der Kompositversätze aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil (Dilatometrische Bestimmung der Längenschwindung von trocken gepressten Stäben als Funktion der Temperatur)

Die Unterschiede im Sinter- und Kristallisationsverhalten aufgrund der veränderten Zusammensetzung (Glas/Korund-Verhältnis) werden anhand von DTA-Messergebnissen in Abb. 39 dokumentiert.

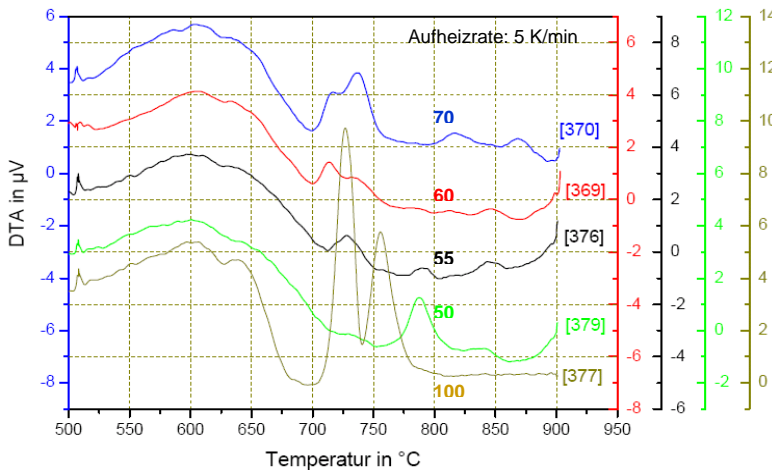


Abb. 39: DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil in Vol.-% (siehe Beschriftung an den Kurven); in eckigen Klammern hier Versatznummern

Das Sinterverhalten der Komposite wird bis zum Auftreten der ersten Kristallphasenbildung aus dem Glas durch das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der Glas-Dispersphase-Mischung bestimmt. Durch den Zusatz der kristallinen Dispersphase Korund verlangsamt sich die Sinterung, was an der Verringerung des Abfalls der DTA-Kurven im Sinterbereich zwischen 650 und 700 °C erkennbar ist. Verursacht wird die Verringerung der Sintergeschwindigkeit durch das Auftreten der von MÜLLER et.al. [157] beschriebenen „effektiven Viskosität“ im Komposit, die gegenüber der Viskosität des Ausgangsglases durch Zusatz der kristallinen Dispersphase Korund erhöht ist. Das Ende der Sinterung verschiebt sich durch Zusatz der Dispersphase zu geringfügig höheren Temperaturen.

Zur Aufklärung des Kristallisationsverhaltens wurden gesinterte Probekörper, deren Brennhaut abgeschliffen wurde, mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Um die Phasenentwicklung als Funktion der Temperatur aufzuklären wurde der Komposit V376 aus 55 Vol.-% Glas CLB01 und 45 Vol.-% Korund zur Untersuchung ausgewählt. In Abb. 40 sind die Diffraktogramme des Komposits für die Brenntemperaturen 700 bis 900 °C zusammengestellt.

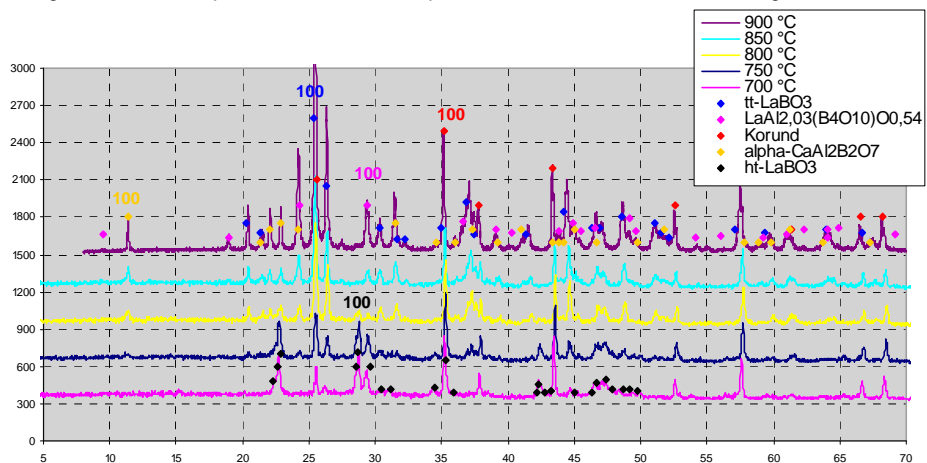


Abb. 40: Röntgendiffraktogramme des Komposits aus 55 Vol.-% Glas CLB 01 und Korund V376

Tabelle 15: Kristallphasenbildung in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur für den Komposit V376, hergestellt aus 55 Vol.-% Glas CLB 01 und Korund

T_{Sint} in °C	Kristallphasen
700	Korund / LaBO_3 kristallisiert aus der Glasphase als ht- LaBO_3 , geringe Mengen ht- LaBO_3 haben sich bereits in tt- LaBO_3 umgewandelt
750	Korund / ht- LaBO_3 und tt- LaBO_3 , (ht- LaBO_3 wandelt sich zunehmend in tt- LaBO_3 um), erste Anzeichen für die Bildung von alpha- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$
800	Korund / tt- LaBO_3 (ht- LaBO_3 wandelte sich weitestgehend in tt- LaBO_3 um), die Bildung von alpha- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ nimmt zu
850	Korund / tt- LaBO_3 , alpha- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$
900	Korund / tt- LaBO_3 , alpha- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, als neue Phase tritt $\text{LaAl}_{2,03}(\text{BO}_4)\text{O}_{0,54}$ auf

Es wurde kein Hinweis auf die Phase $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ [146] gefunden; da das Glas CLB 01 geringe Anteile an Alkalioxiden enthält, wandelt sich das $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ nicht in die Phase $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ um (vergleiche Kapitel 6.3.3.).

Die DTA-Befunde in Abb. 39, verglichen mit den XRD-Analysen (vergleiche Abb. 23a für reines Glas CLB 01 und Abb. 40 und 41 für die Komposite aus Glas CLB 01 und Korund), lassen sowohl bei der Temperung des reinen CLB 01-Glases V377 als auch der Komposite den ersten Kristallisationspeak (exotherm) von ht-LaBO_3 (Peakmaximum zwischen 700 und 725 °C) und den Modifikationswechsel nach tt-LaBO_3 (zwischen 725 und 775 °C) erkennen. Mit zunehmendem Glasanteil erhöhen sich diese DTA-Peaks. (Beim reinen Glas V377 kristallisiert gleichzeitig mit dem Lanthanborat Calciummetaborat CaB_2O_4 und Calciumlanthanborat $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ aus.)

Bei Temperaturerhöhung tritt in den Kompositen nach Reaktion des Korunds mit dem CLB-Glas eine weitere kristalline Phase das $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ auf, dessen Kristallisationspeak mit der Erhöhung des Korundgehalts zu tieferen Temperaturen verschoben wird (Peakmaximum: bei 30 Vol.-% Korund im Komposit: 820 °C, bei 50 Vol.-% Korund im Komposit: 790 °C).

Bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich dann ein Lanthanalumoboratoxid der Zusammensetzung $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ dessen Kristallisationspeak mit der Erhöhung des Korundgehalts ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschoben ist (Peakmaximum: bei 30 Vol.-% Korund im Komposit: 870 °C, bei 50 Vol.-% Glas im Komposit: 840 °C) .

Bei der Herstellung des konzipierten Self-constrained Laminates müssen bei der zweiten Sinterstufe Temperaturen zwischen 850 und 900 °C angewendet werden, so dass im Werkstoff für die Innenlagen dieser Temperatur entsprechende Phasenanteile zu erwarten sind.

Im Abb. 41 sind die Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite als Funktion des Glasgehaltes zusammengestellt.

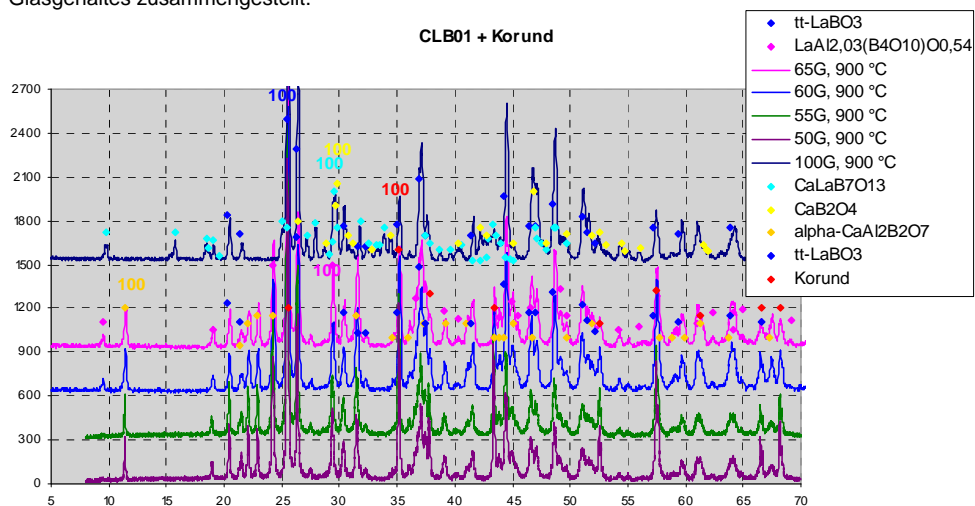


Abb. 41: Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite aus Glas CLB 01 und Korund als Funktion des Glasgehaltes

In Abb. 41 ist erkennbar, dass die Art der gebildeten kristallinen Phasen unabhängig ist vom Anteil des Glases CLB 01 im Komposit, aber die Konzentration der kristallinen Phasen ist geringfügig unterschiedlich. Alle Diffraktogramme zeigen stark ausgeprägte Beugungsmaxima, woraus geschlussfolgert werden kann, dass der Restglasanteil in allen Kompositen sehr gering ist. Die kristallinen Phasen in den Kompositen aus Glas CLB 01 und Korund sind:

α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$: JCPDS: 19-0205
 tt-Lanthanborat: JCPDS: 12-0762
 $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$: JCPDS: 87-0484 und
 Restkorund JCPDS: 46-1212.

Um die Mengenverhältnisse der sich bildenden Phasen in Abhängigkeit vom eingesetzten Glasanteil im Kompositpulver für eine Sintertemperatur von 850 - 900 °C abschätzen zu können, wurden stöchiometrische Berechnungen durchgeführt. Es wurde angenommen, dass der gesamte Anteil Lanthanoxid, als Lanthanborat und das gesamte Calciumoxid aus der Glaskomponente CLB 01 in der neu gebildeten kristallinen Phase Calciumalumborat gebunden wird. Die sich bei höheren Temperaturen bildende kristalline Phase $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ wurde nicht berücksichtigt.

In Tabelle 16 und Abb. 42 sind die berechneten Massenanteile an LaBO_3 , $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ und Restglas für die Komposite mit unterschiedlichen Gehalten an Glas CLB 01 aufgeführt.

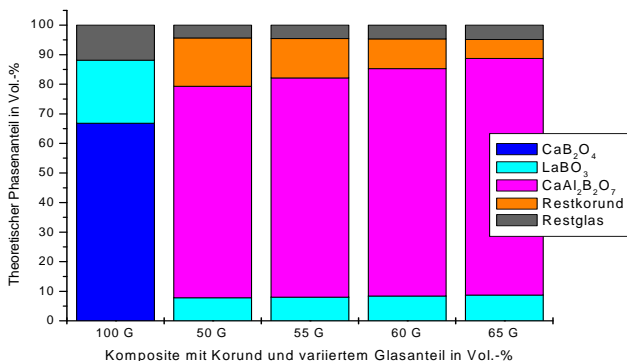
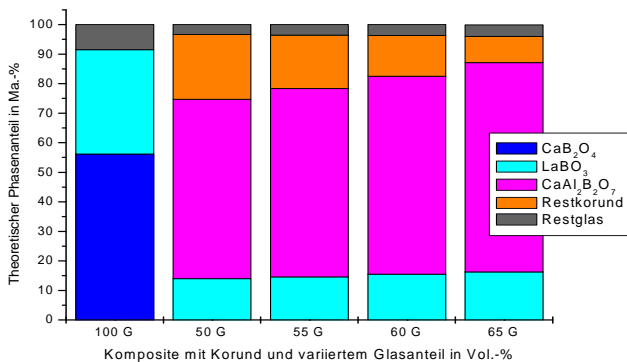
Tabelle 16: Berechnete Phasenanteile der Komposite bei maximaler Kristallisation von LaBO_3 und $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ in Ma.-% und Mol.-% (Berechnung für reines Glas CLB 01 (100 Vol.-% Glas) ohne Berücksichtigung von $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$; Berechnung für die Komposite mit 50-65 Vol.-% Glas ohne Berücksichtigung von $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$)

Bestandteil	100 G V377		50 G V379		55 G V376		60 G V369		65 G V366	
	Mol.-%	Ma.-%	Mol.-%	Ma.-%	Mol.-%	Ma.-%	Mol.-%	Ma.-%	Mol.-%	Ma.-%
CaB_2O_4	59,2	56,2								
Restkorund			35,5	21,9	30,3	18,1	23,9	13,8	16,1	8,9
$\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$			44,2	60,7	47,8	63,7	52,1	67,0	57,4	70,8
LaBO_3	23,6	35,3	11,7	14,0	12,6	14,6	13,9	15,5	15,2	16,3
Restgehalte										
B_2O_3	13,6	7,2	6,8	2,9	7,4	3,0	8,0	3,1	8,8	3,3
Li_2O	1,4	0,3	0,7	0,1	0,8	0,1	0,8	0,1	0,9	0,2
Na_2O	1,7	0,8	0,9	0,3	0,9	0,3	1,0	0,4	1,1	0,4
SiO_2	0,5	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
Restglas (B_2O_3 + Li_2O + Na_2O + SiO_2)		8,5		3,4		3,6		3,7		3,9
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Die anhand stöchiometrischer Berechnungen ermittelten Phasenanteile für die Komposite weisen aus, dass der größte Masseanteil von der kristallinen Phase α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ gebildet wird. Da diese Phase außerdem die geringste Dichte aller auftretenden Phasen besitzt, ist der auf das Volumen bezogene Anteil noch höher. Die Volumenverteilung der Kompositphasen ist in Tabelle 17 und Abb. 43 dargestellt. Für die Berechnung wurde vereinfachend eine konstante Dichte der Restglasphase für alle Komposite von 2,3 g/cm³ angenommen.

Tabelle 17: Berechnete Phasenanteile der Komposite bei maximaler Kristallisation von LaBO_3 und $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ in Vol.-%
(Berechnung für die Komposite ohne Berücksichtigung von $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ und ohne $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ für 100 G)

Bestandteil in Vol.-%	Dichte in g/cm^3	100 G V377	50 G V379	55 G V376	60 G V369	65 G V366
Restkorund	3,95	-	16,33	13,33	10,02	6,38
$\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	2,50	-	71,56	74,12	76,96	80,08
tt- LaBO_3	5,309	21,32	7,78	8,02	8,37	8,70
CaB_2O_4	2,70 [158]	66,82				
Restglas	2,30 (Annahme)	11,87	4,33	4,53	4,65	4,84
Summe		100,00	100,0	100,0	100,0	100,0



Die Restglasanteile der Komposite sind unter den oben beschriebenen Annahmen sehr gering und liegen alle < 4 Ma.-% bzw. < 5 Vol.-%. Der LaBO_3 -Gehalt erhöht sich nur geringfügig mit zunehmendem Glasanteil des Kompositpulvers und variiert von 7,8 (50 G) bis 8,7 Vol.-% (65 G). Hingegen steigt der Anteil der Hauptphase $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ von 71,6 (50 G) bis auf 80,1 Vol.-%; und entsprechend stark fällt der Anteil der Restkorundphase von 16,3 (50 G) auf 6,4 Vol.-% (65 G). Die Eigenschaften der Komposite werden dementsprechend stark von der Hauptphase $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ geprägt. So wurden große Veränderungen der Reindichten in Abhängigkeit von dem Ausgangsglasgehalt und der Sinter Temperatur beobachtet, die auf die Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ zurückzuführen sind. Die gemessenen Werte für die Reindichte, die relative Sinterdichte, und die mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α (30-400 °C) der Komposite sind als Funktion der Sinter Temperatur in den Abb. 44 bis 45 dargestellt.

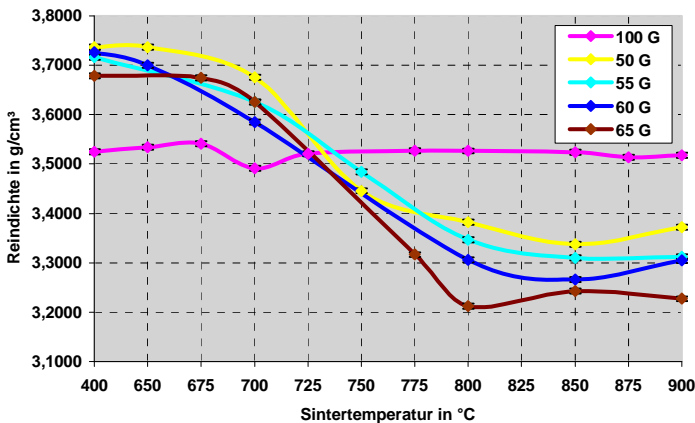


Abb. 44: Reindichte der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sinter Temperatur (Standardabweichung: max. 0,005 g/cm³)

Abb. 44 zeigt, dass gegenüber der nahezu konstant bleibenden Reindichte des gesinterten Glaspulvers eine Verringerung der Sinterreindichte der Komposite mit steigender Sinter Temperatur auftritt. Der Effekt verstärkt sich mit steigendem Glasanteil im Kompositpulver. Dies stimmt mit den theoretischen Berechnungen zur Bildung von $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ in Abhängigkeit vom Glaspulveranteil überein (siehe Abb. 42 und 43).

Aus Abb. 45 wird deutlich, dass mit steigendem Glasanteil eine höhere Sinterrohndichte erzielt wird. Beim statischen Sintern der Probekörper (30 min Halten) werden relative Sinterdichten $> 95\%$ erst ab einem Glasgehalt im Komposit von ≥ 55 Vol.-% erzielt. Die Sinterkurven zeigen, dass durch Sinterung bei 850 oder 900 °C, insbesondere bei der Kompositen mit höherem Ausgangsglasgehalt, eine Verringerung der relativen Sinterdichte auftritt. Diese Komposite weisen dann Überbranderscheinungen auf.

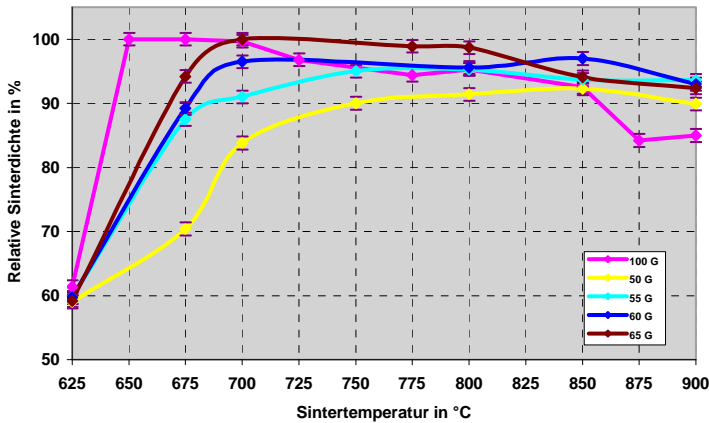


Abb. 45: Relative Sinterdichte der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sinteremperatur (ermittelt nach DIN EN 993-1 [154]) (Sinterregime: Heizrate RT bis T_{Sint} : 5K/min, 30 min Haltedauer, Kühlrate 5K/min (Untersuchungen an jeweils 3 bis 5 Probekörpern; Standardabweichung: ca. 1 %)

Die Porosität der Proben wurde mikroskopisch im Auflicht an Anschliffen der Probekörper bestimmt, die vergleichsweise bei 750 und 900 °C gesintert wurden. In Abb. 46 sind die gemessenen Werte (Mittelwert nach quantitativer Auswertung von 5 Bildern) für die Porosität und die berechneten Werte nach Ermittlung der relativen Sinterdichte verglichen.

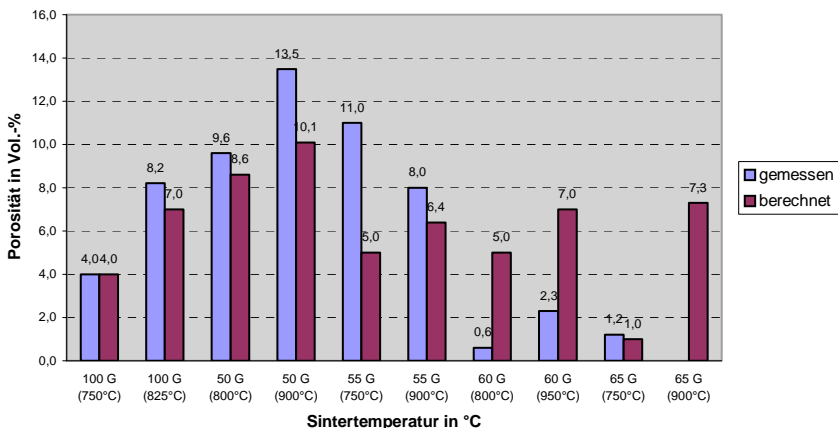
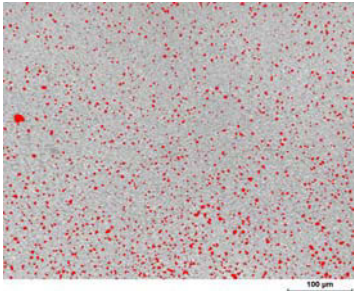
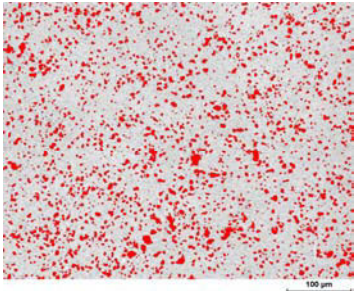
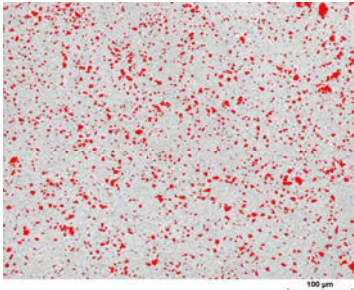
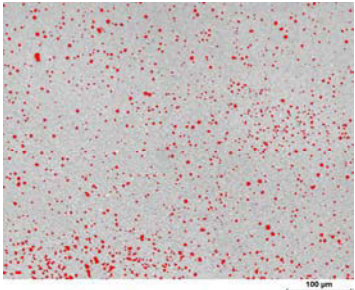
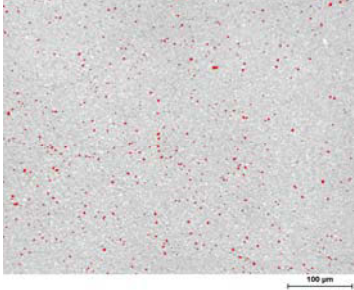
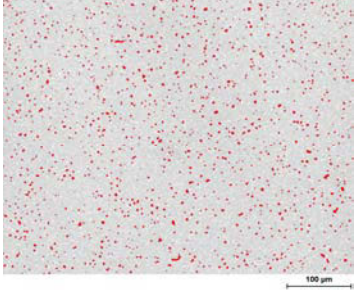


Abb. 46: Porosität der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C
 blau: lichmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben
 rot: berechnete Werte (Porosität = 100-relative Sinterdichte)

Wie Abb. 46 zeigt, liegen die lichmikroskopisch ermittelten Werte in der Regel über den berechneten Werten. Bis auf den Komposit mit 55 Vol.-% Ausgangsglas zeigen alle Komposite eine Zunahme der Porosität durch Sinterung bei 900 °C.

In Tabelle 18 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschnitte der Sinterproben, die bei 750 und 900 °C hergestellt wurden, gegenübergestellt.

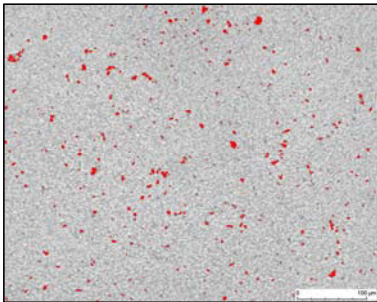
Tabelle 18: Analytierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschnitten der Kompositproben aus Glas CLB 01 und Korund, gesintert bei 750/800 und 900/950 °C
 PV: Porenvolumen; d_{MF} : Mittlerer Feret-Durchmesser
 (Fotos: T. Moelders, BAM-V.41)

Komposit mit 50 Vol.-% Glas CLB 01/ 50 Vol.-% Korund	
<p>T_{Sint}: 800 °C</p>  <p>PV: 9,6 Vol.-%; d_{MF}: 2,7 µm</p>	<p>T_{Sint}: 900 °C</p>  <p>PV: 13,5 Vol.-%; d_{MF}: 4,1 µm</p>
Komposit mit 55 Vol.-% Glas CLB 01/ 45 Vol.-% Korund	
<p>T_{Sint}: 750 °C</p>  <p>PV: 11,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,4 µm</p>	<p>T_{Sint}: 900 °C</p>  <p>PV: 8,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,0 µm</p>
Komposit mit 60 Vol.-% Glas CLB 01/ 40 Vol.-% Korund	
<p>T_{Sint}: 800 °C</p>  <p>PV: 0,6 Vol.-%; d_{MF}: 1,9 µm</p>	<p>T_{Sint}: 950 °C</p>  <p>PV: 2,3 Vol.-%; d_{MF}: 2,3 µm</p>

Fortsetzung Tabelle 18

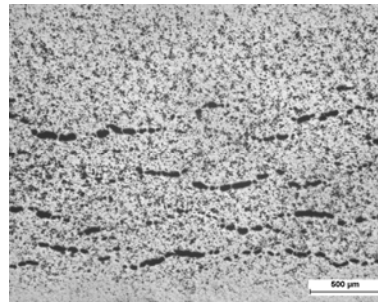
Komposit mit 65 Vol.-% Glas CLB 01/ 35 Vol.-% Korund

$T_{\text{Sint}}: 750\text{ }^{\circ}\text{C}$



PV: 1,2 Vol.-%; $d_{\text{MF}}: 2,5\text{ }\mu\text{m}$

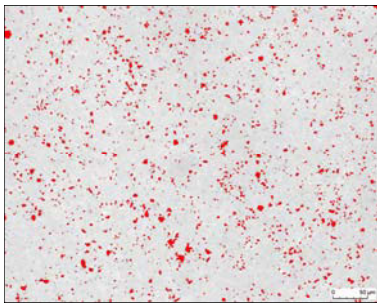
$T_{\text{Sint}}: 900\text{ }^{\circ}\text{C}$



Porosität nicht bestimmt (extremer Überbrand)

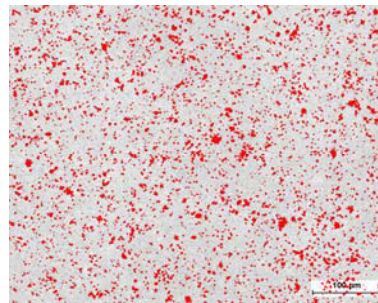
Komposit mit 100 Vol.-% Glas CLB 01 zum Vergleich

$T_{\text{Sint}}: 750\text{ }^{\circ}\text{C}$



PV: 4,0 Vol.-%; $d_{\text{MF}}: 2,5\text{ }\mu\text{m}$
(Überbrand)

$T_{\text{Sint}}: 825\text{ }^{\circ}\text{C}$



PV: 8,17 Vol.-%; $d_{\text{MF}}: 2,7\text{ }\mu\text{m}$
(starker Überbrand)

Der Komposit mit 60 Vol.-% Ausgangsglas CLB 01 zeigt die niedrigste Porosität. Allerdings ist auch bei diesem Komposit eine Zunahme der Porosität durch Erhöhung der Sinteremperatur zu verzeichnen.

Bereits bei einem Gehalt von 65 Vol.-% Ausgangsglas ist eine Porositätsentwicklung von nur 1,2 Vol.-% nach Sinterung bei 750 °C auf eine extrem starke Porosität durch Sinterung bei 900 °C zu verzeichnen, die einer quantitativen Auswertung nicht mehr zugänglich ist. Die mittleren Porendurchmesser (Feret) liegen im Bereich von 2 bis 4 µm. Sie werden durch den Überbrand bei 900 °C nur geringfügig gesteigert; aber die Anzahl der Poren nimmt zu.

Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient α (30 - 400 °C) der Composite sinkt mit steigender Sinteremperatur bis auf minimal $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ (Komposit mit 65 Vol.-% Glas, gesintert bei 900 °C) (siehe Abb. 47) aufgrund der Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (TEC: 2,2 ppm/K). Die Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten sind nach Sinterung bei 900 °C gering (Ausnahme: Komposit mit 50 Vol.-% Glas, dessen TEC bei $5,9 \times 10^{-6}/\text{K}$ liegt). Die Kompositwerkstoffe sind, bezogen auf den TEC, deshalb sehr gut geeignet, als Innenlage in dem konzipierten self-constrained Laminat zu dienen (TEC des Außenwerkstoffs: $5,2 \times 10^{-6}/\text{K}$).

Für die Permittivität ϵ_r der gesinterten Komposite (< 7) und den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ mit $6,9 < 10^{-3}$ wurden die Zielsetzungen erreicht (siehe Tabelle 19).

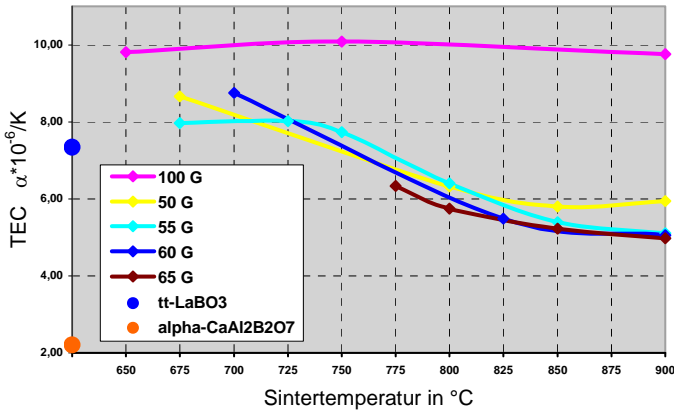


Abb. 47: Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) (TEC) der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sintertemperatur (Standardabweichung: $< 5 \cdot 10^{-8}/K$)

Tabelle 19: Eigenschaften der Komposite aus Glas CLB 01 und Korund als Funktion des Glasgehalts im Ausgangspulver für T_{Sint} : 750, 850 und 900 °C (Messungen an gesinterten Presskörpern; Sinterbedingungen: Heizrate: 5 K/min / Halten bei T_{Sint} : 30 min / Abkühlrate: 5 K/min); (n.b.: nicht bestimmt)

Glasanteil T_{Sint}	Reindichte in g/cm ³	Relative Dichte in %	Porosität (gemessen) in Vol.-%	TEC α (30-400°C) in ppm/K	Permittivität ϵ_r (für 0,1 bis 1 GHz)	Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ (für 0,1 bis 1 GHz)
Zieleigenschaften				5,2	< 7	$< 2 \times 10^{-3}$
100G V377						
750 °C	3,5270	95	4,0	10,09	7,85	$< 1 \times 10^{-3}$
850 °C	3,5236	93	8,2 (825°C)	n.b.	7,44	$< 1 \times 10^{-3}$
900 °C	3,5178	85	n.b.	9,76	n.b.	n.b.
50 G V379						
800 °C	3,4459	91	9,6	6,32	n.b.	n.b.
850 °C	3,3374	92	n.b.	5,80	6,5	$< 1 \times 10^{-3}$
900 °C	3,3720	90	13,5	5,94	n.b.	n.b.
55 G V376						
750 °C	3,4845	95	11,0	7,73	n.b.	n.b.
850 °C	3,3095	94	n.b.	5,40	n.b.	n.b.
900 °C	3,3117	94	8,0	5,11	6,9	$< 1 \times 10^{-3}$
60 G V369						
700 °C	3,5847	97	n.b.	8,75	n.b.	n.b.
800 °C	3,3062	96	0,6	n.b.	n.b.	n.b.
850 °C	3,2664	95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
950 °C	3,3043	93	2,3	5,06	6,13	$< 1 \times 10^{-3}$
65 G V366						
775 °C	3,3166	99	n.b.	6,34	n.b.	n.b.
850 °C	3,2424	94	n.b.	5,22	n.b.	n.b.
900 °C	3,2269	93	n.b.	4,98	6,46	$< 1 \times 10^{-3}$

In Tabelle 19 sind die erzielten Eigenschaften der Komposite aus Glas CLB 01 und Korund als Funktion des Glasgehalts und der Sintertemperatur zusammengestellt.

Für die Festlegung der nachfolgenden Untersuchungen zur Kompositherstellung aus den modifizierten CLB- und CLBA-Gläsern (siehe Kapitel 6.4.4.) wurden die Ergebnisse zu den Kompositen aus Glas CLB 01 und Korund bewertet, um die am besten geeignete Zusammensetzung des Ausgangspulvers (Glas- und Korundanteil) festzulegen. Bezogen auf die Anwendung des Werkstoffs in dem konzipierten self-constrained Laminat wurden die folgenden Gesichtspunkte berücksichtigt:

- Der Glasphasenanteil im Ausgangspulver für den inneren Komposit soll so niedrig wie möglich gewählt werden, um Phasengrenzreaktionen mit dem später sinternden Außentape durch penetrierende Glasphase zu vermeiden. Andererseits soll aber dennoch eine möglichst hohe Sinterdichte bzw. Vermeidung einer hohen Porosität bei den inneren Lagen erreicht werden.
- Um ein Zero Shrinkage zu ermöglichen, muss die Sinterung des Komposits der Innenlagen vor dem Sinterbeginn der Außenlagen beendet sein. Auch sollten die chemischen Reaktionen zur Bildung neuer Phasen in den Innenlagen weitgehend vollzogen sein, um das Halten der äußeren Lagen zu gewährleisten.
- Der TEC des gesinterten Komposits soll nahe 5,2 ppm/K liegen, um Spannungen in Kombination mit der gewählten Außenschicht zu vermeiden.
- Es sollen sich Kristallphasen ausbilden, die zu den erwünschten dielektrischen Eigenschaften (siehe Zielsetzung ϵ_r und $\tan \delta$ im Kapitel 2.) führen.

Die Zieleigenschaften konnten für die bei 900 °C gesinterten Komposite mit 55 und 60 Vol.-% Glasanteil CLB 01 erreicht werden (siehe Tabelle 19). Die Komposite können für die Herstellung eines niedrig sinternden Tapes für die Innenlagen eines self-constrained Laminates eingesetzt werden.

Trotz der geringeren Verdichtung und einem dementsprechend höheren Porenanteil wurde für weitere Untersuchungen das Verhältnis von 55 Vol.-% Glas zu 45 Vol.-% Korund (entsprechend V376) zugrunde gelegt, um den Glasanteil im inneren Werkstoff aus den oben genannten Gründen so gering wie möglich zu halten. Außerdem zeigt der Komposit keine Verringerung der Sinterdichte durch Erhöhung der Sintertemperatur auf 900 °C gegenüber 750 °C.

6.4.4. Einfluss der Glaszusammensetzung auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite

Ausgehend von der Glaszusammensetzung: 1 Mol CaO – 2 Mole B₂O₃ – 0,4 Mole La₂O₃ in Anlehnung an Donohue [103] wurden

- CLB-Gläser mit Additiven von Alkalioxiden und SiO₂ (< 5 Mol.-%) und
- CLBA-Gläser, bei denen Al₂O₃ als zusätzlicher Glasbestandteil sowie geringe Mengen der Additive TiO₂, SiO₂ und MgO in das Glas eingeführt wurden,

für die Herstellung von glaskeramischen Kompositen mit Korund als Dispersphase eingesetzt und hinsichtlich ihres Sinter- und Kristallisationsverhaltens untersucht.

6.4.4.1. Einfluss von Glasadditiven

Komposite der CLB-Gläser (siehe Tabelle 20) und Korund wurden hergestellt und untersucht, um die Wirkung der durch geringe Additivmengen modifizierten Gläser auf den Sinter- und Kristallisationsprozess sowie die resultierenden Eigenschaften zu untersuchen.

Tabelle 20: Zusammensetzung der CLB-Gläser (CaO - La₂O₃ - B₂O₃ + Additive < 5 Mol.-%) in Mol.-%

Oxid	CLB 01	CLB 02	CLB 03	CLB 04
CaO	29,6	28,6	30,0	30,0
La ₂ O ₃	11,8	11,4	13,0	13,0
B ₂ O ₃	55,0	57,2	56,0	57,0
Li ₂ O	1,4	1,4		
Na ₂ O	1,7	1,4		
SiO ₂	0,5		1,0	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

Um den Glasanteil in den Kompositen möglichst gering zu halten, wie bereits unter 6.4.3 begründet, wurde ein Verhältnis von 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund für die Kompositpulver zugrunde gelegt. In der nachfolgenden Tabelle 21 sind die untersuchten Kompositversätze und die Ergebnisse der dilatometrischen Schwindungsmessung (Heizrate: 5 K/min) an Presskörpern zusammengestellt.

Tabelle 21: Kompositversätze aus 55 Vol.-% der Calciumlanthanboratgläser CLB 01 bis 04 und 45 Vol.-% Korund

Glas	Versatz-Nr.	Partikelgrößen (Versatz) d ₁₀ /d ₅₀ /d ₉₀ /d ₉₇ in µm	Max. Längenschwindung Start, Maximum, Ende (Dilatometrische Untersuchung)	Reindichte ρ _{Versatz} (Kompositpulver) in g/cm ³
CLB 01	V376	0,65 / 2,08 / 4,64 / 6,17	12,7% 623 / 679 / 730 °C	3,7161
CLB 02	V441	0,64 / 2,02 / 4,48 / 5,97	12,6% 622 / 673 / 718 °C	3,7125
CLB 03	V420	0,63 / 1,77 / 4,00 / 5,36	13,5% 645 / 703 / 736 °C	3,7792
CLB 04	V442	0,63 / 2,04 / 4,60 / 6,17	12,3% 635 / 700 / 723 °C	3,7796

In Abb. 48 ist das Schwindungsverhalten der Komposite (dilatometrische Untersuchung) als Funktion der Temperatur dargestellt.

Der Beginn der Sinterung, das Schwindungsmaximum und das Ende der Verdichtung ist bei den Kompositen mit den alkalihaltigen Gläsern CLB 01 und CLB 02 im Vergleich zu den alkalifreien CLB-Gläsern um ca. 20 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. (Die Transformationstemperaturen der alkalihaltigen Gläser sind 30 bis 35 K niedriger; siehe Kapitel 6.2.3.)

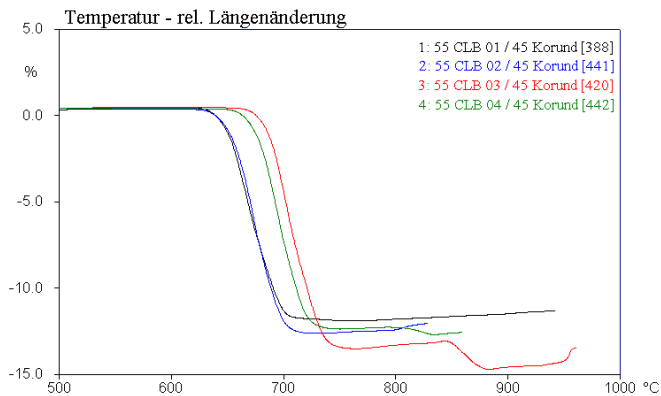


Abb. 48: Schwindungsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern CLB 01 bis CLB 04 (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%); hier: Versatznummern in eckigen Klammern (Dilatometrische Bestimmung der Längenschwindung von trocken gepressten Stäben als Funktion der Temperatur)

Oberhalb von 800 °C ist bei den Kompositen mit alkalifreien Gläsern eine weitere Schwindungsstufe zu erkennen. Die Unterschiede im Sinter- und Kristallisationsverhalten aufgrund der veränderten Zusammensetzung (Glas/Korund-Verhältnis) werden anhand von DTA-Messergebnissen in Abb. 49 dokumentiert.

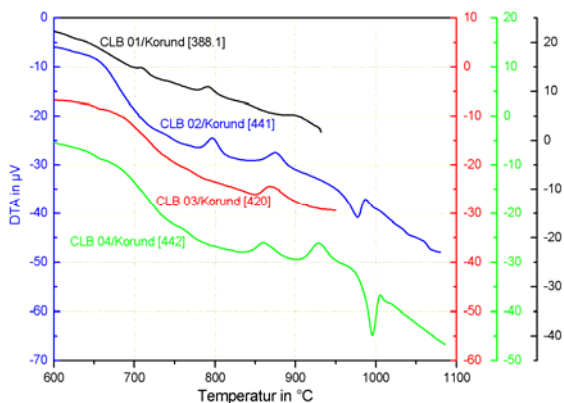


Abb. 49: DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern CLB 01 bis CLB 04 (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%) (siehe Beschriftung an den Kurven; Versatznummern in eckigen Klammern)

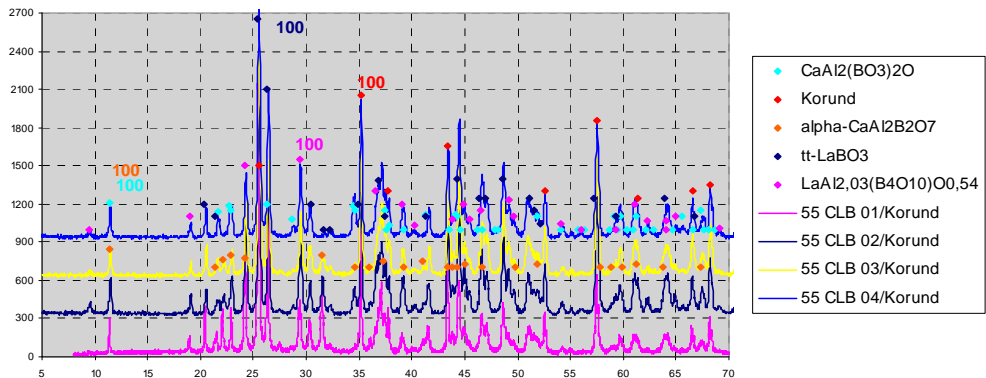


Abb. 50: Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Composite aus den Gläsern CLB 01 bis CLB 04 und Korund

Die Röntgendiffraktogramme der Composite aus den CLB-Gläsern (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%) unterscheiden sich nur geringfügig. Folgende kristalline Phasen wurden gefunden:

tt-Lanthanborat:	JCPDS: 12-0762
Korund:	JCPDS: 46-1212
α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$:	JCPDS: 19-0205
$\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$:	JCPDS: 89-5563 und
$\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$:	JCPDS: 87-0484.

Im Komposit mit Glas CLB 04, das neben den Bestandteilen CaO , La_2O_3 und B_2O_3 keine weiteren Zusätze enthält, überwiegt der Anteil an $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ gegenüber dem an α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Der Zusatz von 1 Mol.-% SiO_2 in das Ausgangsglas (Gläser CLB 01 und CLB 03) verringert die Bildung von $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$.

Die Veränderung der Reindichte der Composite als Funktion der Sinter Temperatur ist in Abb. 51 dargestellt. Sehr deutlich zeigt sich auch hier der Einfluss der Alkalioxide in den Ausgangsgläsern. Die Verringerung der Reindichte, die auf die Bildung des Calciumalumborates zurückzuführen ist, setzt offensichtlich bereits bei Beginn der Sinterung ein. Die Dichteverringerng ist bei den alkalihaltigen Composite bei etwa 800 °C beendet (Composite mit Glas CLB 01 und CLB 02). Bei den alkalifreien Composite erfolgt die Bildung des Calciumalumborates langsamer und sie ist erst bei 850 °C beendet.

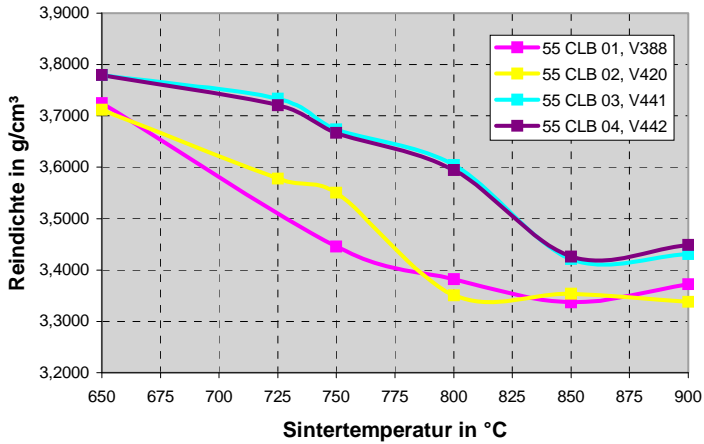


Abb. 51: Reindichte der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und Korund als Funktion der Sintertemperatur (Standardabweichung: max. 0,005 g/cm³) (Sinterregime: Heizrate RT bis T_{Sint}: 5K/min, 30 min Haltedauer, Kühlrate 5K/min)

Die relative Sinterdichte der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund als Funktion der Sintertemperatur zeigt Abb. 52. Es ist ersichtlich, dass die alkalihaltigen Komposite eine um bis zu 5 % höhere relative Sinterdichte erreichen als die alkalifreien Komposite. Das Maximum der Sinterdichte wird zwischen 750 und 800 °C erreicht; anschließend ist eine Verringerung der Sinterdichte zu verzeichnen, die auf einen Überbrand zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist besonders stark bei dem Komposit mit Glas CLB 03 (alkalifreies Calciumlanthanboratglas mit 1 Mol.-% SiO₂) ausgeprägt. Mit dem Komposit aus 55 Vol.-% CLB 01-Glas und 45 Vol.-% Korund werden die höchsten relativen Sinterdichten nach Sinterung bei 900 °C von 94 % theoretischer Dichte erzielt.

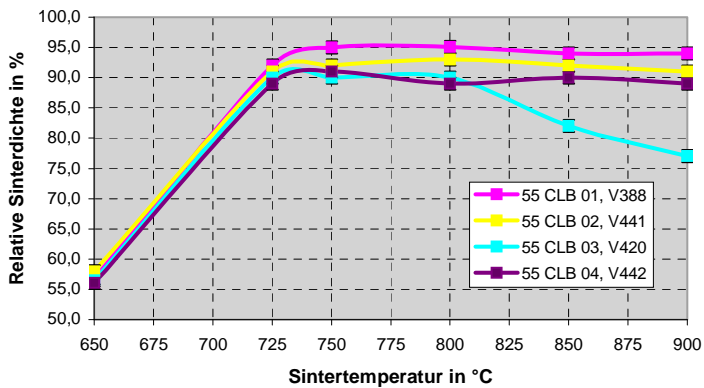


Abb. 52: Relative Sinterdichte der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund als Funktion der Sintertemperatur (ermittelt nach DIN EN 993-1 [156]) (Sinterregime: Heizrate RT bis T_{Sint}: 5K/min, 30 min Haltedauer, Kühlrate 5K/min)

Anschliffe der bei 750 und 900 °C gesinterten Probekörper wurden hinsichtlich ihrer Porosität mikroskopisch im Auflicht untersucht. In Abb. 53 sind die gemessenen Werte für die Porosität (Mittelwert nach quantitativer Auswertung von 5 Anschliffbildern) und die berechneten Werte nach Ermittlung der relativen Sinterdichte verglichen.

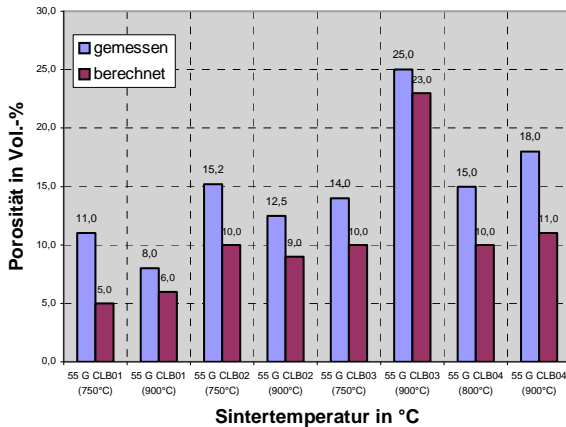
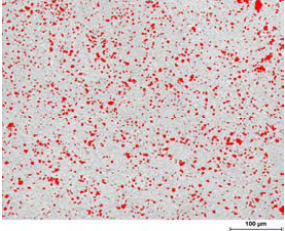
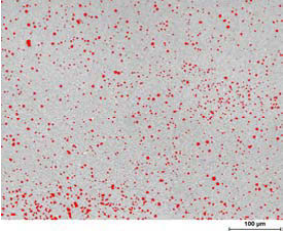
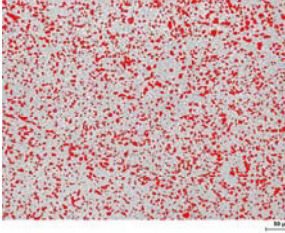
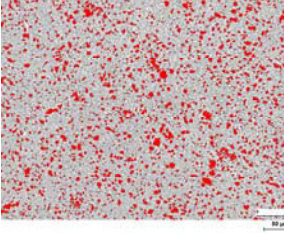
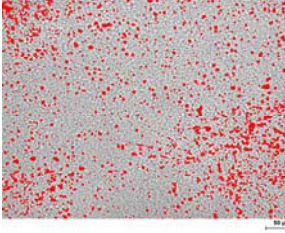
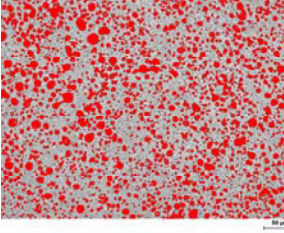
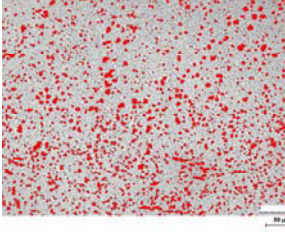
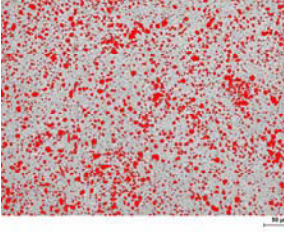


Abb. 53: Porosität der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C
 blau: lichmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben
 rot: berechnete Werte (Porosität = 100-relative Sinterdichte)

Die lichmikroskopisch bestimmten Porositätswerte liegen deutlich (> 5%) über den aus der relativen Sinterdichte berechneten Porositätswerten. Die Komposite aus alkalihaltigen Gläsern (CLB01 und 02) und Korund weisen niedrigere Porositäten auf als die alkalifreien und sie zeigen keinen Überbrand, der zu einem gesteigerten Porenvolumen führen würde (siehe auch Tabelle 22).

In Tabelle 22 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschliffe der Sinterproben, die bei 750 und 900 °C hergestellt gegenübergestellt.

Tabelle 22: Analytierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschliffen der Kompositproben aus CLB-Glas und Korund, gesintert bei 750 und 900 °C; Poren werden rot dargestellt
 PV: Porenvolumen; d_{MF} : Mittlerer Feret-Durchmesser
 (Fotos: T. Moelders, BAM-V.41)

T_{Sint} : 750 °C	T_{Sint} : 900 °C
Komposit mit 55 Vol.-% Glas CLB 01/ 45 Vol.-% Korund	
 <p style="text-align: right;">PV: 11,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,4 µm</p>	 <p style="text-align: right;">PV: 8,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,0 µm</p>
Komposit mit 55 Vol.-% Glas CLB 02/ 45 Vol.-% Korund	
 <p style="text-align: right;">PV: 15,2 Vol.-%; d_{MF}: 3,3 µm</p>	 <p style="text-align: right;">PV: 12,5 Vol.-%; d_{MF}: 2,9 µm</p>
Komposit mit 55 Vol.-% Glas CLB 03/ 45 Vol.-% Korund	
 <p style="text-align: right;">PV: 14,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,0 µm</p>	 <p style="text-align: right;">PV: 25,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,9 µm</p>
Komposit mit 55 Vol.-% Glas CLB 04/ 45 Vol.-% Korund	
 <p style="text-align: right;">PV: 15,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,6 µm</p>	<p style="text-align: center;">T_{Sint}: 800 °C !</p>  <p style="text-align: right;">PV: 18,0 Vol.-%; d_{MF}: 3,1 µm</p>

Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient α (30 - 400 °C) der Komposite sinkt mit steigender Sintertemperatur bis auf Werte unter $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ (Komposite, gesintert bei 900 °C) (siehe Abb. 54) aufgrund der Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Die Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Kompositen sind nach Sinterung bei 900 °C gering. Ebenso wie bei der Entwicklung der Reindichte zeigen sich aber deutliche Unterschiede beim TEC als Funktion der Sintertemperatur im Vergleich der alkalihaltigen und alkalifreien Komposite. Während sich der TEC und die Reindichte bei den alkalihaltigen Kompositen bereits ab 750 °C verringern, tritt ein stärkerer Abfall dieser Werte bei den alkalifreien Kompositen erst ab 800 °C auf. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Umsetzung des Korunds mit der calciumboratreichen Phase des Ausgangsglases zu Calciumaluminumborat bei den alkalihaltigen Gläsern bei um 50 K niedrigerer Temperatur beginnt.

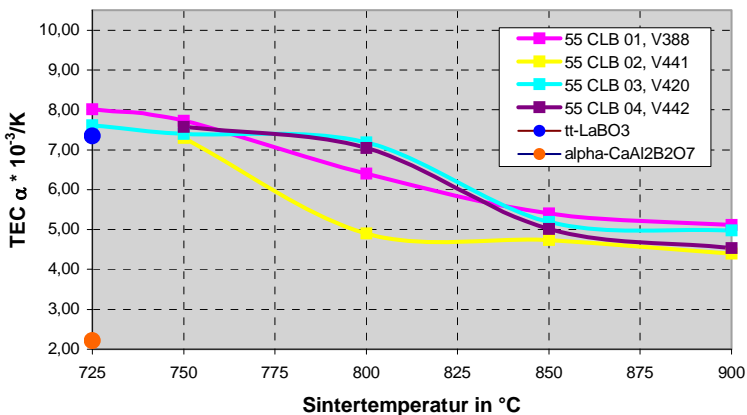


Abb. 54: Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) (TEC) der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund als Funktion der Sintertemperatur (Standardabweichung: $< 5 \times 10^{-8}/\text{K}$)

In Tabelle 23 sind die erzielten Eigenschaften der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund für die Sintertemperaturen 750, 850 und 900 °C zusammengestellt. Die dielektrischen Kennwerte nach Sinterung bei 850 und 900 °C liegen im Bereich der Zielgrößen. Der mittlere thermischen Längenausdehnungskoeffizient liegt aufgrund des hohen Anteils an gebildetem Calciumaluminumborat/-oxid um 0,1 bis 0,8 ppm/K unterhalb der Zielgröße. Problematisch ist die bei allen Kompositenproben auftretende Porosität. Die alkalihaltigen Komposite weisen geringere Porositäten als die alkalifreien Komposite auf. Die geringste Porosität (ca. 8 Vol.-%) weist der Komposit aus Glas CLB 01 und Korund auf.

Tabelle 23: Eigenschaften der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund für T_{Sint} : 750, 850 und 900 °C (Messungen an gesinterten Presskörpern; Sinterbedingungen: Heizrate: 5 K/min / Halten bei T_{Sint} : 30 min / Abkühlrate: 5 K/min); (n.b.: nicht bestimmt)

Glasanteil	Reindichte in g/cm ³	Relative Dichte in %	Porosität (gemessen) in Vol.-%	Mittlerer thermischer Längen- ausdehnungskoeff. α (30-400°C) in ppm/K	Permittivität ϵ_r (für 0,1 bis 1 GHz)	Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ (für 0,1 bis 1 GHz)
Zieleigenschaften				5,2	≤ 7	$< 2 \times 10^{-3}$
55G CLB 01 V376						
750 °C	3,4459	95	11	7,7	n.b.	n.b.
850 °C	3,3095	94	n.b.	5,4	n.b.	n.b.
900 °C	3,3117	94	8	5,1	6,9	$< 1 \times 10^{-3}$
55G CLB 02 V441						
750 °C	3,6743	90	15	7,4	7,3	$< 1 \times 10^{-3}$
850 °C	3,3539	92	11	4,7	6,8*	$< 1 \times 10^{-3}$
900 °C	3,3377	91	13	4,4	6,7*	$< 1 \times 10^{-3}$
55G CLB 03 V420						
750 °C	3,5502	90	14	7,3	8,0	$1,7 \times 10^{-3}$
850 °C	3,4213	81	18	5,2	6,5*	$< 1 \times 10^{-3}$
900 °C	3,4311	77	25	5,0	5,8*	$< 1 \times 10^{-3}$
55G CLB 04 V443						
750 °C	3,6672	90	10	7,6	8,3	$< 1 \times 10^{-3}$
850 °C	3,4261	90	11	5,0	6,9*	$< 1 \times 10^{-3}$
900 °C	3,4490	89	18	4,5	6,7*	$< 1 \times 10^{-3}$

*Die Permittivitätswerte sind aufgrund der auftretenden hohen Porosität > 10 Vol.-% deutlich verringert.

6.4.4.2. Einfluss von Al₂O₃-Zusätzen

Glaskeramische Komposite der Calciumlanthanalumoborat-Gläser (siehe Tabelle 24) und Korund wurden hergestellt und untersucht, um die Wirkung des Einbaus von Al₂O₃ in die Glaskomponente auf den Sinter- und Kristallisationsprozess sowie die resultierenden Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei wurden Mischungen der Glas- und Korundpulver gewählt, die stets zur gleichen Gesamtmassekonzentration an Al₂O₃ im keramischen Komposit führten, vergleichbar mit den Kompositen aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund.

Tabelle 24: Zusammensetzung der CLBA-Gläser (CaO – La₂O₃ – Al₂O₃ – B₂O₃ + Additive) in Mol.-%

Oxid	CLBA 01	CLBA 02	CLBA 03	CLBA 04
CaO	27,4	22,4	19,2	29,0
La ₂ O ₃	10,8	8,9	7,6	11,4
B ₂ O ₃	51,0	41,8	35,8	53,9
Al ₂ O ₃	5,4	22,4	33,5	5,7
Li ₂ O				
Na ₂ O				
SiO ₂	1,4	1,1	1,0	
MgO	0,2	0,2	0,2	
TiO ₂	3,8	3,2	2,7	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

In der nachfolgenden Tabelle 25 sind die untersuchten Komposite aus den CLBA-Gläsern CLBA 01 bis CLBA 04 und Korund und die Ergebnisse der dilatometrischen Schwindungsmessung (Heizrate: 5 K/min) zusammengestellt.

Tabelle 25: Kompositversätze aus den Calciumlanthanalumoboratgläsern CLBA 01 bis 04 und Korund

Glas/ Korund in Vol.-%	Versatz- Nr.	Partikelgrößen (Versatz) d ₁₀ /d ₅₀ /d ₉₀ /d ₉₇ in µm	Max. Längenschwindung Start, Maximum, Ende (Dilatometrische Untersuchung)	Reindichte ρ _{Versatz} in g/cm ³
62,4CLBA 01/ 37,6 Korund	V443	0,68 / 2,53 / 5,77 / 7,72	18,3% 638 / 699 / 733 °C	3,6718
75,6CLBA 02/ 24,4 Korund	V437	0,75 / 2,76 / 5,73 / 7,42	16,5% 642 / 709 / 727 °C	3,4511
89,4CLBA 03/ 10,6 Korund	V446	0,85 / 3,42 / 7,15 / 9,16	20,9% 682 / 758 °C:Abbruch	3,2841
61,1CLBA 04/ 38,9 Korund	V444	0,68 / 2,49 / 5,67 / 7,53	17,6% 636 / 694 / 730 °C	3,6746

In Abb. 55 ist das Schwindungsverhalten der CLBA/Korund-Komposite (dilatometrische Untersuchung) als Funktion der Temperatur dargestellt. Es unterscheidet sich, verglichen mit dem Schwindungsverhalten der Komposite aus CLB-Gläsern und Korund, bzgl. der Temperaturen von Schwindungs-

beginn, -maximum und -ende nur geringfügig. Eine Ausnahme bildet der Komposit mit 89,4 Vol.-% CLBA 03 dessen Schwindung bei ca. 40 K höherer Temperatur startet und sich auch oberhalb von 760 °C weiterhin fortsetzt. Die dilatometrisch ermittelte, maximale Längenschwindung der CLBA/Korund-Komposite ist aber deutlich höher als die der CLB/Komposite.

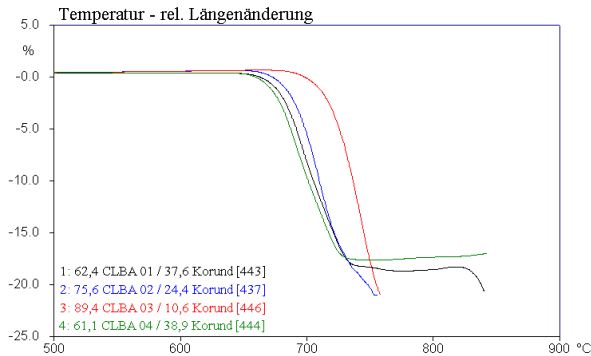


Abb. 55: Schwindungsverhalten der Composite aus den Calciumlanthanalumoboratgläsern CLBA 01 bis CLBA 04 und Korund
 hier: Versatznummern in eckigen Klammern
 (Dilatometrische Bestimmung der Längenschwindung von trocken gepressten Stäben als Funktion der Temperatur)

Die Unterschiede im Sinter- und Kristallisationsverhalten aufgrund der veränderten Zusammensetzung der Gläser und dem Glas/Korund-Verhältnis werden anhand von DTA-Messergebnissen in Abb. 56 dokumentiert.

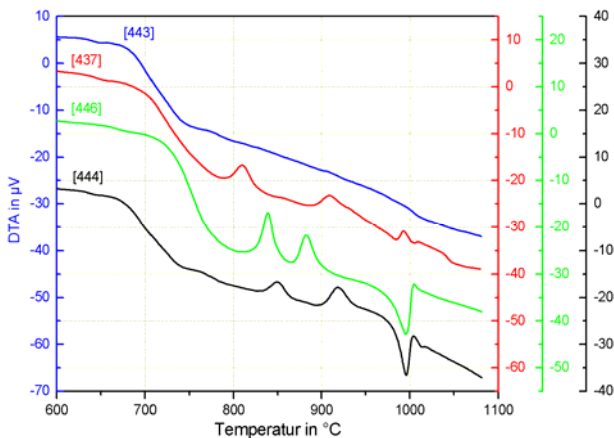


Abb. 56: DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Composite aus den Calciumlanthanalumoboratgläsern CLBA 01 bis CLBA 04 und Korund
 hier: Versatznummern in eckigen Klammern

Die DTA-Untersuchungen zeigen deutliche Unterschiede im Kristallisationsverhalten der Composite aus den Calciumlanthanalumoboratgläsern und Korund. Während bei den Versätzen V443 und V444

mit etwa 60 Vol.-% Glas (Gläser mit 5-6 Mol.-% Al₂O₃-Gehalt) ein schwacher DTA-Peak oberhalb von 750 °C auf die Kristallisation von Lanthanborat hinweist, tritt bei den Kompositen mit höherem Ausgangsglasgehalt V437 (75,6 Vol.-%) und V446 (89,4 Vol.-%) und höherem Al₂O₃-Gehalt in den Gläsern ein erster Kristallisationspeak erst oberhalb von 800 ° auf.

Die Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund (siehe Abb. 57 a) bis 57 d)) zeigen, dass alle Komposite den folgenden Phasenbestand aufweisen:

tt-Lanthanborat: JCPDS: 12-0762
 Korund: JCPDS: 46-1212
 α -CaAl₂B₂O₇: JCPDS: 19-0205 und
 CaAl₂(BO₃)₂O: JCPDS: 89-5563.

Außer im Komposit V443 ist in allen anderen Kompositen auch die Phase

LaAl_{2,03}(B₄O₁₀)O_{0,54}: JCPDS: 87-0484 (in den Diffraktogrammen vereinfacht als LaAl₂(B₄O₁₀)O_{0,5} bezeichnet) vorhanden.

In den Kompositen mit höherem Ausgangsglasanteil (V437 und V446 mit 75,6 Vol.-% CLBA 03 bzw. 89,4 Vol.-% CLBA 04) überwiegt der Anteil an α -CaAl₂B₂O₇ gegenüber dem an CaAl₂(BO₃)₂O. Hingegen wird im Komposit V444 mit 61,1 Vol.-% Glas CLBA 04, dem keine weiteren Zusätze beigegeben wurden, vorwiegend CaAl₂(BO₃)₂O gebildet.

In Tabelle 26 sind die Phasenbildungen für die bei 900 °C gesinterten Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund zusammengefasst.

Tabelle 26: Kristallphasenbildung der bei 900 °C gesinterten Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund

Komposit	Kristallphasen
V443 62,4CLBA 01/ 37,6 Korund	tt-Lanthanborat / Korund / als Calciumalumoborat vorwiegend alpha-CaAl ₂ B ₂ O ₇ / geringe Mengen CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O
V437 75,6CLBA 02/ 24,4 Korund	tt-Lanthanborat / Korund / als Calciumalumoborat vorwiegend alpha-CaAl ₂ B ₂ O ₇ / geringe Mengen CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O / LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54}
V446 89,4CLBA 03/ 10,6 Korund	tt-Lanthanborat / Korund / als Calciumalumoborat vorwiegend alpha-CaAl ₂ B ₂ O ₇ / geringe Mengen CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O / LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54}
V444 61,1CLBA 04/ 38,9 Korund	tt-Lanthanborat / Korund / als Calciumalumoborat vorwiegend CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O / geringe Mengen alpha-CaAl ₂ B ₂ O ₇ / LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54}

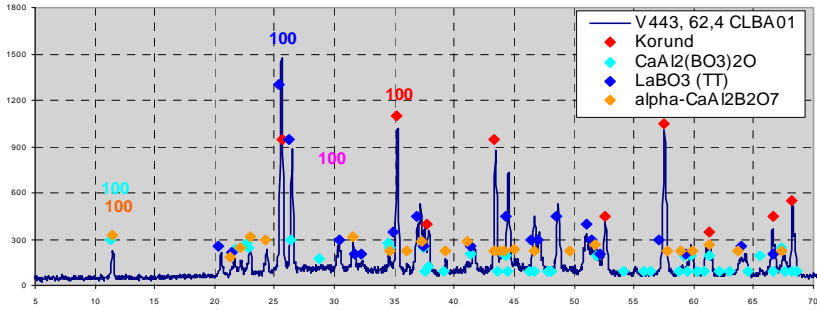


Abb. 57 a)

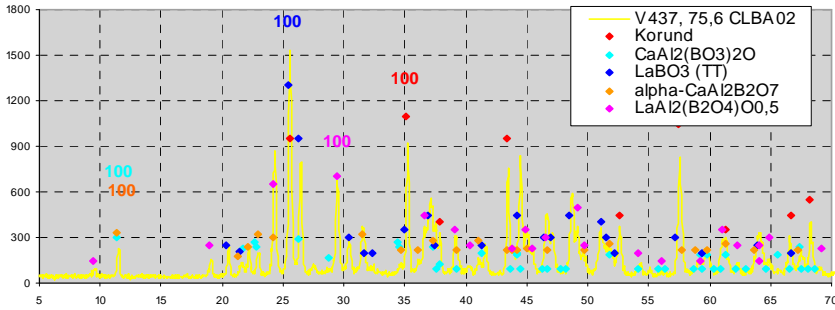


Abb. 57 b)

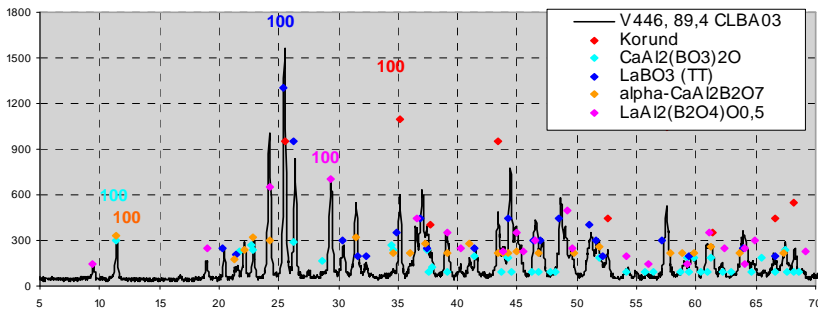


Abb. 57 c)

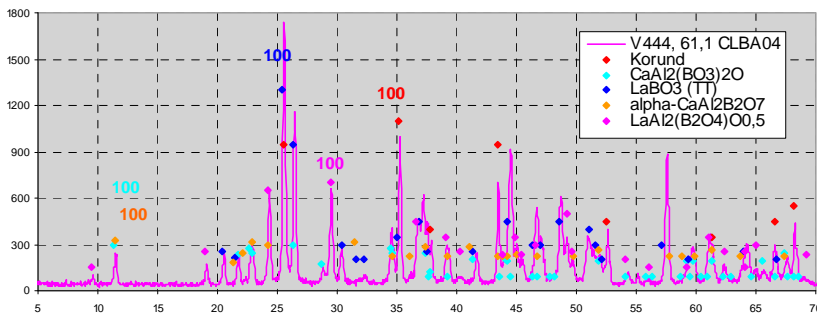


Abb. 57 d)

Abb. 57 a) bis d): Diffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Composite (CLBA-Gläser/Korund)

Die Veränderung der Reindichte der Komposite als Funktion der Sinter Temperatur ist in Abb. 58 dargestellt.

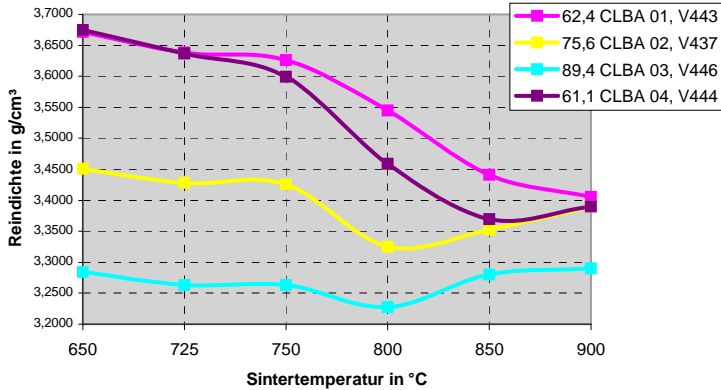


Abb. 58: Reindichte der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund als Funktion der Sinter Temperatur (Standardabweichung: max. 0,005 g/cm³) (Sinterregime: Heizrate RT bis T_{Sint} : 5K/min, 30 min Haltezeit, Kühlrate 5K/min)

Die Verringerung der Reindichte, die auf die Bildung des Calciumaluminumborats zurückzuführen ist, setzt bei den Kompositen mit dem geringeren Ausgangsglasanteil von ca. 60 Vol.-% (Versatz V443 und V444) offensichtlich bereits bei Beginn der Sinterung ein und ist zwischen 750 und 850 °C besonders stark. Bei den Kompositen mit hohem Ausgangsglasanteil von etwa 75 bzw. 90 Vol.-% (Versatz V437 und V446) ist die Reindichteabsenkung erst ab 750 °C Sinter Temperatur zu verzeichnen und ab 800 °C steigt die Reindichte sogar wieder an.

Die relative Sinterdichte der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund als Funktion der Sinter Temperatur zeigt Abb. 59.

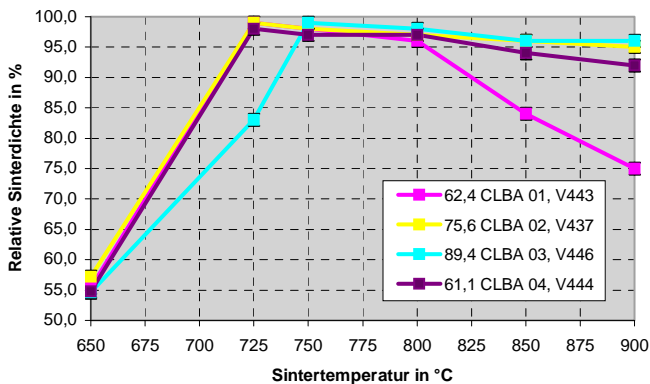


Abb. 59: Relative Sinterdichte der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund als Funktion der Sinter Temperatur (ermittelt nach DIN EN 993-1 [154]) (Sinterregime: Heizrate RT bis T_{Sint} : 5K/min, 30 min Haltezeit, Kühlrate 5K/min) (Untersuchungen an jeweils 3 bis 5 Probekörpern; Standardabweichung: ca. 1 %)

Abb. 59 zeigt, dass relative Sinterdichten von 97 bis 99 % für alle Komposite bei 750 °C Brenntemperatur erreicht werden können. Wird bei höheren Temperaturen gesintert, tritt aber ein Überbrand auf. Der Überbrand ist um so geringer, je höher der Ausgangsglasanteil in den Kompositpulvern ist. Einen auffallend starken Überbrand zeigt hingegen der Komposit V442 aus Glas CLBA 01 und Korund.

Anschliffe der bei 750 und 900 °C gesinterten Probekörper wurden hinsichtlich ihrer Porosität mikroskopisch im Auflicht untersucht. In Abb. 60 sind die gemessenen Werte für die Porosität (Mittelwert nach quantitativer Auswertung von 5 Anschliffbildern) und die berechneten Werte nach Ermittlung der relativen Sinterdichte verglichen.

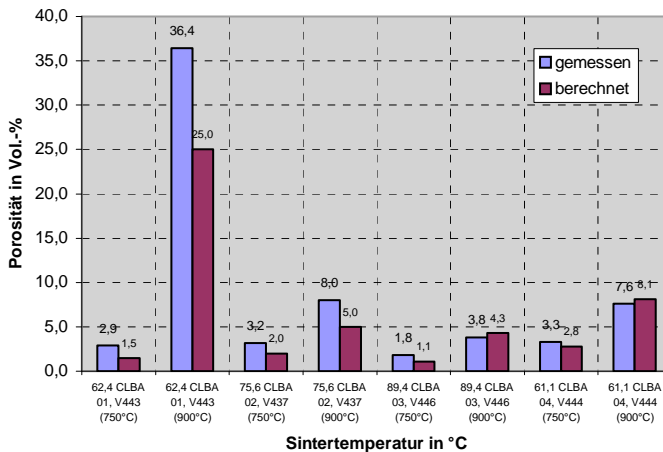


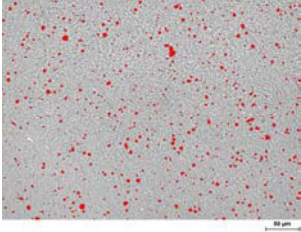
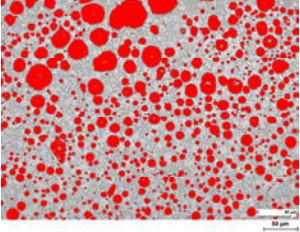
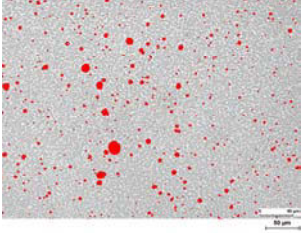
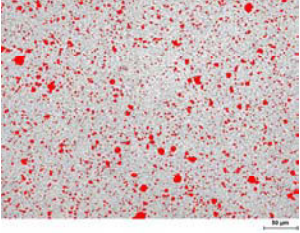
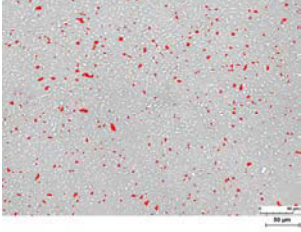
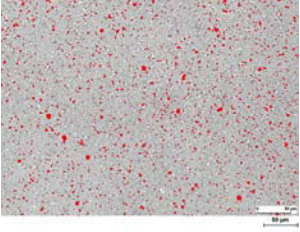
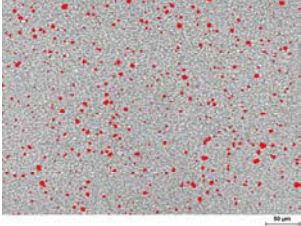
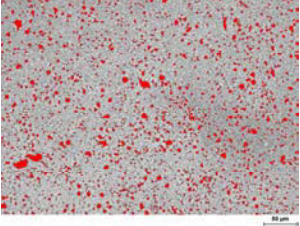
Abb. 60: Porosität der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C

blau: lichtmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben
rot: berechnete Werte (Porosität = 100 - relative Sinterdichte)

Die lichtmikroskopisch bestimmten Porositätswerte liegen meistens über den aus der relativen Sinterdichte berechneten Porositätswerten. Alle Komposite weisen eine gesteigerte Porosität nach Sinterung bei 900 °C auf (siehe auch Tabelle 23). Die Porositätswerte der Komposite aus den CLBA-Gläsern (mit der Ausnahme von Komposit V443) liegen aber insbesondere bei 750 °C aber auch bei 900 °C niedriger als die der Komposite aus 55 Vol.-% der CLB-Gläser und 45 Vol.-% Korund (vergleiche Abb. 53). Die mittleren Porendurchmesser (Ferret) liegen im Bereich von 1,7 bis 2,9 µm; der Überbrand führt nicht zu einer Erhöhung von d_{FM} (Ausnahme: die stark überbrannte Probe des bei 900 °C gesinterten Komposits V443 (62,4 Vol.-% Glas CLBA 01 und 37,6 Vol.-% Korund).

In Tabelle 27 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschliffe der Sinterproben, die bei 750 und 900 °C hergestellt gegenübergestellt.

Tabelle 27: Analysierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschliffen der Kompositproben aus CLBA-Glas und Korund, gesintert bei 750 und 900 °C; Poren sind rot dargestellt
 PV: Porenvolumen; d_{MF} : Mittlerer Feret-Durchmesser
 (Fotos: T. Moelders, BAM-V.41)

T_{Sint} : 750 °C	T_{Sint} : 900 °C
Komposit V443 aus 62,4 Vol.-% Glas CLBA 01 und 37,6 Vol.-% Korund	
 <p>PV: 2,9 Vol.-%; d_{MF}: 2,4 µm</p>	 <p>PV: 36,4 Vol.-%; d_{MF}: 9,7 µm</p>
Komposit V437 aus 75,6 Vol.-% Glas CLBA 02 und 24,4 Vol.-% Korund	
 <p>PV: 3,2 Vol.-%; d_{MF}: 2,7 µm</p>	 <p>PV: 8,0 Vol.-%; d_{MF}: 2,2 µm</p>
Komposit V446 aus 89,4 Vol.-% Glas CLBA 03 und 10,6 Vol.-% Korund	
 <p>PV: 1,8 Vol.-%; d_{MF}: 2,5 µm</p>	 <p>PV: 3,8 Vol.-%; d_{MF}: 1,7 µm</p>
Komposit V444 aus 61,1 Vol.-% Glas CLBA 04 und 38,9 Vol.-% Korund	
 <p>PV: 3,3 Vol.-%; d_{MF}: 2,9 µm</p>	 <p>PV: 7,6 Vol.-%; d_{MF}: 2,4 µm</p>

Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient α (30 - 400 °C) der Komposite sinkt mit steigender Sinter Temperatur und erreicht nach $T_{\text{Sint}} = 900$ °C Werte zwischen $4,3 \times 10^{-6}/\text{K}$ (Komposit V446 aus 89,4 Vol.-% Glas CLBA 03 und 10,6 Vol.-% Korund) und 5,1 (Komposit V437 aus 75,6 Vol.-% Glas CLBA 02 und 24,4 Vol.-% Korund) (siehe Abb. 61).

Während sich der TEC der Komposite mit hohem Ausgangsglasgehalt ab 800 °C nicht mehr verringert oder sogar leicht ansteigt, setzt sich die Verringerung bei den Kompositen mit ca. 60 Vol.-% Ausgangsglas bis 850 bzw. 900 °C Sinter Temperatur fort.

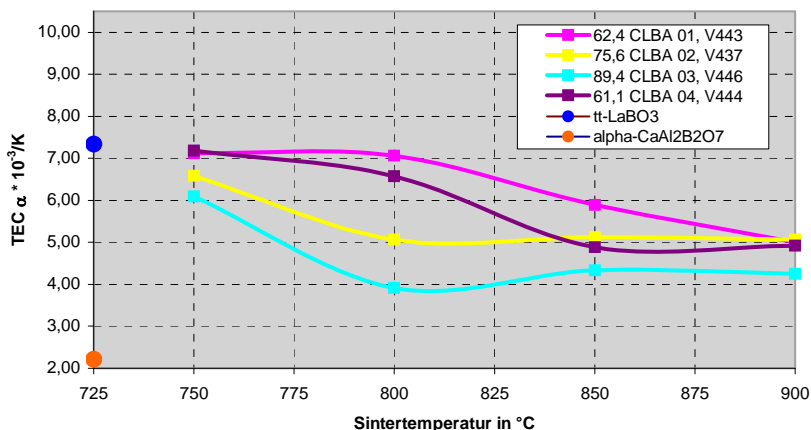


Abb. 61: TEC, Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) der Komposite aus CLBA-Glas und Korund als Funktion der Sinter Temperatur (Standardabweichung: $< 5 \cdot 10^{-9}/\text{K}$)

In Tabelle 28 sind die erzielten Eigenschaften der Komposite aus CLBA-Glas und Korund für die Sinter Temperaturen 750, 850 und 900 °C zusammengestellt. Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient der bei 850 und 900 °C gesinterten Komposite V437 und V444 liegt ebenso wie die dielektrischen Kennwerte der bei 900 °C gesinterten Komposite V437 und V444 im Bereich der Zielgröße. Die Porosität der Kompositproben mit den CLBA-Gläsern nach Sinterung bei 850 °C ist geringer als die der Komposite mit den CLB-Gläsern. Durch Sinterung bei 900 °C werden aber auch hier die Porositäten auf bis zu 8 Vol.-% erhöht.

Tabelle 28: Eigenschaften der Komposite aus CLBA-Glas und Korund
für T_{Sint}: 750, 850 und 900 °C
(Messungen an gesinterten Presskörpern; Sinterbedingungen: Heizrate: 5 K/min / Halten bei T_{Sint}: 30 min /
Abkühlrate: 5 K/min)

Komposit	Reindichte in g/cm ³	Relative Dichte in %	Porosität (gemessen) in Vol.-%	Mittlerer thermischer Längen- ausdehnungskoeff. α (30-400°C) in ppm/K	Permittivität ε, (für 0,1 bis 1 GHz)	Dielektrischer Verlustfaktor tan δ (für 0,1 bis 1 GHz)
Zieleigenschaften				5,2	≤ 7	< 2 x 10 ⁻³
V443, 62,4 Vol.-% Glas CLBA 01 / 37,6 Vol.-% Korund						
750 °C	3,6258	98	3	7,1	9,2	< 1 x 10 ⁻³
850 °C	3,4411	84	22	5,9	6,5*	< 1 x 10 ⁻³
900 °C	3,4050	75	36	5,0	5,5*	< 1 x 10 ⁻³
V437, 75,6 Vol.-% Glas CLBA 02 und 24,4 Vol.-% Korund						
750 °C	3,4255	98	3	6,6	8,9	< 1 x 10 ⁻³
850 °C	3,3527	96	5	5,1	7,7	< 1 x 10 ⁻³
900 °C	3,3900	95	8	5,1	7,0	< 1 x 10 ⁻³
V446, 89,4 Vol.-% Glas CLBA 03 und 10,6 Vol.-% Korund						
750 °C	3,2634	99	2	6,1	8,6	1,8 x 10 ⁻³
850 °C	3,2805	96	2	4,3	7,2	< 1 x 10 ⁻³
900 °C	3,2904	96	4	4,3	7,2	2 x 10 ⁻³
V444, 61,1 Vol.-% Glas CLBA 04 und 38,9 Vol.-% Korund						
750 °C	3,5996	97	3	7,2	8,8	< 1 x 10 ⁻³
850 °C	3,3698	94	7	4,9	7,1	< 1 x 10 ⁻³
900 °C	3,3897	92	8	4,9	6,9	< 1 x 10 ⁻³

*Die Permittivitätswerte sind aufgrund der auftretenden hohen Porosität > 10 Vol.-% deutlich verringert.

7. Diskussion der Ergebnisse

7.1. Zum Viskositäts-, Sinter- und Kristallisationsverhalten der Gläser als Komponente der LTCC-Werkstoffe

Eines der wesentlichen Ziele der Arbeit war es, glaskeramische Komposite zu entwickeln, deren Sintertertemperatur unterhalb 800 °C liegen sollte. Als Glaskomponente für die niedrig sinternden Komposite wurden Calciumlanthanborat (CLB)- und Calciumlanthanalumoborat (CLBA)- Gläser ausgewählt und untersucht.

Ausgehend von einer Glaszusammensetzung 1 Mol CaO / 0,4 Mol La₂O₃ / 2 Mole B₂O₃ [103] wurden vier Calciumlanthanboratgläser nahe der o.g. Zusammensetzung mit Additiven an Li₂O, Na₂O und/oder SiO₂ (in der Summe < 5 Mol.-%) und vier Calciumlanthanalumoboratgläser, ebenfalls mit dem o.g. Verhältnis der Oxide CaO - La₂O₃ - B₂O₃ unter Zusatz von Al₂O₃ (> 5 Mol.-%) sowie geringen Mengen der Additive TiO₂, MgO und SiO₂ (in der Summe ≤ 5 Mol.-%) erschmolzen.

Die Additive (in der Summe < 5 Mol.-%) wurden dem CLB-Glas mit dem Ziel zugesetzt, die Dichtsinterung der Komposite aus CLB-Glas und Korund zu verbessern und niedrige Sintertemperaturen zu erreichen.

Der Zusatz von Al₂O₃ (> 5 Mol.-%) zu dem CLB-Glas wurde gewählt, um einen Teil der Al₂O₃-Komponente über das Glas in den Komposit einzuführen, um dadurch den Ausgangsglasanteil für den Komposit steigern zu können. Dadurch sollte ebenfalls eine Steigerung der Sinterdichte erzielt werden.

Die CLB- und CLBA-Gläser zeichnen sich durch niedrige Transformationstemperaturen (600 bis 666 °C) aus. Bis auf das Glas mit dem höchsten Al₂O₃-Gehalt (CLBA 03) weisen alle Gläser niedrige Viskositäten im Temperaturbereich unter 800 °C auf. So liegt der Fließpunkt ($\eta = 10^5$ dPas) meist unter 800 °C. Die Alkalioxide (Li₂O und Na₂O) als Additive in den Gläsern verringern zusätzlich die Viskosität und senken den Transformationspunkt um ca. 30 K gegenüber den alkalifreien Gläsern.

Alle Gläser zeigen bei Temperung eine Kristallphasenbildung, die stark durch die Zusätze beeinflusst wird. Die CLB-Glaspulver weisen 50 bis 65 K oberhalb der maximalen Schwindungsrate einen ersten Kristallisationspeak auf.

Bei den alkalioxidhaltigen CLB-Gläsern wurde eine Phasentrennung aufgrund spinodaler Entmischung in eine lanthanboratreiche und eine calciumboratreiche Phase beobachtet. Nach 30 Minuten Temperung bei 760 bzw. 850 °C wurden hier neben tt-LaBO₃ die Phasen CaB₂O₄ und CaLaB₇O₁₃ nachgewiesen.

Hingegen ist bei den alkalifreien CLB-Gläsern zuerst eine oberflächeninduzierte Kristallisation zu beobachten, bei weiterer Temperaturerhöhung zusätzlich eine Volumen kristallisation. Ausgehend von der Oberfläche bildet sich hier zuerst ht- LaBO₃ und die kristalline Calciumboratphase Ca₂B₂O₅ (2CaO*1B₂O₃). Nach Temperaturerhöhung wandelt sich das ht- LaBO₃ in tt- LaBO₃ um und als weitere Phasen treten dann ebenfalls wie in den alkalihaltigen CLB-Gläsern CaB₂O₄ (CaO*B₂O₃) und CaLaB₇O₁₃ als kristalline Phasen auf.

Die CLBA-Glaspulver weisen erst etwa 100 K oberhalb der maximalen Schwindungsrate (DTA-Kurve) einen Kristallisationspeak auf, wodurch die Gefahr einer Sinterblockade beim Sintern von Kompositen verringert werden kann. Hier wachsen Lanthanboratkristalle, ausgehend von Oberflächenkeimen,

dentritisch in das Glasvolumen. Eine Ausnahme bildet das Glas CLBA 03 (mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt), bei dem neben tt-LaBO_3 (Oberflächenkristallisation) auch α -Korund und die kristallinen Phasen CaAlBO_4 sowie $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ nach Temperung bei $890\text{ }^\circ\text{C}$ auftreten.

Die hydrolytische Beständigkeit der Gläser wird durch den Al_2O_3 -Einbau von Klasse HGB 4 bei den CLB-Gläsern auf HGB 3 bei den CLBA-Gläsern verbessert.

Die nachfolgend zusammengefassten Untersuchungsergebnisse zu den Gläsern lassen eine Anwendung als Glaskomponente für niedrig sinternde glaskeramische Komposite vom Typ GCC, deren Eigenschaften die Zielkennwerte aufweisen, aussichtsreich erscheinen:

- Die Gläser zeigen eine niedrige Transformationstemperatur und ein geeignetes Viskositäts-Temperatur-Verhalten, wodurch eine niedrige Sintertemperatur $< 800\text{ }^\circ\text{C}$ für die glaskeramischen Komposite aus den Gläsern und Korund realisierbar wird.
- Der Abstand ΔT zwischen dem Maximum der Schwindungsrate und dem ersten Kristallisationspeak (Ergebnis der DTA-Untersuchung an Pulvern: 50 bis 100 K) ist ausreichend groß, um eine Sinterblockade vor der Dichtsinterung vermeiden zu können. Insbesondere durch den Einbau von Al_2O_3 in die Gläser wird ΔT erhöht.
- Alle Gläser kristallisieren während eines Temperprozesses, der vergleichbar mit dem späteren Sinterprozess für die Komposite an kompakten Proben durchgeführt wurde. Es bildet sich bei allen Gläsern tt-LaBO_3 , das sowohl dielektrische als auch thermische Eigenschaften aufweist, welche die Glaskomponente in Richtung der Zieleigenschaften des Komposits verändern. Außerdem bilden sich Calciumboratphasen. Diese Phasen können im glaskeramischen Komposit mit der Dispersphase Korund festkörperchemisch unter Bildung von Calciumaluminumborat reagieren.

7.2. Zum Reaktions- und Kristallisationsverhalten beim Sintern der Glas/Korund-Komposite

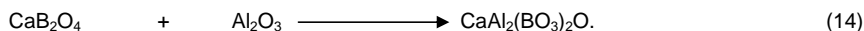
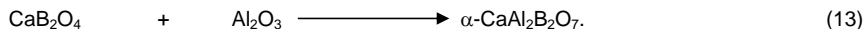
Aus den aufbereiteten Glaspulvern und Korundpulver wurden Komposite hergestellt. Die Untersuchungen zum Reaktions- und Kristallisationsverhalten wurden an uniaxial gepressten Proben vorgenommen.

Komposite aus alkalioxidhaltigem Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund

Unter Anwendung von Calciumlanthanboratglas CLB 01 wurde der Einfluss des Volumenverhältnisses von Glas zu Korund auf das Sinterverhalten der Komposite im Bereich 50 bis 100 Vol.-% Glasanteil untersucht. Das Maximum der Schwindungsrate (DTA) liegt bei allen Kompositen stets $< 700\text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer Heizrate von 5 K/min tritt eine maximale Schwindungsrate (DTA-Kurve) zwischen $666\text{ }^\circ\text{C}$ beim reinen Glas und $683\text{ }^\circ\text{C}$ beim Komposit mit 50 Vol.-% Glas CLB 01 auf. Durch den steigenden Zusatz an kristalliner Dispersphase wird das Schwindungsmaximum nur geringfügig, um ca. 20 K, zu höheren Temperaturen verschoben (Vergleich 100 und 50 Vol.-% Glas CLB 01 im Komposit). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die effektive Viskosität, die sich aufgrund des Zusatzes der Dispersphase Korund im Komposit einstellt, gegenüber der Viskosität der reinen Gläser nur wenig höher ist. Die erreichbare Schwindung verringert sich mit zunehmendem Dispersphasegehalt aber stark. Der Effekt, dass kristalline Partikelcluster der Dispersphase Korund Poren in sich tragen, deren Beseitigung im Sinterprozess nicht mehr möglich ist, tritt deutlich in Erscheinung.

Beim Brennen der Komposite aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund laufen folgende Kristallisationsvorgänge und festkörperchemische Phasengrenzreaktionen ab:

Sowohl bei der Temperung des reinen CLB 01-Glases als auch der Komposite tritt als erste kristalline Phase $ht\text{-LaBO}_3$ (DTA-Peakmaximum zwischen 700 und 725 °C) auf, das sich bereits zwischen 725 und 775 °C in $tt\text{-LaBO}_3$ umwandelt. Ab 750 °C beginnt die Bildung von $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, die bis ca. 850 °C abgeschlossen ist. Hierbei reagiert die Calciumboratphase (Calciummetaborat), die durch Entmischung und nachfolgende Kristallisation des Glases CLB 01 entstanden ist, mit dem zugesetzten Korund (Dispersphase) gemäß Gleichung (13).



Je höher der Korundgehalt im Kompositpulver ist, bei desto niedrigerer Temperatur setzt die Bildungsreaktion ein (DTA-Peakmaximum beim Komposit aus Glas CLB 01 mit 50 Vol.-% Korund: 790 °C; mit 30 Vol.-% Korund: 820 °C).

Stöchiometrische Berechnungen zeigen, dass der Hauptphaseanteil in den gesinterten glas-keramischen Kompositen je nach Korundgehalt im Kompositpulver (Betrachtungen zwischen 50 und 65 Vol.-% Korundgehalt) zwischen 70 und 80 Vol.-% $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ betragen kann. Außerdem zeigen diese Berechnungen, dass der Restglasphasenanteil gering ist (< 5 Vol.-%). Dies bestätigen XRD-Untersuchungen an den gesinterten Kompositproben.

Bei höheren Sintertemperaturen > 830 °C bildet sich in den Kompositen zusätzlich ein Lanthanalumoboratoxid $\text{LaAl}_{2,03}(\text{BO}_4)\text{O}_{0,54}$, dessen Kristallisationspeak mit der Erhöhung des Korundgehalts ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschoben ist (Peakmaximum bei 30 Vol.-% Korund im Komposit: 870 °C, bei 50 Vol.-% Glas im Komposit: 840 °C). Die Bildung dieser kristallinen Phase kann aus dem stets vorhandenen Restkorund, dem auskristallisierten LaBO_3 und dem Boroxid der Restglasphase im Sinne der Gleichung (15) erfolgen:



Die zunehmende Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bei der Sinterung der Komposite ist mit einer starken Verringerung der Reindichte und dementsprechend einer Vergrößerung des spezifischen Volumens verbunden, die Schwindungsanteile beim Sintern kompensiert. Parallel dazu verringert sich der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient (TEC) des Werkstoffs. Reindichte und TEC als Funktion der Sintertemperatur weisen bei $T_{\text{Sint}} = 850$ °C ein Minimum auf, was auf den Abschluss der festkörperchemischen Reaktion, die zur Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ führt, hinweist.

Bei der Herstellung des konzipierten self-constrained Laminates müssen bei der zweiten Brennstufe Temperaturen zwischen 850 und 900 °C angewendet werden, so dass im Werkstoff für die Innenlagen dieser Prozesstemperatur entsprechende Phasenanteile zu erwarten sind. Bei 900 °C liegen die in Tabelle 29 aufgeführten Phasen in den Kompositen aus dem CLB 01-Glas und Korund vor.

Tabelle 29: Phasenbestand der Komposite aus Glas CLB 01 und Korund nach dem Brennen bei 900 °C

Phase	Powder Diffraction File	Phasenanteil
α -CaAl ₂ B ₂ O ₇	JCPDS: 19-0205	70-80 Vol.-% (berechnet)
tt-LaBO ₃	JCPDS: 12-0762	8-9 Vol.-% (berechnet)
LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54}	JCPDS: 87-0484	nicht berücksichtigt
Restkorund	JCPDS: 46-1212	6-16 Vol.-% (berechnet)
Restglas (Alkaliboratglas)		< 5 Vol.-% (berechnet)
Restporen		variabel (je nach Glas/Korundanteil)

Die erforderliche hohe Brenntemperatur von 900 °C führt zu einem Überbrand der schon bei 750 °C dicht gesinterten Proben, was sich in der gesteigerten Porosität ausdrückt, wenn die bei 750 und 900 °C gebrannten Proben verglichen werden (siehe Tabelle 18). Eine Ausnahme bildet hier der Komposit aus 55 Vol.-% CLB 01 und 45 Vol.-% Korund, bei dem keine Porositätssteigerung durch Erhöhung der Brenntemperatur festgestellt wurde. Dennoch liegt auch hier ein Porenanteil von 8,0 Vol.-% im Komposit (900 °C) vor. Der Komposit mit 60 Vol.-% Ausgangsglas CLB 01 zeigt die niedrigste Porosität nach Sinterung bei 800 °C (0,6 Vol.-%) und 950 °C (2,3 Vol.-%). Der mittlere Porendurchmesser (Feret-Durchmesser) der Proben liegt im Bereich von 2-4 µm; das 90% Quantil der Feret-Durchmesser bei ca. 5 µm. Die Porengröße wird durch den Überbrand bei 900 °C nur minimal gesteigert, aber die Anzahl der Poren nimmt zu.

Die dielektrischen und thermischen Zieleigenschaften konnten für die bei 900 °C gesinterten Komposite mit 55 und 60 Vol.-% Glasanteil CLB 01 erreicht werden. Die Komposite können für die Herstellung einer niedrig sinternden Folie eingesetzt werden.

Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern und Korund

Trotz der geringeren Verdichtung und einem dementsprechend höheren Porenanteil wurde für die Herstellung der Komposite aus den CLB-Gläsern mit Additiven und Korund das Verhältnis von 55 Vol.-% Glas zu 45 Vol.-% Korund ausgewählt, um den Glasanteil für den Werkstoff der Innenlagen des self-constrained Laminates so gering wie möglich zu halten. Dadurch sollen zum einen Phasengrenzreaktionen mit dem später sinternden Außentape durch penetrierende Glasschmelze aus dem Inneren vermieden werden. Zum anderen sollen die chemischen Reaktionen zur Bildung neuer Phasen in den Innenlagen weitgehend abgeschlossen sein, um das Halten der äußeren Lagen zu gewährleisten. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionen zur Bildung der Calciumalumboratphasen bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, je höher der Korundanteil im Kompositpulver ist.

Bei den Kompositen mit den Calciumlanthanboratgläsern wurde beobachtet, dass Komposite mit alkalioxidfreien CLB-Gläsern (CLB 03 und 04) im Vergleich zu den Kompositen mit alkalioxidhaltigen Gläsern (CLB 01 und 02) eine um ca. 30 K zu höheren Temperaturen verschobene Sinterung (Sinterbeginn, Schwindungsmaximum und Ende der Verdichtung) aufweisen.

Als erste kristalline Phase tritt bei allen Kompositen tt-Lanthanborat auf, das sich bereits nach geringfügiger Temperaturerhöhung in tt-Lanthanborat umwandelt. Ab ca. 750 °C reagiert die Calciumboratphase des Glases (Calciummetaborat) mit dem Korund und es bildet sich gemäß Gleichung (13) α -Calciumalumborat und/oder gemäß Gleichung (14) Calciumalumboratoxid. In den alkalioxidhaltigen Kompositen entsteht ausschließlich α -CaAl₂B₂O₇. Hingegen wird in den alkalifreien Kompositen vorrangig CaAl₂(BO₃)₂O neben α -CaAl₂B₂O₇ gebildet. Auch anhand der Entwicklung der Reindichte und des TEC als Funktion der Sintertertemperatur sind Unterschiede bei der Phasenentwicklung im Vergleich der alkalioxidhaltigen und alkalioxidfreien Komposite erkennbar. Bei den alkalioxidhaltigen Kompositen tritt bei niedrigeren Sintertemperaturen zwischen 700 bis 800 °C eine starke Verringerung von Reindichte und TEC auf; bei den alkalifreien Kompositen hingegen zwischen 800 bis 850 °C. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Umsetzung des Korunds mit der calciumboratreichen Phase des Ausgangsglases bei den Kompositen mit alkalihaltigen Gläsern ein Maximum bei um ca. 50 K niedrigeren Temperaturen aufweist.

Die Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite aus den verschiedenen CLB-Gläsern (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%) unterscheiden sich nur geringfügig. Folgende kristalline Phasen wurden gefunden:

α -CaAl ₂ B ₂ O ₇ :	JCPDS: 19-0205
CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O:	JCPDS: 89-5563 (nur bei alkalioxidfreien Kompositen)
tt-Lanthanborat:	JCPDS: 12-0762
LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54} :	JCPDS: 87-0484
Korund:	JCPDS: 46-1212.

Der Zusatz von 1 Mol.-% SiO₂ in das Ausgangsglas (Gläser CLB 01 und CLB 03) verringert die Bildung von LaAl_{2,03}(B₄O₁₀)O_{0,54} im Sinne von Gleichung (15) im Komposit.

Die Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund wurden sowohl durch Sinterung bei 750 °C als auch bei 900 °C nicht vollständig verdichtet. Sie erreichten eine relative Sinterdichte von < 95 %. Deutlich wurde, dass die Komposite aus den alkalifreien CLB-Gläsern und Korund einen starken Überbrand nach Sinterung bei 900 °C aufweisen, der zu einem Wiederanstieg der Porosität führte. Die dem Ausgangsglas in Kombination zugesetzten Additive (Li₂O, Na₂O und SiO₂) wirkten sich hingegen positiv auf das Sinterverhalten bei 900 °C aus. Hier trat kein Überbrand auf, sondern es wurde sogar eine geringfügige Steigerung der Verdichtung bei 900 °C verzeichnet.

In der Reihe der Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern und Korund weist der Komposit mit Glas CLB 01 die niedrigste Porosität auf (T_{Sint}=750 °C: 11 Vol.-%; T_{Sint}=900 °C: 8 Vol.-%) und erfüllt die Zielsetzung hinsichtlich der thermischen und dielektrischen Kennwerte.

Komposite aus den Calciumlanthanalumboratgläsern und Korund

Für die Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund wurden Mischungen der Glas- und Korundpulver gewählt, die stets zur gleichen Gesamtmassekonzentration an Al₂O₃ im glaskeramischen Komposit führten, wie sie im Komposit aus 55 Vol.-% Glas CLB01 und 45 Vol.-% Korund vorlag.

Verglichen mit dem Schwindungsverhalten der Komposite aus CLB-Gläsern und Korund, unterscheiden sich die Komposite aus CLBA-Gläsern und Korund nur geringfügig. Die maximale Sinterverdichtung ist bei allen Kompositproben nach 30 Minuten Brennen bei 725 °C (für den Komposit mit Glas CLBA 03 bei 750 °C) erreicht.

Die DTA-Untersuchungen zeigen aber, ebenso wie die Abhängigkeit der Reindichte und des TEC von der Brenntemperatur, deutliche Unterschiede im Kristallisations- und Reaktionsverhalten. Bei den Kompositen mit den Gläsern CLBA 01 und 04 (Gläser mit 5-6 Mol.-% Al_2O_3 -Gehalt) wird oberhalb von 750 °C als erste kristalline Phase tt-LaBO₃ gebildet. Komposite aus den Gläsern mit höherem Al_2O_3 -Gehalt (CLBA 02 und 03) zeigen erst ab 800 °C eine erste kristalline Phase. Werden die Komposite bei 900 °C gesintert, so weisen sie ebenso wie die Komposite mit den CLB-Gläsern die folgenden kristallinen Phasen auf:

$\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$:	JCPDS: 19-0205
$\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$:	JCPDS: 89-5563
tt-Lanthanborat:	JCPDS: 12-0762
$\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$:	JCPDS: 87-0484
Korund:	JCPDS: 46-1212.

(Die Bildung von $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ fehlt im Komposit V443 mit 62,4 Vol.-% Glas CLBA 01).

Enthalten die für die Kompositherstellung eingesetzten alkalioxidfreien CLBA-Gläser neben CaO- La_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 weitere geringe Zusätze (< 5 Mol.-%), so bildet sich als kristalline Hauptphase immer $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ neben einer geringeren Menge an $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$. Fehlen die Glaszusätze tritt als Hauptphase $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ auf.

Für die Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund wurden durch Brennen bei 750 °C relative Sinterdichten von 97-98 % erzielt. Aber auch hier weisen alle Komposite nach Sinterung bei 900 °C verglichen mit 750 °C einen Überbrand auf. Durch Einführung des Al_2O_3 in die Glaskomponente konnte die Porenbildung bei höherer Sintertemperatur gegenüber den Kompositen mit Al_2O_3 -freien Gläsern jedoch reduziert werden. Je höher der Ausgangsglasanteil in den Kompositpulvern und damit je höher der Al_2O_3 -Anteil im Glas ist, um so geringer ist die Porenbildung. (Eine Ausnahme bildet der Komposit mit Glas CLBA 01, der einen extrem starken Überbrand aufweist.) Die Porositätswerte der Komposite aus den CLBA-Gläsern (mit der Ausnahme von Komposit V443 mit CLBA 01) liegen insbesondere bei 750 °C aber auch bei 900 °C niedriger als die der Komposite aus 55 Vol.-% der CLB-Gläser und 45 Vol.-% Korund.

Die Verringerung der Reindichte, die auf die Bildung des Calciumaluminumborats/-oxids zurückzuführen ist, setzt bei den Kompositen mit dem höheren Korundanteil von ca. 40 Vol.-% (Versatz V443 und V444) offensichtlich bereits bei Beginn der Sinterung um 700 °C ein und ist zwischen 750 und 850 °C besonders stark. Bei den Kompositen mit niedrigem Korundanteil von ca. 25 bzw. 10 Vol.-% (Versatz V437 und V446) ist eine geringfügige Reindichteabsenkung erst ab 750 °C Sintertemperatur zu verzeichnen, und ab 800 °C steigt die Reindichte sogar wieder an.

Während sich der TEC der Komposite mit niedrigem Korundanteil oberhalb 800 °C nicht mehr verringert oder sogar leicht ansteigt, setzt sich die TEC-Absenkung bei den Kompositen mit ca. 40 Vol.-% Korund bis etwa 850 °C Sintertemperatur fort.

Nachfolgend sind die Untersuchungsergebnisse zum Reaktions- und Kristallisationsverhalten beim Sintern der Komposite aus den CLB- und CLBA-Gläsern und Korund zusammengefasst:

- Bei allen Kompositen aus CLB- bzw. CLBA-Gläsern und Korund erfolgt die Sinterung durch viskoses Fließen der Glasphase. Unabhängig vom Volumenverhältnis Glas/Korund wurde die maximale Verdichtung durch 30 Minuten Brennen bei $T_{\text{Sint}} \leq 750$ °C erzielt.

- Durch Zusatz von Alkalioxiden zu den CLB-Gläsern wird das Maximum der Schwindungsrate der Komposite um 30 K herabgesetzt und die Verdichtung verbessert. Außerdem weisen Komposite mit alkalihaltigen Gläsern keine zusätzliche Porenbildung durch Überbrand bei 900 °C auf.
- Der Zusatz von Al_2O_3 zu den Gläsern steigert die Sinter Temperatur der Komposite nur geringfügig um ca. 10 K (Ausnahme: Glas CLBA 03 mit extrem hohen Al_2O_3 -Gehalt von 33,5 Mol.-%).
- Mit steigendem Korundgehalt der Kompositpulver über 40 Vol.-% nimmt die erreichbare Verdichtung ab.
- Bei allen Kompositen bildet sich als erste kristalline Phase ca. 50 bzw. 100 K oberhalb des Maximums der Schwindungsrate Lanthanborat.
- Die Reaktion der Calciumboratphase der Glaskomponente mit dem Korund der Dispersphase zu $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ setzt zwischen 700 und 750 °C ein.
- Enthalten die Komposite in geringen Mengen Alkalioxide oder die Zusätze $\text{TiO}_2+\text{MgO}+\text{SiO}_2$, so bildet sich als kristalline Hauptphase (70-80 Vol.-%) $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Fehlen diese Zusätze entsteht überwiegend $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ neben einer geringeren Menge $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.
- Die Bildung des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ ist mit einer starken Verringerung der Reindichte, des TEC und auch der Permittivität verbunden. Reindichte und TEC können als Indikator für den Reaktionsverlauf betrachtet werden.
- Je höher die Korundgehalte in den Kompositpulvern mit CLB-Glas sind, um so tiefer sind die Temperaturen, bei denen die Bildungsreaktion des $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ einsetzt. Reindichte- und TEC-Verlauf zeigen für alle Komposite an, dass die $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ -Bildung bis 850 °C abgeschlossen ist.
- Oberhalb von 830 °C bildet sich zusätzlich $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$, vermutlich aus dem Restkorund, dem auskristallisierten LaBO_3 und dem Boroxid der Restglasphase. Die Bildung dieser Phase wird durch Zusatz von einer geringen Menge SiO_2 zu den CLB-Ausgangsgläsern zurückgedrängt.
- Aus stöchiometrischen Berechnungen wird geschlossen, dass der Restglasanteil der Komposite unter 5 Vol.-% liegt.
- Nach Sinterung bei 900 °C liegt in allen Kompositen ein sehr ähnlicher Gefügebau mit folgendem Phasenbestand vor: Hauptphase ist $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$. Daneben finden sich tt-Lanthanborat, $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0,54}$ (nicht bei Komposit mit Glas CLBA 01), Restkorund, Restglas und geschlossene Poren.
- Durch den Einsatz von CLBA-Gläsern konnten Komposite mit einem hohen Ausgangsglasgehalt (z.B. 75 Vol.-%) bei gleicher Al_2O_3 -Gesamtmassekonzentration im Komposit hergestellt werden, die zu einer höheren Verdichtung führten, wenn bei 750 °C gebrannt wird. Dabei wurden die erwünschten thermischen und dielektrischen Eigenschaften beibehalten.
- Eine Steigerung der Brenntemperatur auf 900 °C in Hinblick auf die Herstellung des self-constrained Laminates führte in der Regel zu einem Überbrand, der zu einer Erhöhung der geschlossenen Porosität im Vergleich zur optimalen Dichtsinterung führte.

8. Eigenschaften der Komposite, Anwendungsmöglichkeiten und Ausblick

LTCC-Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurden mit dem Ziel entwickelt, die Werkstoffe später als innere Lagen in einem self-constrained Laminat einsetzen zu können. Hierfür wurden glaskeramische Komposite aus Calciumlanthanboratglas sowie Calciumlanthanalumoboratglas und Korund hergestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht.

Die Kompositwerkstoffe sollten mit ihren thermischen Eigenschaften an einen zuvor ausgewählten Werkstoff für die äußeren Lagen des Laminates angepasst und mit diesem Werkstoff chemisch kompatibel sein sowie speziell geforderte dielektrische Eigenschaften aufweisen.

Besonders wichtig war ein abgestimmtes Sinterverhalten, um die Komposite später für einen Zweistufen-Brand als Innenlagen in dem self-constrained Laminat einsetzen zu können. Dementsprechend sollte die Dichtsinterung der glaskeramischen Kompositwerkstoffe bei Temperaturen unterhalb 800 °C abgeschlossen sein. Der Werkstoff sollte außerdem nach dem Dichtsintern kristallisieren und auch Temperaturbelastungen von 850 bis 900 °C ohne bzw. mit tolerierbaren Überbranderscheinungen aushalten. Nachfolgend sind die Eigenschaften der entwickelten Kompositwerkstoffe zusammengefasst:

- Es wurden LTCC-Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ entwickelt, die bei Temperaturen unterhalb 800 °C gesintert werden können. Die erzielbare Verdichtung ist abhängig vom Volumenverhältnis Glaskomponente zu Korund im Kompositpulver. Durch Einsatz eines Glaspulveranteils über 55 Vol.-% kann eine hohe Sinterverdichtung erreicht werden. So wurde z.B. für einen Komposit aus 60 Vol.-% Glas CLB01 / 40 Vol.-% Korund bei $T_{\text{Sint}}=800\text{ °C}$ ein Restporenanteil von 0,6 Vol.-% ermittelt.
- Die Komposite erleiden aber durch das Sintern bei 850 bis 900 °C (2. Brennstufe für ein self-constrained Laminat) einen Überbrand, der i.d.R. zu einer Porositätserhöhung führt. Bei geeigneter Wahl des Volumenverhältnisses Calciumlanthanboratglas zu Korund im Kompositpulver (z.B. Komposit aus 60 Vol.-% Glas CLB01 / 40 Vol.-% Korund, gesintert bei 800 °C: Restporenanteil: 2,3 Vol.-%) und durch chemische Additive in den CLB-Gläsern (Zusatz von Li_2O , Na_2O und SiO_2) können die negativen Folgen des Überbrandes gering gehalten werden.
- Der mittlere Porendurchmesser der bei 750 °C / 800 °C gesinterten Komposite liegt zwischen 2 und 4 µm.
- Nach dem Dichtsintern der glaskeramischen Komposite kristallisieren die Werkstoffe bis auf einen kleinen Restglasanteil < 5 Vol.-% bei Temperaturbehandlungen bis 850 °C. Demzufolge sind die Werkstoffe geeignet, die laterale Schwindung in einem self-constrained Laminat während der zweiten Sinterstufe oberhalb von 850 °C zu unterdrücken, wenn sie als innere Lagen eingesetzt werden.
- Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient (30-400 °C) und die Reindichte der Komposite sinken mit steigender Sintertemperatur aufgrund der Kristallisation des Werkstoffs. Es wurden TEC-Werte zwischen 4,3 und 5,9 ppm/K für die bei 900 °C gesinterten Komposite ermittelt.

Der TEC kann durch geeignete Wahl des Volumenverhältnisses Calciumlanthanboratglas zu Korund im Kompositpulver um den Wert $5,0 \pm 0,1$ ppm/K eingestellt werden. Ebenso kann der TEC-Wert durch die chemische Veränderung der Glaskomponente, (Zusatz von Alkalioxiden, SiO_2 bzw. Al_2O_3) in Richtung des Zielwertes beeinflusst werden.

- Die Permittivität und der dielektrische Verlustfaktor der Composite liegen nach Sinterung bei 900 °C aufgrund des hohen Anteils der kristallinen Phase $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ im untersuchten Frequenzbereich von $0,1$ bis 1 GHz bei ≤ 7 bzw. $< 1 \times 10^{-3}$.

Das Sinter- und Kristallisationsverhalten sowie die thermischen und dielektrischen Kenndaten der glaskeramischen Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, die den Zielsetzungen entsprechen, lassen optimierte Werkstoffe des Stoffsystems geeignet erscheinen für die Herstellung von keramischen Grünfolien, die als Innenlagen in einem self-constrained Laminat mit definierten Außenlagen eingesetzt werden können. Aufgrund der niedrigen Sinter Temperatur und der nachfolgenden Kristallisation vor der Sinterung der Außenlagen tragen die entwickelten LTCC-Werkstoffe bei Einhaltung geeigneter Dickenverhältnisse von Innen- zu Außenlagen dazu bei, die laterale Schwindung nahezu vollständig zu unterdrücken. Dies wurde an einem Schichtverbund nachgewiesen. Dieser bestand aus ca. $150\text{ }\mu\text{m}$ dicken keramischen Grünfolien der Werkstoffe:

55 Vol.-% Glas CLB 01/ 45 Vol.-% Korund (BAM-Tape Nr. 388) für die Innenlagen und BAM-Tape Nr. 387 für die Außenlagen,

und wurde entsprechend dem in Kapitel 5 konzipierten self-constrained Laminat (siehe Abb. 6 auf Seite 14) aufgebaut. Nach Sinterung des Schichtverbundes konnte eine laterale Schwindung $< 0,4\%$ und eine Schwindung in z-Richtung von 37% gemessen werden. (Brennregime: 2K/min auf 575 °C , 20 min halten/ 5K/min auf 720 °C , 20 min halten/ 5K/min auf 883 °C , 20 min halten, Kühlen mit 5K/min)

Probleme bei der Verarbeitung der neuen Werkstoffe treten vor allem dann auf, wenn durch Anwendung hoher Brenntemperaturen eine Erhöhung des Restporengehaltes verursacht wird. Deshalb sollten Untersuchungen zur weiteren Optimierung der Glaskomponente (z.B. Erhöhung der Additivmengen, Zusatz von Alkalioxiden und gleichzeitig Al_2O_3) und des Volumenverhältnisses Glas zu Korund durchgeführt werden, um den Überbrandeffekt stärker zu reduzieren. In diesem Zusammenhang wäre zu ermitteln, wie hoch der Glasgehalt im Kompositpulver über 55 Vol.-% gesteigert werden kann, um den Zero Shrinkage-Effekt beizubehalten. Hierzu müssten in Zukunft entsprechende keramische Grünfolien hergestellt und mittels LTCC-Multilayertechnik verarbeitet werden, um die laterale Schwindung und Schwindungstoleranz zu prüfen; beispielsweise unter Verwendung des Komposits aus 60 Vol.-% CLB 01 und 40 Vol.-% Korund .

Ein wesentlicher Aspekt für die Optimierung des Dichtbrands und Vermeidung von Überbrandporosität ist die Gestaltung des Brennregimes für das self-constrained Laminat. Separate Haltezeiten bei Dichtbrand- und Kristallisationstemperatur der inneren Lagen und nachfolgend bei der Dichtbrandtemperatur der Außenlagen könnten die Restporosität des gesinterten Multilayers verringern (z.B. 700 °C : Dichtsintern der Innenlagen, 800 °C Kristallisation, 880 °C : Dichtsintern der Außenlagen).

Eine Optimierung der eingesetzten Partikelverteilungen der Glas- und Korundpulver könnte ebenfalls dazu beitragen, die erreichbare Sinterdichte zu verbessern.

Die thermischen Eigenschaften der gesinterten Werkstoffe sind aufgrund der Bildung neuer kristalliner Phasen, deren Eigenschaften sich stark von denen der Ausgangsphasen unterscheiden, abhängig von der Führung des Brennprozesses. Eine sehr genaue Einhaltung der Prozessbedingungen ist für die Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften erforderlich.

Im Konzept dieser Arbeit wurde als Außenfolie ein BAM-Entwicklungsprodukt BAM Nr. 387 vorgesehen, an welches der neue Werkstoff anzupassen war. Die Anwendung der neuen Werkstoffe bleibt aber nicht auf die Kombination mit dieser speziellen Außenfolie beschränkt. Beispielsweise zeigt der kommerzielle LTCC-Werkstoff CeramTape GC der CeramTec AG (siehe „Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe“ in Tabelle 1 auf Seite 8) Sinterereigenschaften (T_{Sint} : 880-920 °C) und thermische Eigenschaften (TEC: 5,3 ppm/K), die mit den neuen LTCC-Werkstoffen aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompatibel sind. Auch dieser Werkstoff kann als Außenfolie mit den entwickelten Kompositwerkstoffen zu einem Schichtverbund kombiniert werden, um ein Zero Shrinkage zu realisieren.

Außerdem können die entwickelten glaskeramischen Werkstoffe für spezielle Anwendungszwecke als keramische Folien hergestellt und separat mittels LTCC-Technologie verarbeitet werden, wenn auf das Zero Shrinkage verzichtet werden kann. In diesem Fall können Brennprogramme mit niedrigen Sinterertemperaturen (z.B. 750 bis 800 °C) angewendet werden, die den Überbrand vollständig vermeiden. Aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $< 4,5$ ppm /K können die LTCC-Werkstoffe für das Packaging mittels Silicium-Flip-Chip-Technik von Interesse sein. Sollten die guten dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe auch im Hochfrequenzbereich > 1 GHz nachgewiesen werden, so ergeben sich weitere innovative Anwendungsmöglichkeiten.

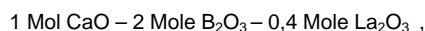
Zusammenfassung

Beim freien Sintern von LTCC-Multilayer-Substraten, die aus glaskeramischen Folien aufgebaut sind, tritt eine Schwindung in allen drei Raumrichtungen auf. Um eine hohe geometrische Präzision der gesinterten Multilayer zu gewährleisten, ist die Unterdrückung der lateralen Schwindung in x,y-Richtung bis nahezu Null (Zero Shrinkage) erforderlich. Ein Zero Shrinkage kann durch Anwendung eines self-constrained Laminates erreicht werden. Hierbei wird ein Multilayer (self-constrained Laminat) eingesetzt, der aus zwei unterschiedlichen Folienarten (für innere und äußere Lagen) mit deutlich verschiedenen Sintertemperaturen ($\Delta T > 50$ K) aufgebaut wird. Die inneren Lagen sollen bei Temperaturen unterhalb 800 °C dicht sintern und anschließend kristallisieren. Danach sollen die äußeren Lagen im Temperaturbereich von 850 bis 900 °C dicht sintern. Die Lagen halten sich während der beiden Brennstufen gegenseitig und unterdrücken eine laterale Schwindung. Hierfür müssen die beiden LTCC-Folienwerkstoffe sowohl chemisch als auch physikalisch angepasst sein.

Für die bekannten kommerziellen LTCC-Werkstoffe werden Brenntemperaturen zwischen 850 bis 920 °C von den Herstellern angegeben. Es besteht deshalb die Notwendigkeit, neue, unterhalb 800 °C sinternde, rekristallisierende glaskeramische Kompositwerkstoffe für die Innenlagen zu entwickeln, die an einen zuvor ausgewählten Außenlagenwerkstoff angepasst werden. Als Werkstoff für die Außenlagen wurde ein glaskeramischer Kompositwerkstoff aus Erdalkalialumoborosilicatglas und Korund, ein Entwicklungsprodukt der BAM, ausgewählt. Ähnliche thermische und dielektrische Eigenschaften weist auch der kommerzielle LTCC-Werkstoff CeramTape GC der CeramTec AG auf.

Aufgrund der relativ niedrigen Transformationstemperatur der Calciumlanthanboratgläser $T_g < 650$ °C wurde es als prinzipiell realisierbar eingeschätzt, glaskeramische Komposite vom GCC-Typ (Glasanteil über 50 Vol.-%) mit Korund als kristalliner Dispersphase bei Anwendung niedriger Sintertemperaturen unterhalb von 800 °C herzustellen. Literaturrecherchen ergaben außerdem Hinweise auf niedrige thermische Längenausdehnungskoeffizienten und geringe dielektrische Verluste von Kompositen aus Calciumlanthanboratgläsern und Korund. Im Mittelpunkt der Arbeiten stand deshalb die Untersuchung des Reaktions- und Kristallisationsverhaltens beim Sintern von glaskeramischen Kompositen aus dem Stoffsystem $\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ mit dem Ziel, Möglichkeiten für die Herstellung von LTCC-Werkstoffen zu ermitteln, die als Innenlagen eines self-constrained Laminates eingesetzt werden können.

Da das Sinterverhalten und die resultierenden Eigenschaften der Komposite wesentlich von der Auswahl geeigneter Gläser abhängen, wurden Untersuchungen zur Glaskomponente vorangestellt. Ausgehend von einem Calciumlanthanboratglas der Zusammensetzung:



das als geeignete Glaskomponente für Komposite in der Literatur beschrieben ist, wurde der Einfluss von Additiven (Li_2O , Na_2O und SiO_2 bzw. TiO_2 , MgO und SiO_2 ; in der Summe < 5 Mol.-%) und von Al_2O_3 -Zusätzen (> 5 Mol.-%) auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie auf das Rekristallisationsverhalten der Gläser untersucht.

Die Gläser weisen alle relativ niedrige Transformationstemperaturen T_g zwischen 605 bis 670 °C auf. Sie zeigen geringe Viskositäten um 800 °C, wodurch ein Flüssigphasensintern von glaskeramischen Kompositen in diesem Temperaturbereich möglich wird.

Die untersuchten Glaspulver kristallisieren 50 bis 65 K (Al_2O_3 -freie CLB-Gläser) bzw. 100 K (Al_2O_3 -haltige CLBA-Gläser) oberhalb der maximalen Schwindungsrate. D.h. durch den Al_2O_3 -Zusatz wird die Kristallisation zu höheren Temperaturen verschoben, wodurch die Gefahr einer Sinterblockade verringert werden kann.

Die alkalioxidgehaltigen CLB-Gläser weisen bei Temperung eine Flüssigphasenentmischung (spinodale Entmischung) mit nachfolgender Kristallisation auf. Hingegen zeigen die alkalifreien CLB-Gläser eine Oberflächenkristallisation, bei höheren Temperaturen zusätzlich eine Volumenkristallisation. Es kristallisiert bei allen untersuchten Al_2O_3 -freien CLB-Gläsern tt-LaBO₃ als Hauptphase neben Calciumboratphasen und CaLaB₇O₁₃ aus.

Die Al_2O_3 -haltigen CLBA-Gläser zeigen eine Oberflächenkristallisation von tt-LaBO₃, das dann neben einer calciumalumboratreichen Restglasphase vorliegt.

Die Entstehung von calciumboratreichen bzw. calciumalumboratreichen Phasen aufgrund der Auskristallisation des Lanthanborats in den Glaskomponenten bildet die Voraussetzung für eine spätere festkörperchemische Reaktion im Komposit. Die calciumboratreichen bzw. calciumalumboratreichen Phasen reagieren im Komposit mit der Dispersphase Korund unter Bildung von Calciumalumborat bzw. Calciumalumboratoxid.

Um die Eigenschaftsänderungen der Komposite in Abhängigkeit vom eingesetzten Glasanteil im Kompositpulver interpretieren zu können, wurden die wichtigsten reinen Phasen der auftretenden Kristallisationsprodukte hergestellt und hinsichtlich ihrer thermischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht. So wurde reines tt-LaBO₃ über ein Mixed Oxide-Verfahren hergestellt (TEC: $7,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$; ϵ_r : 6; $\tan \delta$: $3,6 \cdot 10^{-3}$). Ausgehend von stöchiometrischem CABAL-Glas ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) wurde durch Brennen kompakter Proben und von Pulverproben kristallines $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ hergestellt (TEC: $2,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$; ϵ_r : < 6; $\tan \delta$: $< 1 \cdot 10^{-3}$).

Aus den zu Pulvern aufbereiteten Gläsern wurden Komposite mit Korund als Dispersphase hergestellt. Untersucht wurde der Einfluss des Glasanteils und der Brenntemperatur sowie der Einfluss der Additive und der Al_2O_3 -Zusätze der Glaskomponente auf das Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite.

Bei allen untersuchten Kompositen erfolgte die Sinterung durch viskoses Fließen der Glasphase. Unabhängig vom Volumenverhältnis Glas/Korund wurde die maximale Verdichtung durch Brennen bei Temperaturen ≤ 750 °C (Haltezeit: 30 Minuten) erzielt. Die erzielbare Verdichtung ist abhängig vom Volumenverhältnis Glaskomponente zu Korund im Kompositpulver. Durch Einsatz eines Glaspulveranteils über 55 Vol.-% kann eine hohe Sinterverdichtung > 99 % erreicht werden.

Bei allen Kompositen bildete sich als erste kristalline Phase ca. 50 bzw. 100 K oberhalb der maximalen Schwindungsrate Lanthanborat.

Die Reaktion der calciumborat- bzw. calciumalumboratreichen Phase der Glaskomponente mit dem Korund der Dispersphase zu $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ setzte zwischen 700 und 750 °C ein. Enthalten die Komposite in geringen Mengen Alkaloxyde oder die Zusätze $\text{TiO}_2\text{+MgO+SiO}_2$, so bildet sich als kristalline Hauptphase (70-80 Vol.-%) $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Fehlen diese Zusätze entsteht überwiegend $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ neben einer geringeren Menge $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Der Restglasanteil der Komposite liegt unter 5 Vol.-%.

Die Bildung des α - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oder $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ ist mit einer starken Verringerung der Reindichte, des TEC und auch der Permittivität verbunden. Reindichte und TEC können als Indikator für den Reaktionsverlauf betrachtet werden.

Durch Addition von Alkalioxiden zu den CLB-Gläsern wird die Temperatur der maximalen Schwindungsrate der Komposite um 30 K herabgesetzt und die Verdichtung verbessert.

Durch den Zusatz von Al_2O_3 zu den CLB-Gläsern konnten Komposite mit einem hohen Ausgangsglasgehalt (z.B. 75 Vol.-%) bei gleicher Al_2O_3 -Gesamtmassekonzentration im Komposit hergestellt werden, die zu einer höheren Verdichtung führten.

Die Komposite erleiden durch das höhere Sintern bei 850 bis 900 °C (zweite Brennstufe für ein self-constrained Laminat) einen Überbrand, der i.d.R. zu einer Porositätserhöhung führt. Bei geeigneter Wahl des Volumenverhältnisses Calciumlanthanboratglas zu Korund im Kompositpulver und durch die chemischen Additive in den CLB-Gläsern (Zusatz von Li_2O , Na_2O und SiO_2) kann die Porositätserhöhung gering gehalten werden.

Das Sinter- und Kristallisationsverhalten sowie die thermischen und dielektrischen Kenndaten der glaskeramischen Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, lassen optimierte Werkstoffe des Stoffsystems geeignet erscheinen für die Herstellung von keramischen Grünfolien, die als Innenlagen in einem self-constrained Laminat mit definierten Außenlagen eingesetzt werden können.

Dies wurde anhand eines 4-Lagen-Schichtverbunds aus ca. 150 μm dicken keramischen Grünfolien der Werkstoffe:

55 Vol.-% Glas CLB 01/ 45 Vol.-% Korund (BAM-Tape Nr. 388) für zwei Innenlagen und BAM-Tape Nr. 387 für je eine Außenlage

nachgewiesen, bei dem die laterale Schwindung auf Werte unter 0,4 % reduziert werden konnte.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Untersuchungsergebnisse lieferten einen Beitrag zur Aufklärung des Sinter- und Reaktionsverhaltens von glaskeramischen Kompositen des Stoffsystems $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und der Abhängigkeit der thermischen und dielektrischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe von der Zusammensetzung und den Brenntemperaturen. Um die Ergebnisse in eine technische Anwendung zu überführen, sind weitere Untersuchungen zur Verringerung des Überbrandes erforderlich. Eine Optimierung des Brennregimes und der Partikelgrößenverteilung der Kompositpulver kann zu einer weiteren Verringerung der Restporosität beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] MISTLER, R. E. AND TWINAME E. R.: Tape Casting - Theory and Practice, The American Ceramic Society, 2000
- [2] ROOSEN, A.: Foliengießen: Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen, Das Keramiker-Jahrbuch, DKG, 1998, S. 42 - 53
- [3] PÖLZL, H.: Ceramic Tape Fabrication: A Review, cfi/Ber. DKG 82 (2005), Nr. 4, S. 37-40
- [4] TUMMALA, RAO R.: Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s, J. Am. Ceram. Soc., 74 [5] 1991, S. 895-905
- [5] SCHILLER, W.A., EBERSTEIN, M., MÜLLER R.: Glass Ceramic Composites for Microsystems. Glass Sci. Technol. 76 C1 (2003), S. 54-59
- [6] SCHILLER, W.A., MÜLLER, R., RABE, T.: Über das Sintern von LTCC, Fortschrittsber. der DKG Band 21 (2007) Heft 1, S. 41-46
- [7] SCHILLER, W., BAUER, R., SCHULZ, B., ENSMINGER, D., WOLTER, K.-J., SAUER, W.: Werkstoff- und Verarbeitungsaspekte zu LTCC-Materialien für die Mikroelektronik; Proceed. Micro Mat 95, Berlin 1995, Hrsg. B.Michel, T. Winkler, DVM, S. 349 – 356
- [8] SCHILLER, W.A., MÜLLER R., EBERSTEIN, M., REINSCH, ST., RABE, T.: Sintering of LTCC. cfi/Ber. DKG 85 (2008) 13, im Druck
- [9] WILCOX, D. L. and OLIVER, M.: LTCC, an Interconnect Technology Morphing into a Strategic Microsystem Integration Technology. Proc. Advanced Technol. Workshop on Ceramic Applications for Microwave and Photonic Packaging, Providence, Rhode Island: IMAPS-International Microelectronics and Packaging Society, 2002
- [10] SCHILLER, W.A., BRODE, W., BECHTOLD, F., SCHMAUS, CH.: Packaging für Mikrosysteme mit glaskeramischen Folien. In: Kempter, K. und Haußelt, J. (Hrsg.): Werkstoffe für die Informationstechnik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1999, S. 3-9
- [11] REINHARD KULKE et.al. (Hrsg.): Low Temperature Cofired Ceramic, An introduction and Overview, IMST GmbH, 2001
- [12] ROOSEN, A.: New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices. J. of the Europ. Ceram. Soc. 21 (2001) S. 1993-1996
- [13] MENZ, W., MOHR, J.: Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. Aufl., VCH Weinheim, 1997
- [14] KALTOFEN, R. et.al. (Hrsg.): Tabellenbuch Chemie, Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968
- [15] KRUEGER, SVEN; MÜLLER-FIEDLER, ROLAND; FINKBEINER, STEFAN; TRAH, HANS-PETER: Microsystems for Automotive Industry; Int. Newsletter on Micro-nano-integration MST/News, März 2005, Hrsg. VDI/VDE/IT, S. 8 – 10
- [16] RÖTHLINGSHÖFER, WALTER; GOEBEL, ULRICH: *Innovative LTCC-Anwendungen in ABS-Steuergeräten*; J. Produktion von Leiterplatten und Systemen, 5/2003, S. 784 – 789
- [17] SCHMID, U.: A robust flow sensor for high pressure automotive applications, J. Sensors and Actuators A 97-98 (2002), S. 253-263
- [18] NISHIGAKI, SUSUMU; GOEBEL, ULRICH; RÖTHLINGSHÖFER, WALTER: LTCC (LFC) Material Systems and ist Application in Automotive ECU's, Proceedings IMAPS conference, 26.-28.4.2004, Denver, S. 231 - 237

- [19] EBERSTEIN, MARKUS; SCHILLER, WOLFGANG, A.: Neue niedrig sinternde Mikrowellenkeramik für Anwendungen in der mobilen Kommunikationstechnik; *Keram. Zeitschrift* 55 (2003) (5), S. 344-348
- [20] DERNOVSEK, O., NAEINI, A., PREU, G., WERSING, W., EBERSTEIN, M., SCHILLER, W.: LTCC-Glass-Ceramic Composites for Microwave Application. *J. Europ. Ceram. Soc.* 21 (2001), S. 1693-1697
- [21] Siemens AG, Heraeus GmbH, BAM Berlin, TU Dresden, IZM Berlin: Werkstoffe zur Integration passiver Komponenten (WINPAK). BMBF MaTech Projekt Nr. 03N1039A0, Schlussbericht 2002
- [22] WERSING, W., DERNOVSEK, O., MODES, CH., SCHILLER, W., SCHUMACHER, G.: Vom Handy zum Multifunktionsgerät der Zukunft, *Werkstoffe* 5 (2002), S. 6-8
- [23] NESTLE, VOLKER: Microsystems Technology in the Field of pneumatic Industrial automation Technology, *Int. Newsletter on Micro-nano-integration MST/News*, März 2005, Hrsg. VDI/VDE/IT, S. 12 – 13
- [24] GONGORA-RUBIO, MARIO RICARDO; FONTES, MARCELO B. A.; DA ROCHA, ZAIRA MENDES; RICHTER, EDUARDO M.; ANGNES, LUCIO: LTCC manifold for heavy metal detection system in biomedical and environmental fluids, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 103, Issues 1-2, 29 September 2004, S. 468-473
- [25] RABE, TORSTEN; SCHILLER, WOLFGANG, A.; HOCHHEIMER, THOMAS; MODES, CHRISTINA; KIPKA, ANNETTE: Zero Shrinkage of LTCC by Self-Constrained Sintering; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 [5] (2005), S. 374 -382
- [26] SCHILLER, W.A.; GEMEINERT, M.; FRITZ, U.; KUCHENBECKER, P.; BRODE, W.; BECHTOLD, F.; MODES, CH.: Patent DE 103 09 689: *Keramischer Körper mit monolithischem Schichtaufbau und Verfahren zu seiner Herstellung*; Anmeldung: 27.02.2003; Offenlegung: 16.09.2004; Erteilung: 17.11.04;
- [27] Prospekt: Green Tape™ (DP 951), Thick Film Materials Product Guide, Microcircuit Materials, DuPont (2003), www.dupont.com/mcm/product/tapetbl.html
- [28] Prospekt: Thick Film Materials Product Guide (DP 951 und 943), Microcircuit Materials, DuPont (2000)
- [29] Prospekt: A6 LTCC Materialsystem, (1996), Ferro Corporation, Electronic Materials Division
- [30] Prospekt: Ceramic Tapes & Tape Systems – a summary (LTCC-Tape 41110), ESL Electro Science
- [31] Prospekt: Ceramic Materials Properties (LTCC) (2004), Kyocera
- [32] Datasheet: Low Temperature Cofiring Heratape, LTCC Materials CT 700 (2008), W.C. Heraeus GmbH
- [33] Datasheet: Low Temperature Cofiring Heratape, LTCC Materials CT 2000 (2008), W.C. Heraeus GmbH
- [34] Spezifikation Ceramtape GC (2008), CeramTec AG
www.ceramtec.com/de/index/produkte/ltcc_keramikfolien//spezifikationen
- [35] SCHWANKE, D., SCHMAUS, C., ROOSEN, A.: Projektbericht: Mehrlagenschaltungen, 2001, Förderprojekt FORKERAM des Landes Bayern, Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften
- [36] Prospekt: Mixed Tape System CT707/CT765, W.C. Heraeus GmbH, 2006

- [37] SCHILLER, W.A.; EBERSTEIN, M.; GEMEINERT, M.; FRITZ, U.; DERNOVSEK, O.; PREU, G.; WERSING, W.; MODES, CH.: DE 100 43 196: *Glaskeramikmasse und Verwendung der Glaskeramikmasse*; Erteilung: 05.06.2008
- [38] Prospekt: HeraLock™ Tape, W.C.Heraeus GmbH, 2008
- [39] <http://www.mse-microelectronics.de/products/substrate>
- [40] http://www2.dupont.com/MCM/en_US/products/green_tape/green_tape_index.html
- [41] PETZOLD, A.: *Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe*, VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, S. 66-67
- [42] SCHAUMBURG, H.: *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*, B.G.Teubner Stuttgart, 1990
- [43] IMANAKA, Y.: *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*, Springer Verlag, ISBN 0-387-23130-7, 2005
- [44] MÜLLER, R., EBERSTEIN, M., REINSCH, S., SCHILLER, W.A., DEUBENER, J., Thiel, A.: Effekt of rigid inclusions on sintering of LTCC; *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, August 2007, 48 (4), 259-266
- [45] EBERSTEIN, M., MÜLLER, R., REINSCH, S., RABE, T., SCHILLER, W.A.: Kinetic modelling of LTCC shrinkage: Effect of Alumina content. *J. Microelectronics and el. Packaging* 4 (2007), S. 173 - 180
- [46] VALANT, M., SUVOROV, D., PULLAR, R.C., SARMA, K., ALFORD, N.McN.: A mechanism for low-temperature sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) S. 2777-2783
- [47] VALANT, M., SUVOROV, D.: Low-temperature sintering of $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 87, 2004, S. 1222-1226
- [48] VALANT, M., SUVOROV, D.: Processing and dielectric Properties of silent compounds $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ -d. *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 84, 2001, S. 2900-2904
- [49] RIEDEL, G., SCHILLER, W.A.: Korundkeramik mit niedriger Sintertemperatur. *Keram. Z.* 42, 3, 1990, S. 168-173
- [50] SCHILLER, W.A.: *Neue glaskeramische Kompositwerkstoffe mit hoher Wärmeleitfähigkeit für Multilayer-Substrate*. BMBF-Report 03M2726B3, 1995
- [51] SCHILLER, W.A.: *Entwicklung neuartiger Folien zur Herstellung innovativer Multilayer-Keramik-Substrate mit einer Funktionsebene in Dünnschichttechnik*. BMBF-Report 03N1010C0, 1998
- [52] Patent DE 100 43 194.1
- [53] NEEDES, C., R.; WANG, C., B.; HANG, K., W.; BARKER, M., F.; AMEY, D., I.; SMITH, M., A.; SOUDERS, K., E.: *Constrained –sintered Materials Systems for Interconnects and Packages*; Proceedings, IMAPS Conf., 7.-9.04.2003, Denver, USA
- [54] RABE, T., GEMEINERT, M., SCHILLER, W.A.: *Development of Advanced Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC)*. *Key Engineering Materials* Bd. 264-268 (2004), S. 1181-1184
- [55] PATTERSON, F.K., GANTZHORN, J.E., DALY, T.P., RELICK, J.R., IWABUCHI, M., KAWASAKI, S.: *Tape on substrate, a new system approach for manufacturing multilayer hybrid circuits*. *Proc. 66. IEEE/CHMT Int.*, Japan, 1989, S. 147-151
- [56] Patent US 5 085 720

- [57] Patent US 5 387 474
- [58] Patent US 691 06 830
- [59] Patent US 5 474 441
- [60] Patent JP 2001144437
- [61] Patent JP 2001302358
- [62] Patent JP 2001302359
- [63] Patent US 2003062111
- [64] RABE, T., GEMEINERT, M., SCHULZ, B.: Keramische Dehnmessstreifen für die Mikrosensorik - Werkstoffentwicklung und Drucksintertechnik, BMBF-PROINNO-Report KF 0133701WM5, 2008
- [65] Patent JP 10316475
- [66] Patent JP 2001-060766
- [67] F. LAUTZENHISER, E.AMAYA: *Selfconstrained LTCC tape*, Amer. Ceram. Soc. Bull. 81 [10] (2002), 27-32
- [68] Patent US 2003/0087136
- [69] Patent US 2004/0159390
- [70] MODES. CH., KIPKA, A., GORA, F.: Schwindungsfreie LTCC; cfi/Ber. DKG 85 (2008), Nr. 4, S. 28-30
- [71] Patent US 5 102 720
- [72] Patent JP 6-172017
- [73] Patent JP 11-290187
- [74] Patent DE 19831821
- [75] Patent WO 200004577
- [76] Patent JP 2000-283313
- [77] Patent US 2002 061629
- [78] Patent US 2003 234072 A1
- [79] Patent JP 2004026646
- [80] Patent EP 1369402A1
- [81] Patent US 144429
- [82] Patent EP 0 983 843
- [83] Patent JP 2000086332
- [84] Patent JP 2001127431
- [85] Patent DE 10041623

-
- [86] Patent JP 200115556411
- [87] Patent JP 2001339166A
- [88] Patent JP 2004099387
- [89] Patent JP 03232775
- [90] Patent JP 05102666
- [91] Patent EP 0 535 711
- [92] Patent US 05708570
- [93] Patent JP 07-086739
- [94] Patent JP 2001-119143
- [95] Patent DE 100 42 909
- [96] Patent US 0006205032
- [97] Patent JP 2000188475
- [98] Patent US 5 518 969
- [99] Patent US 5 769 917
- [100] Patent JP 2001-185852
- [101] SCHILLER, W.A., GEMEINERT, M., MODES, CH., BRODE, W., BECHTOLD, F.: Glaskeramische Folien und Multilayer-Technologie für das Packaging und die passive Integration in der Mikrosystemtechnik. BMWi-Report VI A 2-20, 2005
- [102] SCHULTZE, D., SCHILLER, W. A.: Burnout of organic components of glass ceramic composite tapes - Thermoanalytical investigations. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 52 (1) (1998): S. 211-219
- [103] DONOHUE, P. C.: Patent EP 0934 910: Borate glass based ceramic tape, (1998)
- [104] MATTSON, S.: The Use of LTCC in 20-30 GHz Space Applications, Proceedings of the 1st MacroNano-Colloquium on LTCC RF- and Microsystem Interconnect, Technische Universität Ilmenau, November 29-30, 2006
- [105] SCHOLZE, H.: Natur und Struktur des Glases, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2. Aufl. 1977
- [106] KÜHNE, K.: Werkstoff Glas, Akademie-Verlag Berlin, 1984
- [107] NÖLLE, G.: Technik der Glasherstellung, 3. Auflage, Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1997
- [108] VOGEL, W.: Glaschemie, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- [109] SCHATT, W. (Hersg.): Einführung in die Werkstoffwissenschaft, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986
- [110] SCHAUMBURG, H.: Werkstoffe, B.G.Teubner, Stuttgart 1990
- [111] DIN EN 60672-3: Keramik- und Glasisolierstoffe Teil 3: Anforderungen für einzelne Werkstoffe, Beuth Verlag, Berlin, Februar 1999

- [112] APPEN A. A. u. BRESKER J. R.: J. techn. Fiz. 22 (1952), 946
- [113] KLYUEV, V.P., PEVZNER, B.Z., POLYAKOVA, I.G.: Influence of the cation nature on some dilatometric glass properties in the systems RO-Al₂O₃-B₂O₃ (R=Mg, Ca, Sr, Ba), Proc. Fifth Int. Conf. On Borate Glasses, Crystals and Melts, Eur. J. Glass Sci. Technol. B, August 2006, 47 (4), 524-529
- [114] HIRAYAMA, C.: J. Amer. Ceram. Soc. 44 (1961), S. 602
- [115] OWEN, A. E.: "Properties of glasses in the system CaO-Al₂O₃-B₂O₃, Part 1. The d.c. conductivity and structure of calcium boroaluminate glasses" Physics and Chemistry of Glasses, Band 2, Nr. 3(1961): 87 – 98
- [116] OWEN, A. E.: "Properties of glasses in the system CaO-Al₂O₃-B₂O₃, Part 2. The dielectric properties in relation to structure". Chemistry of Glasses, Band 2, Nr. 5(1961): 152 – 162
- [117] OWEN, A. E.: "Properties of glasses in the system CaO-Al₂O₃-B₂O₃, Part 3. Thermal expansion in the Cabal glasses and its correlation with structure and electric properties" . Chemistry of Glasses, Band 3, Nr. 4(1962): 134 – 138
- [118] STEVELS, J.M.: Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [119] ABE, T.: J. Amer. Ceram. Coc. 35 (11) (1952), S. 284 ff.
- [120] WARREN, B.E.: J. Appl. Phys. 13, (1942), S. 602 ff.
- [121] MOORE, H., WINKELMANN, H.: J. Soc. Glass Tech. 39 (1955), S. 254 ff.
- [122] SHAKELFORD, JAMES, F.; ALEXANDER, WILLIAM; PARK, S. JUN, Hrsg.: CRC Materials Science and Engineering Handbook, 2. Ausgabe, CRC Press, London, 1994, S. 340
- [123] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; WARING, J. L.: "Immiscibility and the System Lanthanum Oxide-Boride Oxide", J. Amer. Ceram. Soc. 44, Nr. 2 (1961), S. 87-91
- [124] IMAOKA, M.: Advances in Glass Techn., Teil 1, Plenum Press, New York 1962, S. 149-164
- [125] CHAKRABORTY, I. N.; SHELBY, J. E.; CONDRATE, R. A.: "Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses", J. Amer. Ceram. Soc. 67, Nr. 12 (1984), S. 782-785
- [126] CHAKRABORTY, I. N.; DAY, D.E.; LAPP, J.C.; SHELBY, J. E.: "Structure- Property Relationship in Lanthanide Borate Glasses", J. Amer. Ceram. Soc. 68, Nr. 7, 1985, S. 368-371
- [127] SHELBY, J. : Rare earth as major components in oxide glasses, Key Engineering Mat. 94-95 (1994), S. 1-42
- [128] EHRT, D.: The effect of ZnO, La₂O₃, PbO and Bi₂O₃ on the properties of binary borate glasses and melts, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, Dec. 2006, 47 (6), 669-674
- [129] CHAKRABORTY, I. N.; DAY, D.E.: Effect of R₃₊ Ions on the Structure and Properties of Lanthanum Borate Glasses, J. Amer. Ceram. Soc. 68, Nr. 12 (1985), S. 641-645
- [130] BROW, R.K., TALLANT, D.R., TURNER, G.L.: Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, J. Amer. Ceram. Soc. 80, Nr. 5 (1997), S. 1239-1244
- [131] BROW, R.K., TALLANT, D.R., TURNER, G.L.: Raman and ¹¹B NMR Spectroscopic Studies of Alkaline-Earth Lanthanoborate Glasses, J. Amer. Ceram. Soc. 79, Nr. 9 (1996), S. 2410-2416
- [132] CHAKRABARTI, R., MAUMITA, D., KARMAKAR, B., ANNAPURNA, K., BUDDHUDU, S.: Emission analysis of Eu³⁺: CaO-La₂O₃-B₂O₃ glass; J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) S. 1422-1426

- [133] DYAMANT, I., KORIN, E., HORMADALY, J.: Thermal and some physical properties of glasses in the La_2O_3 -CaO- B_2O_3 ternary system; J. Non-Cryst. Solids (2008) in press
doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.01.018
- [134] SCHAEFFER, H. A.: Allgemeine Technologie des Glases, Monografie, Inst. f. Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999, 4. Auflage
- [135] HÖLAND, W.: Glaskeramik, 2006, vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich
- [136] DIN ISO 719 (12/1989) Glas: Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C
- [137] DIN ISO 7884: Glas - Viskosität und viskosimetrische Festpunkte - Teil 1: Grundlagen für die Bestimmung der Viskosität und der viskosimetrischen Festpunkte, Beuth-Verlag, 1998
- [138] Prospekt: Korund Martoxid MR 23 der Martinswerk GmbH, 2003
- [139] DIN EN 60672-3 (2/1999) Keramik- und Glasisolierstoffe, Teil 3: Anforderungen für einzelne Werkstoffe
- [140] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 7, Borverbindungen S. 99-104
- [141] KEITH, ROY: Am. Mineral., 39, 1 (1954)
- [142] LEVIN, ROTH, MARTIN: Am. Mineral., 46 S. 1030 (1961)
- [143] CHAKRABORTY, I. N.; DAY, D. E.; LAPP, J. C.; SHELBY, J. E.: "Structure-Property Relations in Lanthanide Borate Glasses", J. Amer. Ceram. Soc. 68, Nr. 7 (1985), S. 368-371
- [144] GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry, RE Main, Bd. C 11b
- [145] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 28 „Calcium“, Borverbindungen Teil 7, Ergänzungen zur 8. Auflage, 1975, S. 110
- [146] CHANG, K.-S., KESZLER, D. A.: $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$: „Crystal Structure“, Mat. Research Bull. Bd. 33, Nr. 2, S. 299-304 (1998)
- [147] SCHÄFEER U.-L., KUZEL, H.-J.: Neues Jahrb. d. Mineral., (1967), 4-5, S.131-136
- [148] MACDOWELL, J. F.: "Alumoborate Glass-Ceramics with Low Thermal Expansivity", J. Am. Ceram. Soc. 73 [8] (1990), S. 2287-2292
- [149] HOVHANNISYAN, R.M.: "Rafaelites-new kind of glass ceramics with low thermal expansion and low melting temperatures on the basis of alkaline earth aluminium borates", Glass Technol., 2003, 44 (2), S. 96-100
- [150] MASURIN, O.V.: Properties of glass and glassforming melts. Handbook 1979, III, Teil 2, L. Nauka, Leningrad
- [151] ISO 13320-1 (11/1999) Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods, Part 1: General Principles
- [152] DIN EN 725-5 (3/1996) Hochleistungskeramik, Prüfverfahren für keramische Pulver, Teil 5: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung
- [153] DIN 66137-2 (12/2004) Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 2: Gaspyknometrie
- [154] DIN ISO 9277 (05/2003) Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren
- [155] DIN EN 821-1 (04/1995) Hochleistungskeramik, Monolithische Keramik, Thermophysikalische Eigenschaften, Teil 1, Bestimmung der thermischen Längenänderung

- [156] DIN EN 993-1 (04/1995) Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse, Teil 1, Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität
- [157] MÜLLER, R., EBERSTEIN, M., REINSCH, S., SCHILLER, W.A., DEUBENER, J., Thiel, A.: Effekt of rigid inclusions on sintering of LTCC; Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, August 2007, 48 (4), 259-266
- [158] D'ANS LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III, 4. Auflage, Springer-Verlag, 1998, S. 346

Anhang

Symbole und Abkürzungen

Zusammenstellung der zitierten Powder Diffraction Files

Verwendete Rohstoffe für Glasschmelzen und glaskeramische Komposite

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Danksagung

Symbole und Abkürzungen

Zeichen/Abkürzung	Einheit	Bezeichnung
A		Konstante der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
ABS		Antiblockiersystem (Automobiltechnik)
Ag		Silber
B		Konstante der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
BAM		Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
C		Ceramics
c_0	m/s	Lichtgeschwindigkeit (= $2,998 \cdot 10^8$ m/s)
CABAL-Gläser		Calciumaluminumboratgläser
CLB-Gläser		Calciumlanthanboratgläser
CLBA-Gläser		Calciumlanthanaluminumboratgläser
d	μm	Schichtdicke oder Durchmesser
D	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Ladungsdichte auf den Kondensatorplatten
D_{vak}	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Ladungsdichte auf den Kondensatorplatten im Vakuum
$d_{10}, d_{50}, d_{90}, d_{97}$	μm	Charakteristische Durchmesserwerte einer Partikelverteilung, die den Werten der Partikelsummenverteilung bei 10, 50, 90 und 97 % entsprechen
DF		Dünnschicht
d_{MF}	μm	Mittlerer Feret-Durchmesser
DTA		Differentialthermoanalyse
DTG		Differentialthermogravimetrie
E	V/m	Elektrische Feldstärke
EDX		Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ESP		Elektronisches Stabilitätsprogramm (Automobiltechnik)
G		Glas
GBC		Glass Bonded Ceramics
GC		Glass Ceramics
GCC		Glass Ceramic Composites
HGB		Hydrolytische Klasse (Glas, Gieß- Wasserbeständigkeitsklasse)
ht-		Hoch-Temperatur- (Modifikation von Kristallphasen)
HTCC		High Temperature Co-fired Ceramics
JCPDS		Joint Committee of Powder Diffraction Standards
KER		Kristallines keramisches Pulver
l	mm	Länge
l_0	mm	Probenlänge bei T_0
LTCC		Low Temperature Co-fired Ceramic
P	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Polarisation
Pd		Palladium
PDF		Powder Diffraction File
PV	Vol.-%	Porenvolumen
REM		Rasterelektronenmikroskopie
RT	$^{\circ}\text{C}$	Raumtemperatur
SMD		Surface Mounted Device
SMT		Surface Mounting Technology

Fortsetzung: Symbole und Abkürzungen

Zeichen/Abkürzung	Einheit	Bezeichnung
T	°C	Temperatur
T_0	°C	Konstante der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung und Starttemperatur
T_g	°C	Transformationstemperatur
T_{gD}	°C	Transformationstemperatur, dilatometrisch bestimmt
T_{Krist}	°C	Kristallisationstemperatur
T_{Schmelz}	°C	Schmelztemperatur
T_{Sint}	°C	Sintertemperatur
T_{Soft} o. $T_{\text{Littleton}}$	°C	Viskositätsfixpunkt bei $10^{7,5}$ dPas
tt-		Tief-Temperatur- (Modifikation von Kristallphasen)
T_{Work}	°C	Glas-Verarbeitungstemperatur bei der Viskosität 10^3 dPas
V		Keramischer Versatz
v	m/s	Geschwindigkeit
VFT-Kurve		Vogel-Fulcher-Tammann-Kurve
XRD		X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
α oder TEC	K^{-1} o. ppm/K	Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient
$\tan \delta$		Dielektrischer Verlustfaktor
ΔT	K	Temperaturdifferenz
E_a bzw. E_b :	GPa	Elastizitätsmodul von Werkstoff a bzw. b
ϵ_0	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12} A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$)
ϵ_r		Relative Dielektrizitätszahl oder Permittivität
η	dPa*s	Viskosität
μ_a bzw. μ_b :		Poissonzahl von Werkstoff a bzw. b
μ_r		Relative Permeabilität
ρ_{Rein}	g/cm^3	Reindichte
ρ_{Versatz}	g/cm^3	Reindichte eines keramischen Versatzes
σ_a bzw. σ_b	MPa	Spannung σ_a in Schicht a bzw. σ_b in Schicht b

Zusammenstellung der zitierten PDF* für kristalline Phasen

*PDF: Powder Diffraction File des JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

PDF des JCPDS	Kristallphase	Kristallsystem
12-0762	LaBO ₃ , Lanthanum Borate (tt-La ₂ BO ₃)	orthorhombisch
13-0571	LaBO ₃ , Lanthanum Borate (ht- La ₂ BO ₃)	monoklin
032-0155	CaB ₂ O ₄ , (CaO* B ₂ O ₃) Calcium Borate	orthorhombisch
79-1516	B ₂ Ca ₂ O ₅ , (2CaO* B ₂ O ₃) Boron Calcium Oxide	monoklin
044-0353	CaLaB ₇ O ₁₃ , Calcium Lanthanum Borate	monoklin
019-0204	CaAlBO ₄ , Calcium Aluminium Borate	orthorhombisch
019-0205	alpha-CaAl ₂ B ₂ O ₇ , Calcium Aluminium Borate	hexagonal
019-0206	beta-CaAl ₂ B ₂ O ₇ , Calcium Aluminium Borate	monoklin
89-5563	CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O, Calcium Aluminium Borate Oxide	rhomboedrisch
87-0484	LaAl _{2,03} (B ₄ O ₁₀)O _{0,54} , Lanthanum Aluminium Borate Oxide	hexagonal
46-1212	Al ₂ O ₃ , Corundum, synth.	hexagonal

Verwendete Rohstoffe für Glasschmelzen und glaskeramische Komposite

Rohstoff	Hersteller	Produktnummer Sonstige Angaben
für Glasschmelzen		
B ₂ O ₃	Merck	1.00163 zur Silicatanalyse
Al ₂ O ₃	Merck	1.01095 wasserfreie gamma-Tonerde
SiO ₂ (Quarz)	Schott, Jena	Glassand, optische Qualität
CaO	Riedel de Haen	00012047 Reinst
MgO	Merck	1.05867 schwer, reinst; Magnesia gebrannt
TiO ₂	Fluka	89490 rein, ≥ 99 %
La ₂ O ₃	MaTeck GmbH	004762 99,99 %
Na ₂ CO ₃	Riedel de Haen	13418 reinst
Li ₂ CO ₃	UCB Belgien	Reinst
Kristalline Dispersphase für Komposite		
Korund	Martinswerk GmbH	MR 23 99,8 % Al ₂ O ₃ , ≥ 95 % Korund

Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1:</i>	Schematischer Ablauf eines LTCC-Prozesses zum Aufbau eines Moduls	1
<i>Abb. 2:</i>	Vergleich eines „frei sinternden“ Multilayers und eines self-constrained sinternden Laminats	3
<i>Abb. 3:</i>	Schwindungskurven von glaskeramischen Folienwerkstoffen	4
<i>Abb. 4:</i>	LTCC-Werkstoffvarianten	7
<i>Abb. 5:</i>	Sintertemperatur von LTCC-Werkstoffen als Funktion des Glasvolumenanteils	10
<i>Abb. 6:</i>	Schematische Darstellung des konzipierten self-constrained LTCC-Laminates	14
<i>Abb. 7:</i>	Dilatometrische Schwindungskurve des Komposits BAM Nr. 387	15
<i>Abb. 8:</i>	Gefügebild eines gesinterten Schichtverbundes aus Folien der glaskeramischen Komposite BAM Nr. 387 außen und eines Komposits aus 55 Vol.-% CLB-Glas / 45 Vol.-% Korund und Poren innen (mikroskopische Aufnahme des Querschliffs)	18
<i>Abb. 9:</i>	Dreistoffsystem $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (in Mol.-%), entnommen [115]	25
<i>Abb. 10:</i>	Zusammensetzung der 4 CLB- und 4 CLBA-Gläser, bezogen auf die Anteile an CaO , B_2O_3 und La_2O_3 (ohne Berücksichtigung des Al_2O_3 -Zusatzes und der Zusätze an SiO_2 , MgO und $\text{TiO}_2 < 5$ Mol.-%)	29
<i>Abb. 11:</i>	Abhängigkeit der Reindichte $\rho_{(\text{Rein})}$, des dilatometrischen Erweichungspunktes T_g (Dil.), des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (30-400 °C) sowie der Permittivität ϵ_r vom Al_2O_3 -Gehalt der Gläser	32
<i>Abb. 12:</i>	DTA-Kurven der ersten bis dritten Aufheizung von Glas CLB 01 im Temperaturbereich von 450 bis 1100 °C als Funktion der Temperatur	33
<i>Abb. 13:</i>	DTA-Kurven der CLB-Gläser im Temperaturbereich 500 bis 1100 °C	34
<i>Abb. 14:</i>	DTA-Kurven der CLBA-Gläser im Temperaturbereich 500 bis 1100 °C	35
<i>Abb. 15:</i>	XRD-Diagramm CLB 01: schwarz: 720 °C/30 min; rot: 760 °C/30 min	37
<i>Abb. 16:</i>	XRD-Diagramm CLB 02: schwarz: 720 °C/30 min; rot: 760 °C/30 min	37
<i>Abb. 17:</i>	XRD-Diagramm CLB 03: schwarz: 775 °C/30 min; rot: 850 °C/30 min	37
<i>Abb. 18:</i>	XRD-Diagramm CLB 04: schwarz: 775 °C/30 min; rot: 850 °C/30 min	37
<i>Abb. 19:</i>	XRD-Diagramme der getemperten CLBA-Gläser (CLBA 01 bis 03)	38
<i>Abb. 20:</i>	Glas CLB 01/720 °C	42
<i>Abb. 21:</i>	Glas CLB 03/775 °C	42
<i>Abb. 22a-b:</i>	Markierte Phasenbereiche gleicher Grauerstufen für die quantitative Phasenanalyse des getemperten Glases CLB 01	43
<i>Abb. 23a:</i>	XRD-Diagramme der Sinterproben aus Glas CLB 01 als Funktion der Sintertemperatur	47
<i>Abb. 23b:</i>	XRD-Diagramme der Sinterproben aus Glas CLB 01 als Funktion der Sintertemperatur; alle Kurven übereinander	47

<i>Abb. 24:</i>	Viskositäts-Temperatur-Kurven der CLB-Gläser	49
<i>Abb. 25:</i>	Viskositäts-Temperatur-Kurven der CLBA-Gläser	49
<i>Abb. 26:</i>	Links: Struktur des Lanthanmetaborats $\text{La}(\text{B}_3\text{O}_6)$, gemäß [143] Rechts: Anordnung der BO_3 -Gruppen im Tieftemperatur- LaBO_3 , gemäß [144] entnommen aus [142]	53
<i>Abb. 27:</i>	XRD-Diagramm der La_2O_3 - B_2O_3 -Sinterkörper und Liniendiagramm des $\text{tt-La}_2\text{BO}_3$	54
<i>Abb. 28:</i>	Strukturmodell des $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ nach CHANG und KEZLER, Abb. aus [146]	55
<i>Abb. 29:</i>	Schmelzdiagramm der Systeme 1: BaB_2O_4 - Al_2O_3 ; T_{Eut} : 850 °C 2: SrB_2O_4 - Al_2O_3 ; T_{Eut} : 890 °C 3: CaB_2O_4 - Al_2O_3 ; T_{Eut} : 990 °C; (DTA-Untersuchung, Heizrate 15 K/min) entnommen aus [149]	56
<i>Abb. 30:</i>	DTA-Kurve der ersten Aufheizung des CABAL-Glases im Temperaturbereich von 500 bis 1100 °C	59
<i>Abb. 31:</i>	DTA-Kurven der ersten und zweiten Aufheizung von CABAL-Glas im Temperaturbereich von 500 bis 970 °C	59
<i>Abb. 32:</i>	DTA-Kurven der ersten bis dritten Aufheizung von CABAL-Glas im Temperaturbereich von 500 bis 1100 °C	59
<i>Abb. 33:</i>	Kristallisiertes CABAL-Glas; 820 °C/30 min	60
<i>Abb. 33:</i>	Kristallisiertes CABAL-Glas; 880 °C/30 min	60
<i>Abb. 35:</i>	XRD-Diagramm von Anschliffen der getemperten stöchiometrischen CABAL-Glasproben	60
<i>Abb. 36:</i>	XRD-Diagramm des stöchiometrischen CABAL-Glases (schwarz) und des daraus hergestellten kristallinen Pulvers (rot)	61
<i>Abb. 37:</i>	Dilatometrische Schwindungskurve eines gepressten Prüfkörpers aus kristallinem $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ – Pulver (Heizrate 10 K/min)	63
<i>Abb. 38:</i>	Schwindungsverhalten der Kompositversätze aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil	68
<i>Abb. 39:</i>	DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil in Vol.-%	68
<i>Abb. 40:</i>	Röntgendiffraktogramme des Komposits aus 55 Vol.-% Glas CLB 01 und Korund V376	69
<i>Abb. 41:</i>	Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite aus Glas CLB 01 und Korund als Funktion des Glasgehaltes	70
<i>Abb. 42:</i>	Berechnete Phasenanteile der Komposite mit Glas CLB 01 in Ma.-% bei maximaler Auskristallisation von LaBO_3 und $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bei $T_{\text{Sint}} = 900$ °C	72
<i>Abb. 43:</i>	Berechnete Phasenanteile der Komposite mit Glas CLB 01 in Vol.-% bei maximaler Auskristallisation von LaBO_3 und $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bei $T_{\text{Sint}} = 900$ °C	72
<i>Abb. 44:</i>	Reindichte der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sinterterperatur	73
<i>Abb. 45:</i>	Relative Sinterdichte der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sinterterperatur	74

<i>Abb. 46:</i>	Porosität der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C blau: lichmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben rot: berechnete Werte (Porosität = 100-relative Sinterdichte)	74
<i>Abb. 47:</i>	Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) (TEC) der Komposite mit variiertem Gehalt an Glas CLB 01 und Korund als Funktion der Sintertemperatur (Standardabweichung: $< 5 \cdot 10^{-6}/K$)	77
<i>Abb. 48:</i>	Schwindungsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern CLB 01 bis CLB 04 (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%)	80
<i>Abb. 49:</i>	DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanboratgläsern CLB 01 bis CLB 04 (55 Vol.-%) und Korund (45 Vol.-%)	80
<i>Abb. 50:</i>	Röntgendiffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite aus den Gläsern CLB 01 bis CLB 04 und Korund	81
<i>Abb. 51:</i>	Reindichte der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und Korund als Funktion der Sintertemperatur	82
<i>Abb. 52:</i>	Relative Sinterdichte der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund als Funktion der Sintertemperatur	82
<i>Abb. 53:</i>	Porosität der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C blau: lichmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben rot: berechnete Werte (Porosität = 100 - relative Sinterdichte)	83
<i>Abb. 54:</i>	Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) (TEC) der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund als Funktion der Sintertemperatur	85
<i>Abb. 55:</i>	Schwindungsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanaluminumboratgläsern CLBA 01 bis CLBA 04 und Korund	88
<i>Abb. 56:</i>	DTA-Befunde zum Sinter- und Kristallisationsverhalten der Komposite aus den Calciumlanthanaluminumboratgläsern CLBA 01 bis CLBA 04 und Korund	88
<i>Abb. 57a-d:</i>	Diffraktogramme der bei 900 °C gesinterten Komposite (CLBA-Gläsern/Korund)	90
<i>Abb. 58:</i>	Reindichte der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund als Funktion der Sintertemperatur	91
<i>Abb. 59:</i>	Relative Sinterdichte der Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund als Funktion der Sintertemperatur	91
<i>Abb. 60:</i>	Porosität der Komposite aus aus den CLBA-Gläsern und Korund nach Sinterung bei 750 bzw. 900 °C blau: lichmikroskopische Auswertung von Anschliffen der Sinterproben rot: berechnete Werte (Porosität = 100 - relative Sinterdichte)	92
<i>Abb. 61:</i>	TEC, Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient α (30 bis 400 °C) der Komposite aus CLBA-Glas und Korund als Funktion der Sintertemperatur	94

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1:</i>	Zusammenstellung kommerzieller LTCC-Werkstoffe	8
<i>Tabelle 2:</i>	Zusammensetzung der in Abb. 5 dargestellten LTCC/HTCC-Werkstoffe	10
<i>Tabelle 3:</i>	Entwicklungsparameter des glaskeramischen Komposits für die inneren Lagen A	16
<i>Tabelle 4:</i>	Zusammensetzung der CaO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Gläser und ermittelte Glaseigenschaften	31
<i>Tabelle 5:</i>	Kristalline Phasen in getemperten CLB-Gläsern (XRD-Ergebnisse)	36
<i>Tabelle 6:</i>	Kristalline Phasen in getemperten CLBA-Gläsern (XRD-Ergebnisse)	36
<i>Tabelle 7:</i>	REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLB-Gläser; Anschliff senkrecht zur Oberfläche, bedampft mit Kohlenstoff	39
<i>Tabelle 8:</i>	REM-Untersuchungsergebnisse der getemperten CLBA-Gläser; Anschliff senkrecht zur Oberfläche, bedampft mit Kohlenstoff	44
<i>Tabelle 9:</i>	Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den CLB- und CLBA-Gläsern: η bei 700, 750 und 1000 °C; Konstanten der VFT-Gleichung; Viskositätsfixpunkte T_g (dilatometrisch bestimmt), $T_{\text{Littleton}}$, T_{Work} (beide berechnet)	48
<i>Tabelle 10:</i>	DTA-Kenndaten für stöchiometrisches CABAL-Glas	58
<i>Tabelle 11:</i>	Eigenschaften des gesinterten CABAL-Glaspulver in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	62
<i>Tabelle 12:</i>	Gesintertes kristallines CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O-Pulver: Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	62
<i>Tabelle 13:</i>	Vergleich der Eigenschaftskenndaten von stöchiometrischem CABAL-Glas, Glaskeramiken aus stöchiometrischem CABAL-Glas-Pulver und kristallinem CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O-Pulver mit Literaturangaben	63
<i>Tabelle 14:</i>	Kompositversätze aus Calciumlanthanboratglas CLB 01 und Korund mit variiertem Glasanteil	67
<i>Tabelle 15:</i>	Kristallphasenbildung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für den Komposit V376, hergestellt aus 55 Vol.-% Glas CLB 01 und Korund	69
<i>Tabelle 16:</i>	Berechnete Phasenanteile der Komposite bei maximaler Kristallisation von LaBO ₃ und CaAl ₂ B ₂ O ₇ in Ma.-% und Mol.-%	71
<i>Tabelle 17:</i>	Berechnete Phasenanteile der Komposite bei maximaler Kristallisation von LaBO ₃ und CaAl ₂ B ₂ O ₇ in Vol.-%	72
<i>Tabelle 18:</i>	Analysierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschliffen der Kompositproben aus Glas CLB 01 und Korund, gesintert bei 750/800 und 900/950 °C	75
<i>Tabelle 19:</i>	Eigenschaften der Komposite aus Glas CLB 01 und Korund als Funktion des Glasgehalts im Ausgangspulver für T_{Sint} : 750, 850 und 900 °C	77
<i>Tabelle 20:</i>	Zusammensetzung der CLB-Gläser (CaO - La ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ + Additive < 5 Mol.-%) in Mol.-%	79

<i>Tabelle 21:</i> Kompositversätze aus 55 Vol.-% der Calciumlanthanboratgläser CLB 01 bis 04 und 45 Vol.-% Korund	79
<i>Tabelle 22:</i> Analyierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschliffen der Kompositproben aus CLB-Glas und Korund, gesintert bei 750 und 900 °C	84
<i>Tabelle 23:</i> Eigenschaften der Komposite aus 55 Vol.-% CLB-Glas und 45 Vol.-% Korund für T_{Sint} : 750, 850 und 900 °C	86
<i>Tabelle 24:</i> Zusammensetzung der CLBA-Gläser ($\text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Additive}$) in Mol.-%	87
<i>Tabelle 25:</i> Kompositversätze aus den Calciumlanthanalumoboratgläsern CLBA 01 bis 04 und Korund	87
<i>Tabelle 26:</i> Kristallphasenbildung der bei 900 °C gesinterten Komposite aus den CLBA-Gläsern und Korund	89
<i>Tabelle 27:</i> Analyierte lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) von Anschliffen der Kompositproben aus CLBA-Glas und Korund, gesintert bei 750 und 900 °C	93
<i>Tabelle 28:</i> Eigenschaften der Komposite aus CLBA-Glas und Korund für T_{Sint} : 750, 850 und 900 °C	95
<i>Tabelle 29:</i> Phasenbestand der Komposite aus Glas CLB 01 und Korund nach dem Brennen bei 900°C	99

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der BAM Bundesanstalt für Materialforschung u. –prüfung Berlin in Zusammenarbeit mit der TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Institut für Keramik, Glas und Baustofftechnik.

Mein besonderer Dank gilt dem Fachgruppenleiter der BAM-FG V.4 „Hochleistungskeramik“, Herrn Dr. Schiller, der mir ermöglichte, meine Arbeit an der BAM durchzuführen, und Zeit aufwendete für viele Anregungen und kritische Diskussionen.

Herzlich danke ich auch dem Präsidenten der BAM, Herr Prof. Hennecke, der mich ermutigte, die Dissertation in Angriff zu nehmen.

Besonders danke ich auch dem Arbeitsgruppenleiter der BAM-AG V.42 „Funktionskeramik und Multilayertechnik, Herrn Dr. T. Rabe, der es sehr freundlich tolerierte, dass ich einen Teil meiner Arbeitszeit für die Dissertation aufwendete.

Bedanken möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Aneziris, TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl Keramik, der trotz der räumlichen Entfernung die Arbeit engagiert begleitete.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der BAM-Fachgruppe V.4 „Hochleistungskeramik“ und weiteren Mitarbeitern der Abteilung V. „Werkstofftechnik“. Ohne die tatkräftige Unterstützung bei der Probenpräparation und Mitarbeit bei den Untersuchungen wäre die Erstellung der Dissertation nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich besonders herzlich bei Herrn W. Güther für die Pulveraufbereitung und Folienherstellung sowie bei Frau B. Schulz für die Durchführung der Sinterversuche und den Multilayer-Aufbau. Herzlich danke ich auch Herrn J. Biberstein, Frau M. Buchholz, Herrn U. Fritz †, Frau P. Kuchenbecker, Frau D. Nicolaidis, Herrn Dr. St. Reinsch, Herrn Schadrack, Herrn Moelders, Herrn R. Saliwan-Neumann und Herrn S. Rüster. Besonders wertvoll war für mich die Mithilfe von Herrn Dr. C. Glitzky bei der Umwandlung der Röntgendiffraktogramme in auswertbare Excel-Dateien. Dafür bin ich sehr dankbar. Frau Brehm, inzwischen im Ruhestand, die zu Beginn der Arbeiten gemeinsam mit mir die Glasschmelzen durchführte und mir bei viel Kleinarbeit behilflich war, danke ich besonders herzlich.

Sehr herzlich danke ich meiner Familie für die moralische Unterstützung und die Geduld, insbesondere während meiner Vorbereitung auf die Vorprüfungen in den Fächern Industrieofentechnik, Glastechnologie und für das Rigorosum in den Fächern Glas, Keramik, Baustofftechnik und Mechanische Verfahrenstechnik.