

KfK 3966
September 1985

**Oxidations- und Kriechverhalten
von dichten
Siliziumnitridwerkstoffen
verschiedener
Zusammensetzung**

**U. Ernstberger
Institut für Material- und Festkörperforschung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3966

OXIDATIONS- UND KRIECHVERHALTEN
VON DICHTEN SILIZIUMNITRIDWERKSTOFFEN
VERSCHIEDENER ZUSAMMENSETZUNG +)

Uwe Ernstberger

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

+) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation.

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Temperaturbereich 900⁰C-1500⁰C wurden dichte Siliziumnitridmaterialien untersucht, die über verschiedene Verfahren (Heißpressen, Sintern, Nachsintern) und mit verschiedenen Sinterhilfsmitteln (MgO, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂) hergestellt worden sind. Die chemische Zusammensetzung und der Kristallisationszustand der Gefügebestandteile wurde vorwiegend mit dem Transmissionselektronenmikroskop ermittelt. Neben den Si₃N₄-Körnern und den Einschlüssen, wurde hierbei besonderer Wert auf die Korngrenzenphasen gelegt. Die Korngrenzenphase besteht oft aus zwei Komponenten, zum einen aus größeren, kristallinen Tripelpunktsbereichen und zum anderen aus 10-50 Å dicken Korngrenzenglasfilmen zwischen den Körnern.

Die Oxidation dieser Materialien ist ein diffusionskontrollierter Prozess. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird bei Materialien mit einer magnesiumsilikatischen Korngrenzenphase durch den Transport des Magnesiums aus der Korngrenzenphase heraus in die Oxidschicht kontrolliert, während bei Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y₂O₃-Basis die Sauerstoffdiffusion durch die Oberflächenoxidschicht an die innere Grenzfläche geschwindigkeitsbestimmend ist. Es wurden charakteristische Temperaturen bestimmt, bei welchen sich die Oxidationsgeschwindigkeiten deutlich erhöhen; hierbei wurde eine Korrelation der jeweiligen Korngrenzenphasenzusammensetzung mit diesen Temperaturen, die von Flüssigphasenbildungsmöglichkeiten herrühren, festgestellt.

Für alle hier untersuchten Materialien wurde ein ähnliches Schema für das Kriechverhalten beobachtet. Die gleiche kritische Übergangstemperatur, wie bei der Oxidation, tritt für jedes einzelne Material auch beim Kriechen auf. Bei Temperaturen deutlich unterhalb dieser Grenze, wird das Kriechen im wesentlichen durch einen "strain-hardening" Vorgang beschrieben, der in der Kriechgleichung $\dot{\epsilon} = a \cdot t^{-c}$ durch einen Exponenten $c = 1$ charakterisiert ist. Bei der jeweiligen korngrenzenphasenspezifischen Übergangstemperatur wird schließlich ein typischer Wert von $c = 0,5$ erreicht. Zur Erläuterung dieser Zeitabhängigkeiten wurde ein Modell vorgeschlagen, das im wesentlichen auf Lösungs-Wiederausscheidungsprozessen beruht und die "strain-hardening" Vorgänge der Si₃N₄-Mikrostruktur berücksichtigt. Oberhalb des jeweiligen kritischen Temperaturniveaus wurde das Kriechen von ausgeprägten Porenbildungsvorgängen in der intergranularen Phase begleitet und nach einem mehr oder weniger ausgeprägten "sekundären" Kriechbereich wurde gewöhnlich der Kriechbruch beobachtet. Diese kritischen Temperaturgrenzen werden auf Flüssigphasenbildungsmöglichkeiten von Teilen der intergranularen Phasen zurückgeführt; in Übereinstimmung mit den Messungen liegen diese Temperaturen zwischen 1470⁰C für Y₂O₃-heißgepresstes Si₃N₄ und 1240⁰C für gesintertes Si₃N₄ mit Y₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-Sinterhilfsmittelzusatz.

Abstract

OXIDATION AND CREEP BEHAVIOUR OF DENSE SILICON NITRIDE MATERIALS WITH DIFFERENT COMPOSITIONS

Dense silicon nitride materials, produced by different processes (hot-pressing, sintering, post-sintering) and with different sintering additives (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2), were investigated in the temperature range 900°C - 1500°C .

The chemical composition and the crystallization state of the microstructure were determined mainly by transmission electron microscope.

Besides the Si_3N_4 -grains and the inclusions a high value was set on the grain boundary phases. The grain boundary phases often consist of two components, first larger crystalline triple-point areas and second 10-50 Å thick grain boundary glass films.

The oxidation of these materials is a diffusion controlled process. The oxidation rate of materials with a magnesium silicate grain boundary phase is controlled by the transport of magnesium out of the grain boundary phase into the oxide scale, whereas in materials with a grain boundary phase on Y_2O_3 -basis the diffusion of oxygen through the surface oxide scale to the inner boundary area is rate-controlling. Characteristic temperatures were determined at which the oxidation rate is sharply increased; a correlation was established between the respective grain boundary composition and these temperatures due to liquid phase formation possibilities.

For all investigated materials a similar schematic of the creep behaviour is observed. The same critical temperature appears for each individual material in creep as for the oxidation behaviour. At temperatures far below this value, creep is essentially to be described by a strain hardening process characterized by an exponent $c = 1$ in the creep equation $\dot{\epsilon} = a \cdot t^{-c}$. At the respective critical temperature, which is specific for the individual grain boundary compositions, a typical value of $c = 0,5$ is reached. A model is proposed explaining these dependencies, essentially based on solution-reprecipitation processes counteracting the strain-hardening processes in the Si_3N_4 -microstructures. At the respective critical temperature level creep is accompanied by heavy cavitation processes and creep rupture is commonly observed after a more or less pronounced "secondary" creep range. These critical temperature limits are referred to liquid phase formation possibilities of parts of the intergranular phases; according to the observations these temperatures lie in between 1470°C for Y_2O_3 -hotpressed Si_3N_4 and 1240°C for sintered Si_3N_4 with Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 sintering additives.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Die Werkstoffpalette Siliziumnitrid - Aufbau, Sinterhilfsmittel, Herstellverfahren	5
2.1.	Kristallstruktur des Siliziumnitrids	5
2.2.	Sinterprozesse in kovalent gebundenen Festkörpern	9
2.2.1.	Der Sintervorgang - Ursache und Mechanismen des Materietransports	9
2.2.2.	Möglichkeiten zur Verbesserung des Sinterverhaltens von Si_3N_4	12
2.2.3.	Einfluß der Sinterhilfsmittel und Verunreinigungen	16
2.2.3.1.	Das Sinterhilfsmittel MgO	16
2.2.3.2.	Das Sinterhilfsmittel Y_2O_3	18
2.2.3.3.	Aluminiumoxid - Zusätze (β' -SiAlON)	21
2.2.3.4.	β' -Magnesium-SiAlONe und β' -SiYAlONe	21
2.2.3.5.	Die Sinterhilfsmittel CeO_2 , ZrO_2 und La_2O_3	25
2.2.3.6.	Vielkomponentige Oxidzusätze auf Y_2O_3 -Basis	27
2.2.3.7.	Nichtoxidische Sinterhilfsmittel	29
2.2.3.8.	Einfluß von Verunreinigungen	30
2.3.	Herstellung von Siliziumnitrid-Formteilen	32
3.	Charakterisierung der untersuchten Materialien	36
3.1.	Chemische Zusammensetzung	36
3.2.	Einfache physikalische Eigenschaften	40
3.3.	Mikrostruktur	42
3.3.1.	Gefügeübersichten	43
3.3.2.	Das β - bzw. β' - Si_3N_4 -Korn	48
3.3.3.	Die Korngrenzenphase	50
3.3.3.1.	Kristallisationszustand der Korngrenzenphasen	50
3.3.3.2.	STEM-Röntgenmikroanalysen der Korngrenzenphasen	53
3.3.4.	Die Einschlüsse	57

4.	Das Oxidationsverhalten	60
4.1.	Grundlagen und Literaturlauswertung	60
4.1.1.	Kinetik des Oxidschichtwachstums	61
4.1.2.	Oxidationsverhalten reiner Siliziumbasiswerkstoffe	66
4.1.2.1.	Sauerstoffdiffusion durch SiO_2	67
4.1.2.2.	Oxidation von reinem Silizium	68
4.1.2.3.	Oxidation von "reinem" Siliziumnitrid	68
4.1.3.	Oxidationsverhalten technischer Siliziumnitridmaterialien	71
4.1.3.1.	Diffusionsvorgänge in mehrkomponentigen Silikatgläsern	71
4.1.3.2.	Oxidation von Si_3N_4 mit MgO-Sinterhilfsmittelzusatz	75
4.1.3.3.	Oxidation von Si_3N_4 mit Y_2O_3 -Sinterhilfsmittelzusatz	78
4.1.3.4.	Oxidation von Si_3N_4 mit $(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Sinterhilfsmittelzusatz	81
4.1.4.	Temperaturabhängigkeit verschiedener Oxidationsgeschwindigkeitskoeffizienten	82
4.2.	Meßergebnisse	84
4.2.1.	HPSN (Mg)	85
4.2.2.	HPSN (Y)	90
4.2.3.	SSN (Y,Al,Ti)	93
4.2.4.	SSN (Y,Al)	95
4.2.5.	SRBSN (Y,Al,Mg)	97
4.2.6.	Temperaturabhängigkeit der parabolischen Oxidationsgeschwindigkeitskoeffizienten	99
4.3.	Diskussion	101
4.3.1.	Oxidationsmechanismus dichter Siliziumnitridwerkstoffe mit einer Magnesiumsilikat-Korngrenzenphase	101
4.3.2.	Logarithmischer Oxidationsmechanismus dichter Siliziumnitridwerkstoffe mit Y_2O_3 als Heißpresshilfsmittel	103
4.3.3.	Oxidationsmechanismus dichter Siliziumnitridwerkstoffe mit einer vielkomponentigen Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis	105
5.	Das Kriechverhalten	108
5.1.	Grundlagen und Literaturlauswertung	108
5.1.1.	Kriechmechanismen	108
5.1.2.	Das Kriechverhalten von Siliziumnitrid mit deutlichen Korngrenzenphasenanteilen	110

5.2.	Meßergebnisse	113
5.2.1.	Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Kriechens	113
5.2.1.1.	Si ₃ N ₄ mit einer Magnesiumsilikatkorngrenzenphase	115
5.2.1.2.	Si ₃ N ₄ mit einer Korngrenzenphase auf Y ₂ O ₃ -Basis	117
5.2.2.	Spannungsabhängigkeit des Kriechens	123
5.2.3.	Einfluß von Glühbehandlungen	128
5.3.	Diskussion	131
5.3.1.	Einfluß der Korngrenzenphasenzusammensetzung auf das Kriechverhalten	131
5.3.2.	Ein Verformungsmodell unter Berücksichtigung von Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgängen	133
6.	Mikrostrukturelle Veränderungen nach Oxidations- und Kriechversuchen	146
6.1.	Veränderungen der Mikrostruktur der verschiedenen Si ₃ N ₄ -Materialien durch Oxidationsprozesse	146
6.2.	Veränderungen der Mikrostruktur auf Grund von Kriechverformungsprozessen	153
7.	Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen	157
8.	Literaturverzeichnis	162

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Seit menscheitsgeschichtlich frühester Zeit hängt der technische Fortschritt direkt mit dem Einsatz neuartiger Werkstoffe zusammen. Hauptziel werkstoffwissenschaftlicher Grundlagenforschung ist es daher, neue Werkstoffe zu entwickeln, bzw. die Eigenschaften vorhandener Materialien so zu optimieren, daß sich ihnen neue Anwendungsgebiete erschließen. Bei der Verbreiterung der technischen Werkstoffbasis sind neben der Eigenschaftsoptimierung zwei Punkte von besonderer Bedeutung: Wirtschaftlichkeit und Verfügbarkeit /1/.

Ähnlich den fossilen, haben auch mineralische Rohstoffe eine neue, politische Dimension erhalten. Länder, in denen sich Rohstofflagerstätten befinden, nutzen diese mehr und mehr als politisches Pfand in der Auseinandersetzung mit Rohstoffverbraucherländern. Konsequenz dieser Entwicklung ist es, daß Verfügbarkeit und Preis von Rohstoffen in Zukunft immer häufiger Einflußfaktoren ausgesetzt werden, die außerhalb marktwirtschaftlicher Regulationsmechanismen liegen.

Neben dem politischen Aspekt kann in einem geschlossenen System wie der Erde bei weiterem Verbrauch auch eine rein physische Verknappung der Ressourcen nicht ausgeschlossen werden - langfristig muß sogar bei allen nicht nachwachsenden Rohstoffen mit der allmählichen Erschöpfung der wirtschaftlich nutzbaren Vorkommen gerechnet werden /2,3/.

Unter Berücksichtigung eines solchen Anforderungsprofils bezüglich der Eigenschaften, der Wirtschaftlichkeit, der Rohstoffsicherung und der Umweltbelastung bei Herstellung und Einsatz nehmen keramische Werkstoffe ganz allgemein eine besondere Rolle ein; in wichtigen Anwendungsgebieten ist auch ein günstigerer Einsatz von Keramiken als von Metallen zu erwarten. Die Forschungsanstrengungen bei der Entwicklung einer solchen Hochleistungskeramik konzentrieren sich, nach vielen Versuchen mit verschiedenen Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliziden und Cermets, jetzt zum erheblichen Teil auf die Materialien Siliziumcarbid und Siliziumnitrid. Diese nichtoxidischen Sonderkeramiken auf Siliziumbasis sind auf Grund der Rohstoffversorgungssituation, als auch auf Grund des relativ

niedrigen Energiebedarfs zur Gewinnung und Herstellung /4/ besonders interessant.

Die Keramiken inhärente Sprödigkeit, ist eine der Hauptschwierigkeiten solche Werkstoffe als Bauteile in Anlagen einzufügen. Keramische Werkstoffe sind sehr empfindlich gegenüber mechanischen und thermischen Spannungsspitzen, da sie diese mangels plastischer Verformungsmöglichkeit nicht abbauen können. Die Vermeidung von Gefügefehlern, wie z.B. Poren und Einschlüsse, eine entsprechende Oberflächenbeschaffenheit und eine keramikgerechte Konstruktion (keine hohen Zugspannungen, werkstoffgerechte Verbindungen) sollen extreme Spannungskonzentrationen, die zum Versagen des Bauteils führen können, verhindern. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei der Verbindung zwischen keramischen und metallischen Bauteilen zu /5/. Spannungen, die hier z.B. aus unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten resultieren, sind unvermeidbar, müssen aber durch geschickte konstruktive Gestaltung minimiert werden. Genau diesem Problem der keramikgerechten Konstruktion wird sich ein Anfang 1985 gegründetes Institut an der Fakultät Maschinenbau der Universität Karlsruhe stellen.

Speziell Siliziumnitrid findet in technischem Maßstab bereits Verwendung als Schneidkeramik /6,7/, Kugellager /8/, Gleitring, Wärmetauscherrohr, Walze /29/, Mahlapparat /9/ und Ölbrennerverdampferdüse /10/. Si_3N_4 wird auch als Coating für hochschmelzende Metalle verwendet /11/. Ingenieurtechnische Anwendungen von besonderer Bedeutung werden in Dieselmotoren /12,13,29/, Gasturbinen /4,14,15/, Solarenergieanlagen /16,17/, und Fusionsreaktoren /18,19/ erwartet.

Höchste Ansprüche bezüglich Materialeigenschaften und Bauteilgestaltung stellt die Gasturbine; aus diesem Grunde wird besonders in den USA und Deutschland durch staatliche Programme zur Werkstoff- und Bauteilentwicklung die Forschung zum Einsatz keramischer Materialien in Gasturbinen gefördert /20-24/. Ziel dieser Anstrengungen ist es, Wärmetauscher, Brennkammer, Turbinenscheibe, Leit- und Laufschaufeln aus keramischen Werkstoffen zu fertigen. Hierbei werden Materialtemperaturen erreicht, die um bis zu 300°C höher liegen als bei herkömmlichen Superlegierungen (Abb. 1.1.).

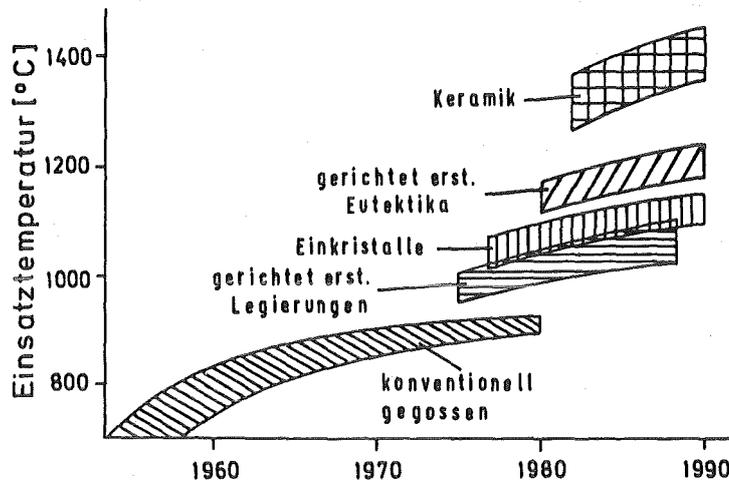


Abb. 1.1.: Entwicklung der Einsatztemperaturen verschiedener Hochtemperaturwerkstoffe (nach /27/).

Eine starke Erhöhung der Spitztemperatur des Gases im Joule-Brayton-Prozess ergibt eine wesentlich höhere spezifische Leistung und auch die Möglichkeit zur Luftvorwärmung. Eine solche Erhöhung der Gastemperatur kann auch bei filmgekühlten metallischen Schaufeln z.B. in Flugtriebwerken erfolgen; in einer wesentlich kleiner bauenden Automobilgasturbine würde aber eine Filmkühlung metallischer Schaufeln, durch verhältnismäßig größere Strömungsverluste, den Wirkungsgrad der Maschine deutlich absenken.

Eine wirtschaftliche Automobilgasturbine muß also, bedingt durch die höhere Gastemperatur, auch höhere Materialtemperaturen zulassen, welche wiederum nur mit Keramik zu erreichen sind. Durch Verwendung eines keramischen Vorwärmers läßt sich in der Automobilgasturbine auch η_{th} verbessern. In Verbindung mit einem erheblich geringeren Gewicht der Turbine gegenüber herkömmlichen Ausführungen aus Superlegierungen, führt dies zu einem stark reduzierten Brennstoffverbrauch. Materialbelastungsprofile für das höchstbeanspruchte Teil, ein Keramik-Gasturbinenlaufrad, und die daraus sich ergebenden Ansprüche an Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit wurden in /25/ dargelegt.

Zur Wirtschaftlichkeit eines solchen Systems gehört aber vor allem auch eine leichte Herstellbarkeit komplizierter Formteile. Solche fortge-

schrittenen Herstellungsmethoden von Siliziumnitrid, wie sie in Abschnitt 2.3. beschrieben werden, bedingen allerdings deutliche Mengen an Sinterhilfsmitteln; die Erreichung hoher Dichten wird durch im Material vorhandene, liquidustemperatursenkende Verunreinigungen (wie z.B. CaO) noch gefördert. Die Art, Menge und Zusammensetzung dieser Zusätze aber beeinflussen, zusammen mit den Verunreinigungen, die Eigenschaften dieser Bauteile bei den angestrebten Einsatztemperaturen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur verschiedener Siliziumnitridmaterialien und deren Eigenschaften im Hochtemperaturbereich zu untersuchen. Über einen weiten Temperaturbereich (900^0 - 1500^0) werden die Oxidations- und Kriecheigenschaften von Siliziumnitrid mit verschiedenen Korngrenzenphasen näher erläutert und der Bezug zur Mikrostruktur hergestellt.

2. DIE WERKSTOFFPALETTE SILIZIUMNITRID -

AUFBAU, HERSTELLVERFAHREN, SINTERHILFSMITTEL

Technisches Siliziumnitrid ist nicht ein Werkstoff mit der chemischen Zusammensetzung Si_3N_4 , sondern eine ganze Werkstoffpalette, die sich durch die verschiedenen Herstellverfahren entwickelt hat. In der Regel besteht technisches Siliziumnitrid aus β - oder β' - Si_3N_4 -Körnern und einer amorphen bzw. teilweise auskristallisierten Silikat- bzw. Oxinitrid-Korngrenzenphase. Eine reine Feststoffsinterung führt bei dem kovalent gebundenen Si_3N_4 nicht zu dichten Festkörpern, da die Selbstdiffusionskoeffizienten sehr klein sind /30/. Daher fügt man dem Si_3N_4 -Pulver Sinteradditive hinzu, welche bei Sintertemperatur mit Si_3N_4 und der auf den Pulverpartikeln immer vorhandenen SiO_2 -Schicht eine Schmelzphase bilden. Durch Teilchenumlagerung, Lösung und Wiederausscheidung von Si_3N_4 und durch Diffusionsvorgänge in der Schmelze wird eine Verdichtung des Pulverpresslings erzielt. Der Diffusionskoeffizient des Stickstoffs in einer solchen Schmelzphase ist dann ungefähr 2 bis 3 Größenordnungen größer als im Si_3N_4 . Die nach der Erstarrung zurückbleibende Korngrenzenphase aber bewirkt eine Verschlechterung der thermischen und mechanischen Eigenschaften bei den erstrebten Einsatztemperaturen.

Da dieser mikrostrukturelle Aufbau vor allem für die Hochtemperatureigenschaften hauptverantwortlich ist, soll auf die einzelnen Gefügebestandteile näher eingegangen und die sich daraus ergebenden Herstellungsmöglichkeiten vorgestellt werden.

2.1. Kristallstruktur des Siliziumnitrids

Siliziumnitrid ist in zwei hexagonalen Modifikationen bekannt; sie werden mit α - und β - Si_3N_4 bezeichnet /31,32/. Ähnlich den SiO_4 -Tetraedern in den diversen SiO_2 -Modifikationen, besteht Siliziumnitrid aus einer schwach verzerrten, tetraedrischen SiN_4 -Grundeinheit. Die SiN_4 -Tetraeder sind

durch ein in der Mitte liegendes Si-Atom und durch 4 auf den Tetraeder-
ecken liegende N-Atome gekennzeichnet. Die Elektronenkonfiguration der
Atomhülle hat beim Silizium die Gestalt: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, beim Stick-
stoff: $1s^2 2s^2 2p^3$. In der Bindung Si-N weist Silizium sp^3 -Hybridorbitale
auf (sie sind in die Ecken des SiN_4 -Tetraeders gerichtet), Stickstoff
dagegen bildet sp^2 -Hybridorbitale (drei Orbitale in einer Ebene)
(vgl. Abb. 2.1.).

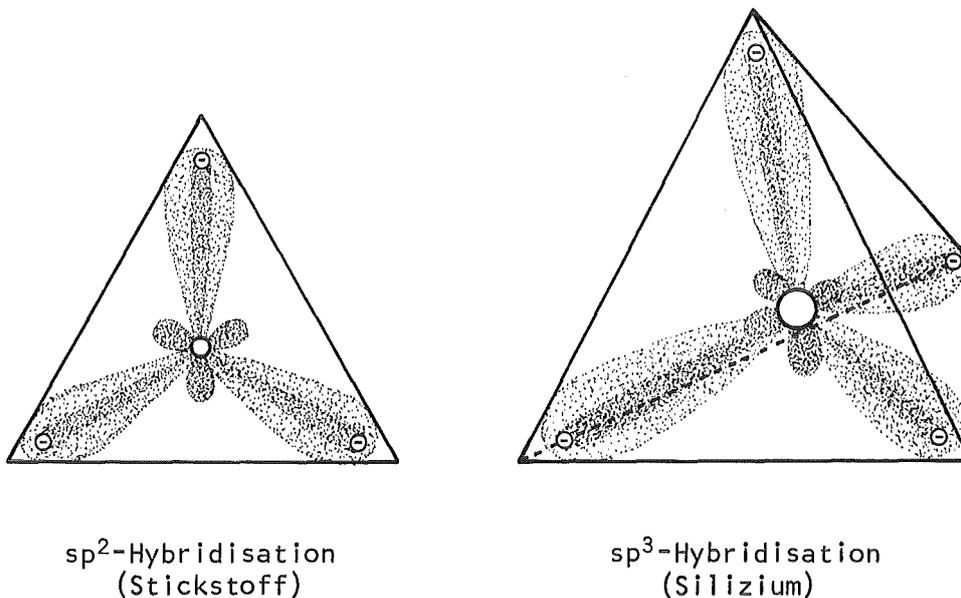


Abb. 2.1.: Hybridorbitale der bei der Si-N Bindung beteiligten Atome
Silizium und Stickstoff.

Jeweils ein sp^2 -Hybridorbital des Stickstoffs überlappt sich mit einem
 sp^3 -Hybridorbital des Siliziums (σ -Bindung) und ergibt so den kovalenten
Bindungscharakter des Si_3N_4 . Da noch weitere zwei sp^2 -Hybridorbitale des
Stickstoffs frei sind, lagern sich an ihnen weitere SiN_4 -Tetraeder an.
So kommt es zu den Koordinationszahlen von je 3 Siliziumatomen als
nächste Nachbarn des Stickstoffs und je 4 Stickstoffatomen als nächste
Nachbarn des Siliziums /33/. Ob das nach der sp^2 -Hybridisation zusätz-
lich vorhandene vollbesetzte p -Orbital, das senkrecht auf die sp^2 -
Orbitale steht, durch π -Bindungsanteile ebenfalls an der Silizium-Stick-
stoffbindung beteiligt ist, ist nicht gesichert. Diese zusätzlichen π -
Bindungen würden im Vergleich zur reinen σ -Bindung zu einer um ein Drittel

verstärkten Bindung Si-N führen /34,35/. Da Silizium (EN = 1,8) und Stickstoff (EN = 3,0) eine Elektronegativitätsdifferenz von 1,2 haben, muß mit einer unsymmetrischen Ladungsverteilung zwischen Si und N gerechnet werden. Dies führt zu einem teilweisen Ionenbindungscharakter, der bei einer Elektronegativitätsdifferenz von 1,2 in einer Einfachbindung etwa 30% beträgt /36/. Aus diesen SiN_4 -Tetraedergrundeinheiten wird bei beiden Modifikationen (α, β) ein hexagonales Kristallgitter aufgebaut. Das Verhältnis der Gitterparameter c/a der α -Phase ist etwa doppelt so groß, wie das der β -Phase. Die Elementarzelle der α -Phase hat die Zusammensetzung $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, während die β -Elementarzelle die Zusammensetzung Si_6N_8 hat /33/. Die beiden Modifikationen des Si_3N_4 unterscheiden sich nur durch eine unterschiedliche Stapelfolge der Basisebenen der Tetraeder in Richtung der c -Achse im hexagonalen Gitter. Gegenüber der ABAB Stapelfolge der β -Phase, besteht die α -Phase jeweils aus einer β -Anordnung und deren Spiegelbild, sodaß hier eine Stapelfolge ABCDABCD zustande kommt /33/. Beide Modifikationen werden unter vielfältigen Bedingungen nebeneinander gebildet. Während die Struktur der β -Phase abgesichert zu sein scheint, bestehen jedoch Unsicherheiten über Existenzbereich und Struktur der α -Phase. Die Si_6N_8 -Elementarzelle der β -Phase hat eine ähnliche Struktur wie Phenakit (Be_2SiO_4). Be-Atome sind durch Si, O-Atome durch N ersetzt (Abb. 2.2.).

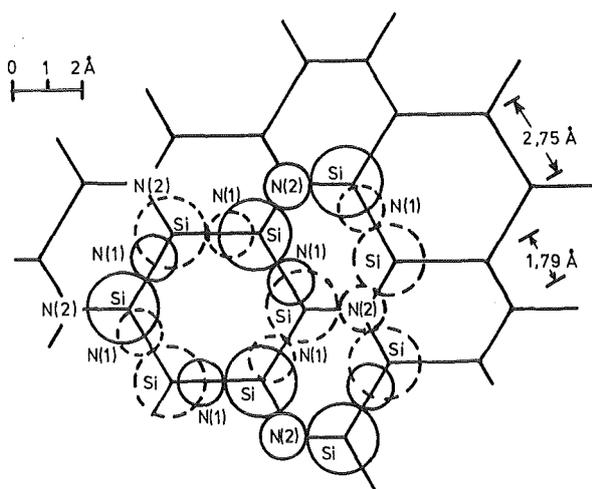


Abb. 2.2.: nach /34/, Atomanordnung im β - Si_3N_4 .

(Die z -Richtung ist senkrecht zur Papierebene. Durchgehende Linien liegen in der Papierebene; gestrichelte 0,5 z oberhalb oder unterhalb der Papierebene.)

Durch die hexagonale Anordnung eröffnet sich in c-Richtung ein Leerraum mit einem Durchmesser von etwa 0,3 nm. In diesem Leerraum, der sich durch das ganze β -Gitter erstreckt, können auch große Atome diffundieren. Gitterparameter und Dichte der β -Modifikation können wie folgt angegeben werden:

$$a=0,7603\dots 0,7608 \text{ nm}, c=0,290\dots 0,2912 \text{ nm}, \rho=3,19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ /38/}.$$

Nachdem die α -Phase zunächst für die Niedertemperaturmodifikation, während β - für die Hochtemperaturmodifikation, dann α für eine Phase großen Sauerstoffpotentials oder gar eine Oxinitridphase gehalten wurde /39,40/, werden inzwischen α - und β - Si_3N_4 als polymorphe Siliziumnitridphasen angesehen /35,41,42,43/. Der hexagonale Leerraum wie in der β -Phase tritt hier zwar auch auf, wird aber durch engere Kanäle ($d = 0,14 \text{ nm}$) unterbrochen. Große Fremdatome sollten im α - Si_3N_4 nicht so leicht diffundieren, wie in der β -Modifikation. Angaben zum Aufbau des α -Gitters werden in /38/ wie folgt gemacht:

$$a=0,7748\dots 0,7765 \text{ nm}, c=0,5614\dots 0,5691 \text{ nm}, \rho=3,17\dots 3,19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

Die α -Phase ist die Phase mit dem größeren Energiegehalt. Das geringfügig größere Molvolumen des α - Si_3N_4 soll kinetisch die Entstehung dieser Phase begünstigen /41/. Die Umwandlung von α - Si_3N_4 in die thermodynamisch günstigere β -Modifikation geschieht in Gegenwart eines Mineralisators bei Temperaturen oberhalb 1400°C . Da die Energieänderung beim Übergang von der α - in die β -Phase relativ gering ist, geht diese Umwandlung verhältnismäßig langsam vor sich /44/. Die Umwandlung von β - Si_3N_4 in α - Si_3N_4 wurde in /45/ beschrieben.

Da aber in den in dieser Arbeit behandelten, dichten Siliziumnitridmaterialien nur sehr geringe bzw. gar keine α - Si_3N_4 Anteile vorhanden sind, soll hier auf eine nähere Erläuterung der α -Struktur verzichtet werden.

2.2. Sinterprozesse in kovalent gebundenen Festkörpern

Wie in Abschnitt 2.1. beschrieben hat die Siliziumnitridbindung hauptsächlich kovalenten Charakter; die Selbstdiffusionskoeffizienten, vor allem des Stickstoffs sind sehr niedrig. Wie können solche Materialien überhaupt gesintert und verdichtet werden, welche Möglichkeiten ergeben sich speziell beim Si_3N_4 , das Sinterverhalten zu verbessern und welche technisch nutzbaren Herstellverfahren ergeben sich hieraus ?

2.2.1. Der Sintervorgang - Ursache und Mechanismen des Materietransports

Sintern ist ein aktivierter Massetransport in einem überwiegend festen Körper, wobei Materialverbindungen verstärkt und/oder die Porengeometrie verändert wird. Die freie Enthalpie des Systems wird erniedrigt /46/. Ein Pulverpressling hat einen Überschuss an freier Enthalpie in Form von Oberflächenenergie und Gitterenergie. Der Überschuss an Oberflächenenergie resultiert aus der stark vergrößerten spezifischen Oberfläche eines Pulverkörpers. Die Oberflächenenergie setzt sich zusammen aus der Energie der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche. Der Überschuss an Gitterenergie in einem Pulverkörper resultiert daraus, daß die Zahl von null-dimensionalen Gitterfehlern durch Gitterverzerrungen erheblich über der thermischen Gleichgewichtskonzentration liegt. Die Natur hat das Bestreben diese freie Enthalpie vorwiegend durch thermisch aktivierten Massetransport zu verringern. Dies erfolgt durch Absenken der Oberflächenenergie (Verkleinerung der freien Oberfläche durch Kornhalswachstum und Sphäroidisierung), durch eine Verringerung der Gitterenergie (Umorientierung und Neubildung des Gitters) und bei Anwesenheit einer flüssigen Phase durch Abbau der Kapillarkräfte beim Schließen der Porenkanäle /47/.

Dieser Materietransport kann nach folgenden Mechanismen ablaufen:

a. Bewegung ganzer Gitterbezirke über größere Strecken:

- Korngrenzgleiten
- plastisches Fließen
- (viskoses Fließen)

b. Bewegung einzelner Atome über größere Strecken:

- Gitterdiffusion über Fehlstellen
- Gitterdiffusion über Zwischengitterplätze
- Korngrenzendiffusion
- Oberflächendiffusion
- Verdampfung und Wiederankondensation

Mit Ausnahme der Oberflächendiffusion und der Verdampfung und Wiederankondensation führen alle aufgeführten Mechanismen zu einer Annäherung der Teilchenmittelpunkte und damit zu einer Schwindung der Probenmaße.

Da keramische Systeme nur selten als reine Einstoffsysteme gesintert werden, sondern fast immer durch Zusätze und Verunreinigungen ein Flüssigphasensintern erreicht wird, treten einzelne Mechanismen besonders in den Vordergrund. Eine gute Benetzbarkeit des Feststoffes durch die flüssige Phase ist notwendig, um eine bessere Verdichtung zu erreichen. Der Randwinkel θ muß gegen Null gehen um eine gute Benetzbarkeit zu gewährleisten so, daß die Feststoffteilchen vollkommen von der Schmelzphase umgeben sind. Die Kapillarkräfte lagern dann die Teilchen so um, daß minimale Porenoberflächen und maximale Packungsdichten erreicht werden (Rearrangement). Die Teilchen gleiten in einem viskosen Fließprozeß aneinander vorbei; die Kinetik dieses Vorganges kann beschrieben werden durch die Abhängigkeit /48/:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \sim t^{1+\gamma}$$

Hierbei ist der Exponent $1+\gamma$ etwas größer als 1, da der Kapillardruck p_0 , also die treibende Kraft, mit abnehmendem Poren- bzw. Kapillardurchmesser zunimmt. Bei Sekundärphasenmengen $< 35\text{Vol.}\%$ müssen für eine vollständige Verdichtung neben der Umlagerung noch weitere Mechanismen ablaufen /48/.

Ist der Feststoff in der Flüssigkeit löslich, wie z.B. auch im System Si_3N_4 -Silikat- und/oder Oxinitridphase, so kann eine weitere Verdichtung durch Lösung, Diffusion in der Schmelzphase und Wiederausscheidung erzielt werden.

Durch welche Mechanismen kommt es nun zu einem Lösungs-Wiederausscheidungsvorgang in einem realen Gefüge mit flüssiger Phase ?

Zum einen ist das Benetzungsverhalten der Schmelzphase, also die Einstellung des durch die Grenzflächenenergien γ_{ss} und γ_{sl} bestimmten Dihedralwinkels ϕ von Bedeutung.

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}$$

Da γ_{ss} in der Regel viel größer ist als γ_{sl} , ergeben sich so Dihedralwinkel ϕ zwischen 0° und 90° . Bei 0° wären kugelförmige Körner ohne gegenseitige Berührung in der Schmelzphase vorhanden, bei größeren Dihedralwinkeln nimmt die Anzahl der Kontakte zwischen 2 festen Körnern und die Tendenz zur Bildung kugelförmiger Schmelzphaseneinschlüsse zu.

Die Einstellung der Dihedralwinkel führt zu einer Krümmung der Grenzflächen. Bei unterschiedlicher Korngröße, also unterschiedlicher Krümmung werden kleine, stark gekrümmte Teilchen gelöst, während große Teilchen weiter anwachsen.

Zum zweiten, und hier viel wichtiger, bewirkt die durch den Kapillardruck erzeugte Spannung an den Kontaktstellen zwischen zwei Teilchen eine erhöhte Löslichkeit.

Zum dritten können die inneren Spannungen in einem Pulverkörper durch von außen aufgegebenen Druck verstärkt werden, was dann natürlich dieselbe erhöhte Löslichkeit an Partikelkontaktstellen zur Folge hat; dieser Vorgang spielt z.B. beim Heißpressen eine große Rolle.

Das gelöste Material diffundiert an weniger belastete Stellen im Gefüge, wodurch eine Annäherung der Teilchenmittelpunkte, also eine Schwindung erreicht wird. Die Verdichtungsgeschwindigkeit über Lösungs- Diffusions- und Wiederausscheidungsvorgänge ist geringer als beim Umlagerungs- (Rearrangement) prozeß. Ist die Diffusion in der Schmelzphase geschwindigkeitsbestimmend, so läßt sich das Verdichtungsverhalten beschreiben durch /48/:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = C_D \cdot r^{\frac{1}{3}} \cdot t^{-\frac{4}{3}}$$

Ist dagegen die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend durch /48/:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = C_K''^{\frac{1}{3}} \cdot r^{-1} \cdot t^{\frac{1}{2}}$$

In der Konstanten C_D' ist der Diffusionskoeffizient des gelösten Feststoffes in der Schmelze bestimmend, in C_K'' dagegen die Lösungsgeschwindigkeit. In beiden Konstanten sind neben der Temperatur und der Grenzflächenspannung, noch kinetische und sterische Größen enthalten.

Haben sich im Sinterendstadium durch die obengenannten Mechanismen geschlossene, gasgefüllte Poren gebildet, so kommen die Sintervorgänge fast zum Stillstand, wenn dieses Gas nicht leicht abdiffundieren kann; der in den Poren steigende Gasdruck wirkt dann nämlich den Grenzflächenkräften entgegen.

2.2.2. Möglichkeiten zur Verbesserung des Sinterverhaltens von Si_3N_4

Nachdem nun die allgemein möglichen Sintermechanismen vorgestellt worden sind, ergibt sich nun die Frage, welche Maßnahmen zur Verbesserung des Sinterverhaltens speziell von Siliziumnitrid ergriffen werden können.

Um dies zu beantworten, müssen zunächst die Ursachen der schlechten Sinterfähigkeit genauer umrissen werden:

- Die Anwendung hoher Temperaturen ist beim Si_3N_4 problematisch, da bei $\sim 1900^\circ C$ und einem Stickstoffpartialdruck von 1 bar die Dissoziation nach folgender Gleichung einsetzt:



Um die Zersetzung beim Sintern zu verhindern, muß die Verflüchtigung dieser Gase bzw. entsprechender Gase der Sinterhilfsmittel und des SiO_2 verhindert werden.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Zersetzung zeigt Abb. 2.3..

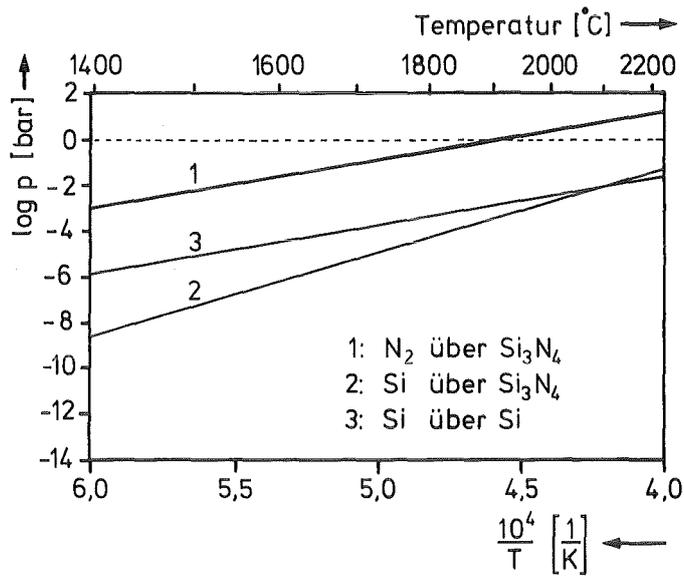


Abb. 2.3.: Gleichgewichtspartialdrücke über Si_3N_4 und Si.

- Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind wegen der festen, kovalenten Bindung des Si_3N_4 bei den anwendbaren Temperaturen zu gering (Abb. 2.4.).

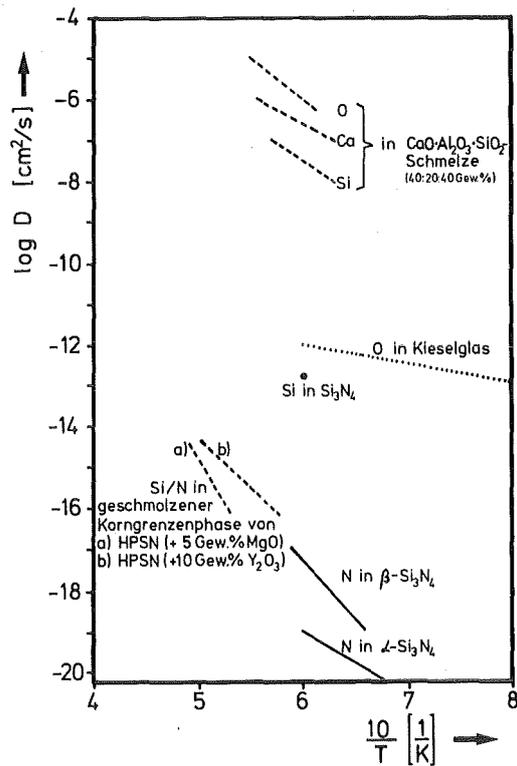


Abb. 2.4.: Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Materialien (nach /30/).

- Durch bei diesen Temperaturen ablaufende Kornvergrößerungsvorgänge (hervorgerufen durch Oberflächendiffusion oder Verdampfungs-Wiederankondensationsprozesse) wird die Oberflächenenergie vermindert.
- Thermodynamisch stabilere Oxidschichten auf den Pulverpartikeln haben kleinere Oberflächenenergien und wirken als Diffusionsbarrieren für den Stickstoff. Die Verringerung der Oberflächenenergien stellt aber eine Abnahme der wirksamen Sinterkräfte dar.

Es ergeben sich so folgende Möglichkeiten zur Verbesserung des Sinterverhaltens /49/:

- Durch eine Erhöhung des Stickstoff-Partialdruckes kann die Zersetzungsgeschwindigkeit des Si_3N_4 gesenkt, oder durch die dann möglichen, höheren Temperaturen die Diffusion verstärkt werden.
- Mit steigender Gründichte von Formteilen steigt die Sinterfähigkeit durch eine Verkürzung der Diffusionswege und einen intensiveren Kontakt der Partikeloberflächen an. Die Gründichte wird stark durch die Formtechnik, die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelform und die Anwendung von Druck (Partikelzerkleinerung und/oder Partikelneuanordnung) beeinflusst.
- Die Anwendung von feinkörnigerem Ausgangspulver erhöht die verfügbare Oberflächenenergie als Triebkraft des Sintervorganges, verkürzt die Diffusionswege und erhöht den Volumen- oder Korngrenzenmaterialtransport. Für das Sintern werden Siliziumnitridpulver, die über eine Gasphasenreaktion aus SiCl_4 , SiF_4 oder SiH_4 und NH_3 oder N_2/H_2 hergestellt wurden, bevorzugt. Diese haben sehr geringe Partikelgröße ($0,5 \mu\text{m}$) und hohe spezifische Oberflächen ($10-20 \text{ m}^2/\text{g}$). Pulver dagegen, die durch Nitridierung von Silizium hergestellt wurden, haben eine größere Partikelgröße ($1-2 \mu\text{m}$), geringere spezifische Oberfläche ($1-2 \text{ m}^2/\text{g}$) und Reinheit.
- Durch ein Absenken des Verhältnisses von Korngrenzenenergie zu Oberflächenenergie wird die Verdichtbarkeit von z.B. $\beta\text{-SiC}$ verstärkt /50/. Bor und Kohlenstoffzusätze zu ultrafeinem $\beta\text{-SiC}$ Pulver sollen dieses Verhältnis reduzieren. Kohlenstoff bewirkt außerdem eine Entfernung der SiO_2 -Schichten von den Partikeln. Siliziumnitrid auf ähnliche Weise zu Sintern führt wegen der $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung zu Schwierigkeiten; sie bewirkt

einen Wechsel in der Morphologie der Körner und kann außerdem von Veränderungen der Zusammensetzung und der Bildung sekundärer Phasen begleitet sein.

- Die Bildung von Gitterdefekten kann ebenfalls eine Erhöhung der Sinterfähigkeit bewirken. Im Siliziumnitrid führt die Substitution von Metallkationen (Al^{3+} anstelle von Si^{4+}) und Anionen (O^{2-} anstelle von N^{3-}) zur Bildung von Leerstellen in der Siliziumnitridstruktur; auf diese Weise werden die Diffusionskoeffizienten erhöht und der Massentransport beschleunigt /51,52/.
- Da Siliziumnitrid im reinen Zustand nicht sinterbar ist, werden Zusätze, die eine Flüssigphasenbildung bewirken, zur Förderung der Sinterfähigkeit zugegeben; dies ist beim Si_3N_4 der wirksamste Beitrag zur Sinterförderung. Verschiedene Oxidzusätze (MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , TiO_2) bilden im Siliziumnitrid amorphe oder kristalline Korngrenzenphasen; diese sind Silikate und/oder Oxynitride. Die Hochtemperatureigenschaften dieser Materialien konnte durch die Anwendung von Zusätzen, die refraktäre Phasen bilden, erhöht werden. Um die Korngrenzenphasen und die Bildung flüssiger Silikate zu verringern, wurden auch Nichtoxidische Zusätze wie Mg_3N_2 , Be_3N_2 und Mg_2Si untersucht /53/.

Meistens wird eine Kombination mehrerer Möglichkeiten angewandt, um der thermischen Zersetzung bei hohen Temperaturen entgegen zu wirken und gleichzeitig die Diffusionsprozesse zu fördern, die die Verdichtung erhöhen. Die Verwendung von Ausgangspulvern mit hoher spezifischer Oberfläche, von Sinterhilfsmitteln, die flüssige Phasen bilden, und die Anwendung von hohem Stickstoffüberdruck sind die wirksamsten Möglichkeiten um die Sinterfähigkeit zu erhöhen. Die Hochtemperatureigenschaften eines, wie auch immer verdichteten, Si_3N_4 -Formteils hängen aber vor allem von der Art, Menge und Zusammensetzung der verwendeten Sinterhilfsmittel ab.

2.2.3. Einfluß der Sinterhilfsmittel und Verunreinigungen

Da die verschiedenen Sinterhilfsmittel, die bei der Verdichtung von Si_3N_4 verwendet werden, den größten Einfluß sowohl auf die Verdichtung, wie auch auf die späteren thermischen und mechanischen Hochtemperatureigenschaften haben, sollen die gängigen Zusätze genauer besprochen werden. In den meisten Untersuchungen wurden Oxidzusätze (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3) verwendet, um die Sinterfähigkeit des Siliziumnitrids zu erhöhen. Es wurden auch Versuche mit einzelnen nichtoxidischen Zusätzen wie Mg_3N_2 oder MgSi_2 usw. unternommen. In Einzelversuchen wurden auch exotische Oxide, Nitride und Silizide von etwa 20 verschiedenen metallischen Elementen, vor allem der ersten bis dritten Hauptgruppe des Periodensystems (Li, Be, Mg, Al) der Übergangselemente (Sc, Ti, Fe, Y, Zr) und der Lanthanide (La, Ce, Sm, Gd, Yb) verwendet /54/. Die Wirksamkeit eines Sinterhilfsmittels hängt, neben Anwesenheit und Lage des Eutektikums im entsprechenden System, von dem Viskositätsverlauf der flüssigen Phase und deren Benetzungs- bzw. Lösungsverhalten von Siliziumnitrid ab. Diese Faktoren sind aber leider für viele potentielle Additive nicht genau bekannt. Prinzipiell läuft aber die Verdichtung mit den verschiedenen Zusätzen immer gleich ab; die Sinterhilfsmittel und die Verunreinigungen reagieren mit dem auf dem Si_3N_4 vorhandenen SiO_2 zu einer Schmelzphase (Flüssigphasensinterung) und bleiben nach dem Abkühlen als kristalline und/oder amorphe Silikat- und/oder Oxinitridphase zurück. Diese Korngrenzphase bestimmt dominierend die späteren Hochtemperatureigenschaften.

2.2.3.1. Das Sinterhilfsmittel MgO

Magnesiumoxid war der erste, weit verbreitete Zusatz beim Heißpressen von Siliziumnitrid. Mit Ausnahme von Sintervorgängen in Hochdruck- N_2 -Atmosphären, ist dieser Zusatz für das drucklose Sintern aber nicht so effektiv /56/.

Bei der Verdichtung von Siliziumnitrid mit MgO -Zusatz wurden keine Veränderungen der Gitterparameter von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ beobachtet, was vermuten läßt,

daß die β - Si_3N_4 -Struktur kein Magnesium bzw. Sauerstoff aufnimmt. Bei der Heißpress- oder Sintertemperatur bildet aber das MgO mit dem an der Oberfläche der Si_3N_4 -Partikel vorhandenen SiO_2 und den Verunreinigungen (z.B. CaO) eine flüssige Phase; auch das Si_3N_4 selbst, wirkt aktiv an dieser Schmelzphasenbildung mit, da das tiefste $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Eutektikum ($\sim 1515^\circ\text{C}$) tiefer liegt, als das MgO-SiO_2 -Eutektikum (Abb. 2.5.).

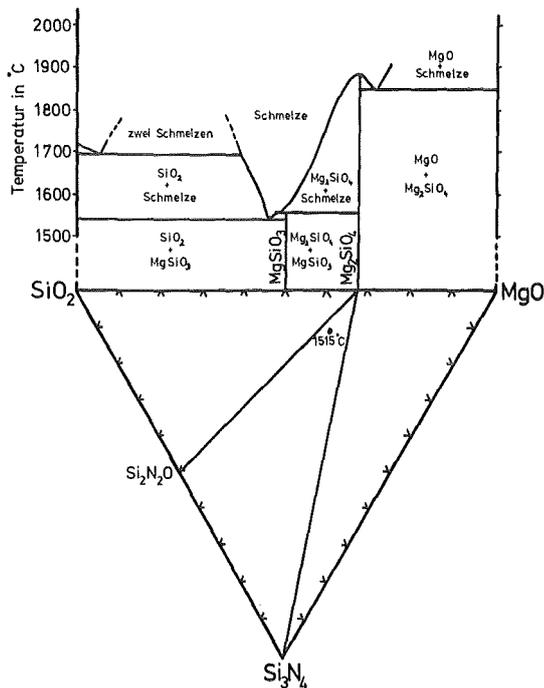


Abb. 2.5.:
Phasenbeziehungen im
System $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$

Versuche, durch Zugabe von CaO zur ternären, eutektikalen Zusammensetzung den Verunreinigungseinfluß zu simulieren, haben gezeigt, daß dann die eutektische Temperatur auf $< 1325^\circ\text{C}$ sinken kann /55/. Andere Verunreinigungen, die gewöhnlich im Si_3N_4 -Pulver vorhanden sind, speziell des Aluminiums und des Eisens, könnten ebenfalls ein Absenken der eutektischen Temperatur im realen Sinterkörper bewirken.

Wird nach der Sinterung abgekühlt, verschwindet der letzte Anteil flüssiger Phase bei der eutektischen Temperatur. Erfolgt die Erstarrung der Schmelze in den kristallinen Zustand bzw. gelingt es die Korngrenzenphase vollständig auszukristallisieren, so tritt beim erneuten Aufheizen bis zur eutektischen Temperatur keine Schmelze, aber auch kein starkes Erweichen

des Materials auf. Oberhalb der eutektischen Temperatur wird aber ein rapider Eigenschaftenverfall eintreten. Erfolgt die Erstarrung der Schmelze dagegen amorph, weist die Korngrenzenphase deutlich (100-300°C /55/) unterhalb der eutektischen Temperatur eine Erweichung auf, durch die die mechanischen Eigenschaften stark beeinträchtigt werden.

Bei MgO als Sinterhilfsmittel bleibt nach der Sinterung die gebildete Schmelzphase als Oxinitridglas an den Korngrenzen zurück /57,58,59/. Schon kleine Konzentrationen an Stickstoff (< 1 at%) in oxidischen Gläsern erhöhen deren Erweichungstemperatur, Viskosität und deren Widerstand gegen Entglasung /60,61,62,63/; Verunreinigungen, wie alkalische und erdalkalische Oxide, senken die Glasviskosität in solchen Systemen gravierend /64/. Der Erweichungsbeginn des Si₃N₄ mit MgO-Zusatz wird vom MgO-SiO₂-Verhältnis und von der Art und Menge der Verunreinigungen, die in der Glasphase konzentriert sind, bestimmt /65/.

2.2.3.2. Das Sinterhilfsmittel Y₂O₃

Yttriumoxid wurde erst nach dem Magnesiumoxid als Sinterhilfsmittel des Siliziumnitrids entdeckt; die mit Y₂O₃ verdichteten Si₃N₄-Materialien weisen deutlich bessere Hochtemperatureigenschaften, als mit MgO verdichtetes Si₃N₄ auf. Nur mit Y₂O₃ versetztes Si₃N₄ läßt sich zwar durch Heißpressen verdichten, sintert jedoch kaum drucklos zu hohen Dichten /66-69/. Die Dimensionen der Einheitszelle von β -Si₃N₄ bleiben konstant, woraus geschlossen werden kann, daß sich auch kein Y₂O₃ in der β -Struktur löst /70/. In Abb. 2.6. sind nach Angaben mehrerer Autoren /68,71-73/ die Phasenbeziehungen des Systems Y₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ zusammengefaßt. Abb. 2.6. zeigt, daß auch hier das tiefere Eutektikum im ternären System Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃ bei $\sim 1520^{\circ}\text{C} + 15^{\circ}\text{C}$ /74/ liegt; im binären System Y₂O₃-SiO₂ liegt das tiefste Eutektikum bei $\sim 1660^{\circ}\text{C}$ /73/. In einer neueren Literaturstelle /75/ wird das tiefste binäre Eutektikum des Systems Y₂O₃-SiO₂ gar mit 1440°C angegeben. Diese Schmelzphasen sind jedoch wesentlich viskoser und weniger reaktiv, als die entsprechenden Mg-Si-O-N Schmelzphasen /75/.

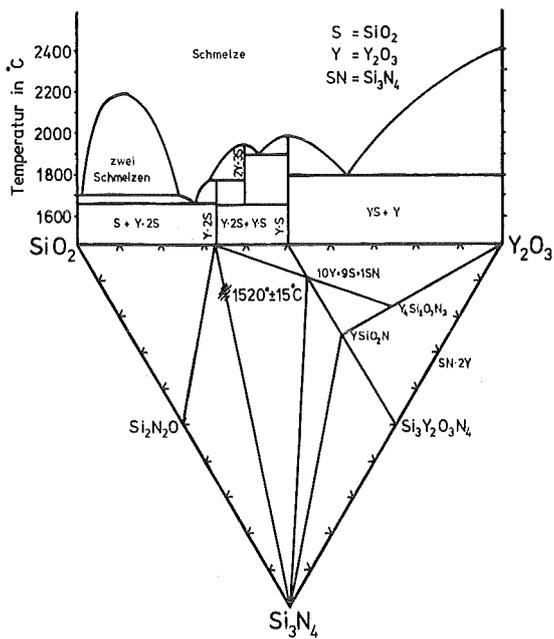


Abb. 2.6.:
Phasenbeziehungen im System
 Y_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4 in Mol%.

Um eine bestimmte Materialmenge zu transportieren wird daher eine längere Sinterzeit und/oder ein größerer Schmelzphasenanteil d.h. Additivzusatz notwendig. Y_2O_3 scheint dennoch ein ideales Sinterhilfsmittel für Siliziumnitrid zu sein, da es zunächst bei niedrigen Temperaturen flüssige Phasen bildet, welche eine rasche Verdichtung erlauben. Bei höherer Temperatur, wenn die Verdichtung beendet ist, reagieren diese Phasen mit weiterem Siliziumnitrid zu hoch refraktären Bindefasen. Die verbesserten Eigenschaften gegenüber z.B. MgO-Zusätzen im Si_3N_4 kommen von einer weitergehenden Reaktion der Flüssigkeit mit dem Siliziumnitrid zu einer Silizium-Oxinitrid Phase an den Korngrenzen /76/. Bei Zusatz von Yttriumoxid läuft die Verdichtung von α -Siliziumnitrid wie folgt ab /70/:

Schon zwischen 1000^0 und 1400^0C reagiert Y_2O_3 mit α - Si_3N_4 und SiO_2 zur H- bzw. zur J-Phase. Die H-Phase wurde als Stickstoff-Apatit $Y_5(SiO_4)_3N$ identifiziert, wohingegen die J-Phase nicht vollständig charakterisiert wurde; man vermutet jedoch, daß ihre Zusammensetzung nahe dem $3Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ liegt. Beide Phasen sind reich an Y_2O_3 und die Mengen, die gebildet werden, sind abhängig von der Konzentration und Verteilung des Yttriumoxids.

Zwischen 1400^0 und 1500^0C reagiert die J-Phase mit Si_3N_4 zu einem Yttrium-Silizium-Oxinitrid ($Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$). Zur selben Zeit wird α - Si_3N_4 in die β -Modifikation umgeformt. Zwischen 1600^0 und 1700^0C reagiert die restliche,

geschmolzene H- und J- Phase mit weiterem Si_3N_4 zu $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$. Bei mehr als 15 Gewichtsprozent Y_2O_3 -Zusatz besteht das bei 1700°C heißgepresste Produkt nur aus $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$. Mit nicht mehr als 5% Zusatz wird kein $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ beobachtet, aber dafür beträchtliche Mengen Glasphase, höchst wahrscheinlich stickstoffhaltige Yttriumsilicate, die alkalische Verunreinigungen beinhalten können. Sowie der Y_2O_3 -Gehalt von 5 auf 15% anwächst, sinkt der Glasphasenanteil und der Anteil an $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ steigt; Heißbiegefestigkeit und Kriechwiderstand steigen entsprechend. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ (Melilith) hat dieselbe tetragonale Struktur, wie Akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ und Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAlO}_7)$. In dem Yttrium-Oxynitrid sind Platten aus $\text{Si}(\text{O}_{0,4}\text{N}_{0,6})_4$ Tetraedern aufeinandergestapelt und werden durch Yttrium-Ionen dazwischen zusammengehalten. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ bildet eine durchgehende Reihe fester Lösungen mit Akermanit und Gehlenit, mit einem Schmelzpunkt der 50:50 Zusammensetzung von über 1600°C . Auf diese Weise können beträchtliche Mengen an Calcium, Aluminium, Magnesium und wahrscheinlich auch andere Verunreinigungen, die im Si_3N_4 vorhanden sind, in der $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ Struktur eingebaut werden. Diese Elemente würden sonst niedrig schmelzende Gläser bilden, was zu einem Verlust an Hochtemperaturfestigkeit und Kriechwiderstand führen würde /57,70/. Nicht vollständig mit Si_3N_4 reagierte Flüssigkeit erstarrt als Glas, welches aber durch geeignete thermische Behandlung auskristallisiert werden kann /77/. Diese Entglasung führt zu einer Verbesserung der Eigenschaften.

Es können je nach Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers aber auch andere kristalline, feuerfeste Phasen entstehen, wie z.B. die Apatitphase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, deren Struktur noch nicht völlig geklärt ist /57/. Solche Phasen können ebenfalls wegen ihrer Isostruktur zu Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ und Mineral Spencite $\text{Y}_4\text{Ca}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ /76/ Verunreinigungen (z.B. Ca, Mg) in Form fester Lösungen aufnehmen, die sonst nicht kriechfestes Glas bilden würden.

2.2.3.3. Aluminiumoxid - Zusätze (β' -SiAlON)

Das Kristallgitter von β - Si_3N_4 kann aber auch in großen Mengen andere Atome, metallische und nichtmetallische, einpassen /78/. Zum Beispiel kann Al_2O_3 als Hilfsmittel zur Verdichtung benutzt werden. Es wurde gezeigt /79-83/, daß Al- und O-Atome in das β - Si_3N_4 Gitter anstelle der entsprechenden Si- und N-Atome eingebaut werden können. Diese Tatsache hat, abgesehen von der Verwendung von Al_2O_3 als Sinterhilfsmittel im Si_3N_4 , zu einer eigenständigen Werkstoffgruppe, den Si-Al-O-Nen, geführt /57/. Der wechselseitig quasi-ternäre Bereich Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 des Systems Si-Al-O-N wurde ähnlich einem wechselseitigen Salzsystem dargestellt (Abb. 2.7. /78,57/).

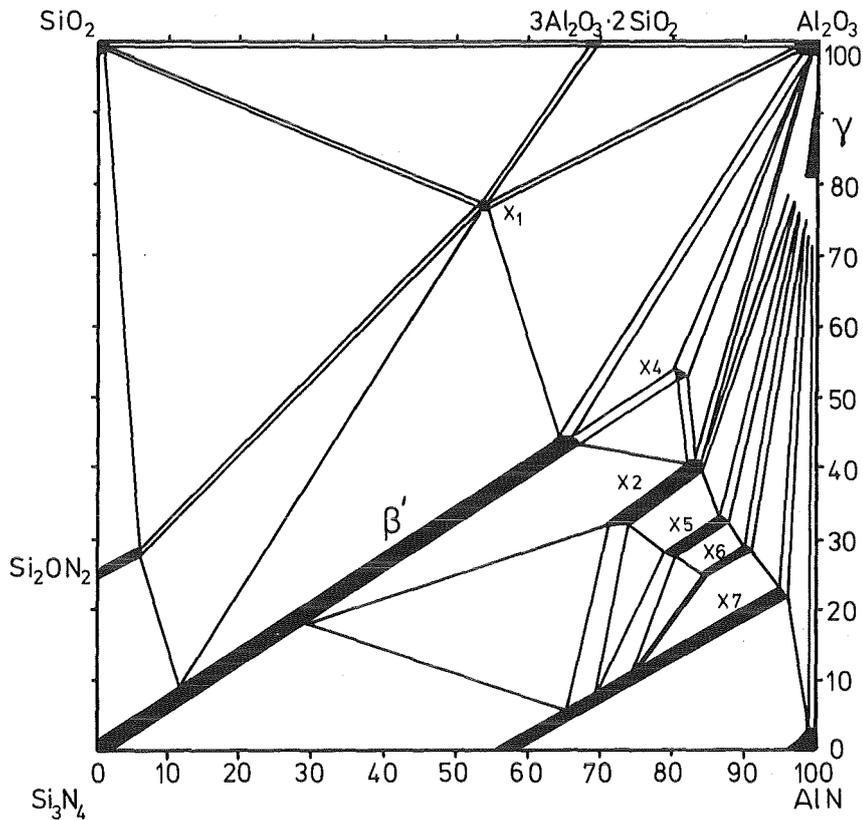


Abb. 2.7.: Abbildung des Systems Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 (nach /79/).

Es konnten keine einphasigen festen Lösungen der β - Si_3N_4 Struktur entlang der Linie Si_3N_4 - Al_2O_3 festgestellt werden, jedoch wurde nachgewiesen, daß die Mischkristallbildung ausgehend von β - Si_3N_4 durch paarweisen Ersatz

von Si^{4+} gegen Al^{3+} und N^{3-} gegen O^{2-} erfolgt und in einem sehr begrenzten Bereich entlang der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ Verbindungslinie verläuft. Es handelt sich hierbei dann um eine einphasige, heißgepresste SiAlON-Keramik /84/. Diese festen Lösungen ($\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$) haben dann ein konstantes Metall- zu Nichtmetallverhältnis von 3:4 und benötigen somit keine Gitterfehler für ihre Existenz /85/. Für den β' -Bereich wurde die empirische Formel $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ mit $x = 0$ bis 4,2 angegeben /78/.

Die Verdichtung solcher Zusammensetzungen erfolgt über eine sogenannte "transiente Flüssigphasensinterung" /86/, wobei die intermediär auftretende Schmelzphase zu einer vollkommenen Verdichtung führt und im Sinterendstadium in die feste Phase resorbiert wird. Die Eigenschaften der SiAlONe hängen sehr stark vom Al-Gehalt ab /88/; im Vergleich zu MgO-haltigem HPSN nimmt z.B. die Dichte und die RT-Biegefestigkeit mit zunehmender Al-Konzentration ab, jedoch die Oxidationsbeständigkeit wird wesentlich verbessert. Um jedoch SiAlONe durch druckloses Sintern herzustellen, sind weitere Zusätze (z.B. Y_2O_3 , MgO, BeO...) notwendig; hierdurch entstehen natürlich wesentlich kompliziertere Phasenbeziehungen, die nur schwer beherrschbar sind /87/.

2.2.3.4. β' -Magnesium-SiAlONe und β' -SiYAlONe

Da die einphasigen β' -SiAlONe nur durch Heißpressen zu verdichten sind /84/, wurden Versuche unternommen durch Zugabe weiterer Legierungselemente (z.B. Y_2O_3 oder MgO) auch ein druckloses Sintern, dann eventuell zweiphasiger β' -SiAlON-Keramiken zu ermöglichen /89,90/. Wie Abb. 2.8. zeigt reagiert Magnesiumspinell MgAl_2O_4 oder äquimolare Zusammensetzungen von MgO und Al_2O_3 mit Siliziumnitrid und ergibt β' -Magnesium-Sialone unter Beibehaltung des Metall zu Nichtmetallverhältnisses von 3:4. Im wesentlichen erstrecken sich die Phasen des Si-Al-O-N-Grundsystems auch in das Mg-Si-Al-O-N Prisma; es werden aber auch neue Phasen gefunden (Abb. 2.8.). β' -Magnesium-Sialone dehnen sich von der Linie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ entlang der 3 Metall/4 Nichtmetallebene des Systems hin zum Mg_2SiO_4 aus.

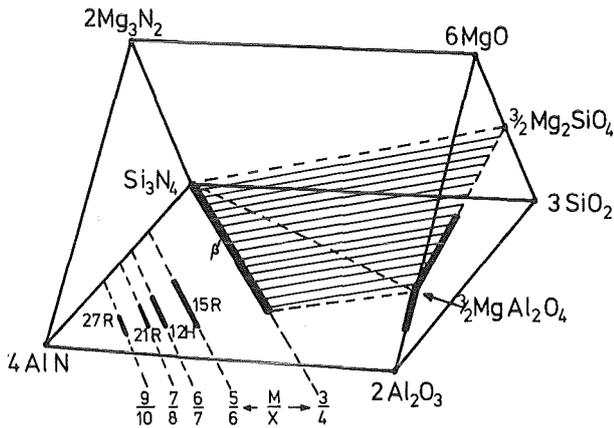


Abb. 2.8.:
Das Mg-Si-Al-O-N-Prisma
(nach /89/).

Siliziumnitrid enthält immer etwas SiO_2 als Oberflächenschicht. Durch Zugabe von entsprechenden Mengen an Al_2O_3 und AlN zusammen mit gerade soviel MgO um mit dem Oberflächen- SiO_2 zu reagieren, kann ein dann heißgepresstes homogen-einphasiges β' -Magnesium-Sialon erreicht werden /57/.

Das Magnesiumsilikat reagiert zuerst mit etwas Siliziumnitrid und bildet so eine flüssige Phase, die die Verdichtung ermöglicht. Anschließend kann diese Flüssigkeit durch eine geeignete Temperaturbehandlung als eine feste Lösung in einen einphasigen β' -Magnesiumsialon-Kristall eingebaut werden. Mg zeigt aber nur eine sehr kleine Löslichkeit in β' -Kristallen; werden nun größere Mengen an MgO zugegeben, so entsteht ein zweiphasiges Magnesiumsialon /89/, das auch durch druckloses Sintern verdichtbar ist. Die Mikrostruktur solcher drucklos gesintertter β' -Magnesiumsialone weist zwei Hauptphasen auf: β' -Mischkristalle in Form hexagonal gestreckter Prismen und eine kristalline Matrix aus Spinell. Die Spinellmatrix hat dabei über viele β' -Korndurchmesser eine konstante Orientierung, so daß sie im TEM-Dunkelfeld gut abgebildet werden kann./89/.

Mikroanalysen haben gezeigt, daß in der Spinellmatrix auch Si gelöst ist; dabei bleibt das $(\text{Al} + \text{Si})/\text{Mg}$ -Verhältnis von ungefähr 2 erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß die Substitution von Al durch Si in der Spinellmatrix begleitet wird durch eine Substitution von O durch N um den Ladungsausgleich im β' -Kristall zu gewährleisten. Der β' -Mischkristall weist zwar nur eine sehr kleine Mg -Löslichkeit auf, aber die Möglichkeit Al im β' -Kristall zu lösen ist dagegen generell deutlich höher. Aber auch in SiAlONen , zu welchen nur 1% MgO zugesetzt wurde und somit eigentlich einphasig sein sollten, bleibt eine dünne, Mg - und O -reiche Segregatschicht

zurück, die durch Auger-Spektroskopie nachgewiesen werden kann /84/. Die Zusammensetzung dieser Segregatschicht scheint die Kriecheigenschaften und die unterkritische Rißwachstumsanfälligkeit in gleicher Weise zu beeinflussen, wie die deutlich sichtbare Silikatphase in kommerziellen Siliziumnitriden /91/.

Die Eigenschaften solcher gesinterter β' -Magnesiumsialone können jedoch durch gesinterte β' -SiAlONe mit großen Y_2O_3 -Zusätzen den sogenannten SiYAlONen, übertroffen werden. Diese weisen besonders bei hohen Temperaturen recht gute Eigenschaften auf. Die Mikrostruktur von drucklos gesinterten β' -SiYAlON-Keramiken wurde in /90/ untersucht. Man wählt die Zusatzzusammensetzung so, daß die Flüssigphase als stöchiometrische Phase auskristallisiert werden kann und somit die relativ schnellen Verformungsmechanismen des viskosen Fließens von Glasphasen vermieden werden können /90/. Diese kristallinen Phasen weisen auch nahe ihres Schmelzpunktes eine nur niedrige Versetzungsmobilität auf.

Die β' -SiYAlON-Keramiken bestehen ebenfalls aus zwei Hauptphasenanteilen: Es sind dies hexagonal gestreckte, primatische β' -Kristalle, die in eine Matrixphase eingebettet sind. Die Matrix ist im gesinterten Zustand nicht-kristallin, kann aber durch eine geeignete Wärmebehandlung auskristallisiert werden; auch hier ist dann die Matrixorientierung über viele Korn-durchmesser konstant. Die Matrix besteht aus einem Yttrium-Granat ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) in dem Al teilweise durch Si, und O teilweise durch N ersetzt sind, so daß sich eine Zusammensetzung gemäß $Y_6Al_{10-x}Si_xO_{24-x}N_x$ ($x \leq 3$) für die Granatstruktur ergibt. In Abb. 2.9. ist dieser in einem Phasendiagramm dargestellt. Die Löslichkeit von Y im β' -Kristall ist vernachlässigbar klein.

Vermutlich verläuft die Kristallisation des Yttrium-Granats nur bis zu einem bestimmten Si-Substitutionslevel ($\sim Y_6Al_7Si_3O_{21}N_3$) ab; das darüber hinaus in der Matrixphase vorhandene Si diffundiert entweder zusammen mit N im Austausch für Al und O in die β' -Kristalle oder in eine glasartige Restphase, die als dritte Phase neben den β' - und den Yttriumgranat-Kristallphasen zurückbleibt. Die anfängliche Zusammensetzung zwischen Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 und Y_2O_3 bestimmt also nicht nur die Art der auskristallisierten sekundären Phase, sondern auch das eventuelle Auf-

treten übriggebliebener Glasphasenanteile, die die Hochtemperatureigen-schaften beeinträchtigen. Die optimalen Zusammensetzungen für zweiphasige gesinterte β' -SiAlON-Keramiken liegen demnach in der Ebene, die begrenzt wird durch die Verbindungslinien zwischen $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ und $\text{Y}_6\text{Al}_{10-x}\text{Si}_x\text{O}_{24-x}\text{N}_x$ (Abb. 2.9.)

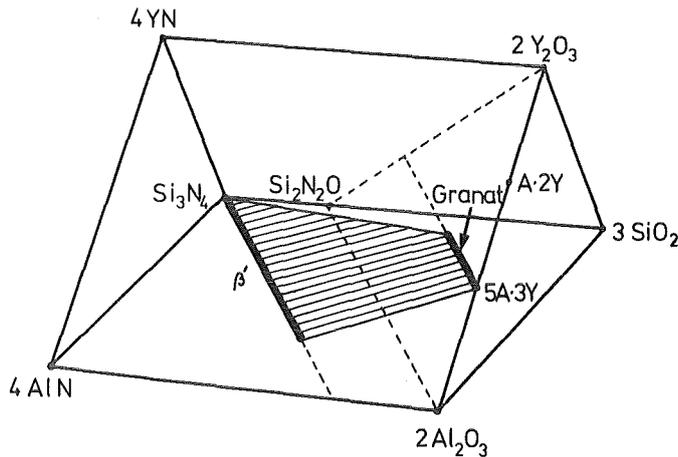
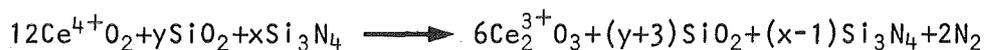


Abb. 2.9.:
Das Y-Si-Al-O-N-Prisma
(nach /90/).

2.2.3.5. Die Sinterhilfsmittel CeO_2 , ZrO_2 und La_2O_3

Neben den gängigen Sinterhilfsmitteln MgO , Y_2O_3 und Al_2O_3 wurden auch Si_3N_4 -Verdichtungsversuche mit anderen Oxiden, wie z.B. CeO_2 /92,93/, ZrO_2 /94/ und La_2O_3 /95/ unternommen.

Das System CeO_2 - SiO_2 - Si_3N_4 hat Ähnlichkeit mit dem System Y_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4 ; entsprechend läuft auch der Sintermechanismus von Si_3N_4 mit CeO_2 -Zusatz ähnlich ab, wie bei Y_2O_3 -Zusatz. Es wird eine flüssige Phase aus CeO_2 und aus an der Oberfläche des Si_3N_4 vorhandenem SiO_2 gebildet; diese flüssige Phase reagiert mit weiterem Si_3N_4 zu verschiedenen Ce-Si-O-N Verbindungen. Zu beachten ist jedoch, daß Cer bei Temperaturen von etwa 1250°C seine Wertigkeit von 4+ auf 3+ erniedrigt. Ist das Ausgangsprodukt nun CeO_2 , so wird durch diese Reduktion Sauerstoff freigesetzt, der zur Oxidation des umgebenden Si_3N_4 -Pulvers nach folgendem Mechanismus führen kann /96/:



Die Reaktionsprodukte aus dieser Umwandlung reagieren dann mit weiterem Si_3N_4 zu verschiedenen binären und ternären Ce-Si-O-N Verbindungen. Si_3N_4 scheint nur mit > 10 Gew.% CeO_2 -Zusatz vollständig verdichtbar zu sein. Phasenausbildung und Verunreinigungsgehalte bestimmen vor allem auch das Oxidationsverhalten eines solchen Materials. Im Gegensatz zum Y_2O_3 -haltigem Material sind beim CeO_2 -verdichteten Si_3N_4 bei mittleren Temperaturen keine katastrophalen Oxidationsreaktionen, die bei Y_2O_3 -Zusatz durch die Ausbildung bestimmter quarternärer Phasen verursacht werden, zu beobachten. Da jedoch alle Verbindungen in denen das Cer dreiwertig gebunden ist, oxidationsgefährdet sind, bewirkt die Änderung der Wertigkeit des Cers ein insgesamt schlechteres Oxidationsverhalten, als dies bei Y-haltigem Si_3N_4 der Fall ist.

ZrO_2 als Zusatz zum Si_3N_4 -Pulver bewirkt ebenfalls eine Flüssigphasensinterung; auch mit ZrO_2 bilden sich keine β - Si_3N_4 -Mischkristalle /94/. Beim Heißpressen entsteht eine Korngrenzenphase mit einem Erweichungspunkt > 1750°C /97/. Unter üblichen Sinterbedingungen ist aber das Sinterverhalten im Vergleich zum Heißpressen verhältnismäßig schlecht, da im System ZrO_2 - SiO_2 - Si_3N_4 hierbei über Zwischenstufen folgende Reaktion abläuft /98/:



Diese Reaktion wird unter üblichen Sinterbedingungen nicht beeinträchtigt, da dort der SiO-Partialdruck klein ist; aus dieser Reaktion resultiert eine Absenkung der Schmelzphasenmenge, wodurch die Verdichtungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Um Gleichgewichtspartialdrücke aufzubauen und damit diese Reaktion zu unterdrücken, bettet man die Proben in ein Pulverbett ein und sintert unter erhöhtem N_2 -Druck /99/; daraus resultiert eine wesentlich verbesserte Verdichtung /30/.

La_2O_3 wird zwar als wirksames Heißpresshilfsmittel für Si_3N_4 beschrieben /95/, beim drucklosen Sintern ist jedoch nur eine geringe Sinterförderung zu verzeichnen. Dies wird auf die hohe Viskosität der Schmelzphase und den dadurch bedingten geringen diffusiven Materialtransport in der Schmelze zurückgeführt /30/.

2.2.3.6. Vielkomponentige Oxidzusätze auf Y_2O_3 -Basis

Kombinationen verschiedener Oxide (z.B. $Y_2O_3+Al_2O_3$, $Y_2O_3+(Al_2O_3+MgO)$, oder $Y_2O_3+Al_2O_3+TiO_2$) als Sinterhilfsmittel von Siliziumnitrid bewirken prinzipiell eine Absenkung der Liquidustemperatur bzw. eine Erhöhung der Schmelzphasenmenge bei einer bestimmten Sintertemperatur. Dies hat eine deutliche Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften speziell im Vergleich zum reinen $Y_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ System zur Folge (vgl. Kapitel 4. und 5.). Da jedoch nur mit Y_2O_3 versetztes Si_3N_4 zwar durch Heißpressen verdichtet, aber kaum ohne mechanischen Druck zu hohen Dichten sintert /66-69/, wurden einzelne Sinterversuche mit binären Zusatzkombinationen durchgeführt - z.B. mit Y_2O_3+MgO /100/, $Y_2O_3+CeO_2$ /101/ und Heißpressversuche mit $Y_2O_3+Li_2O$ /102/.

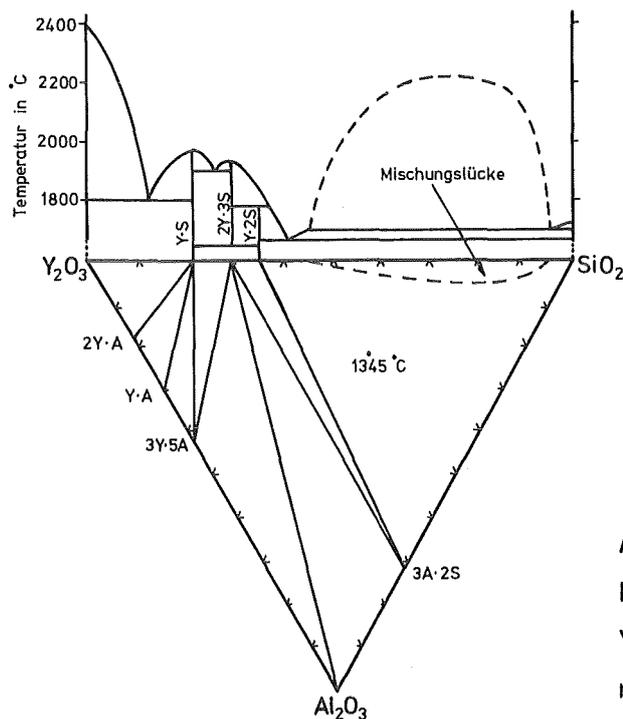


Abb. 2.10.:
Phasenbeziehungen im
 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ -System (in Gew.%)
nach /105/.

Intensiver wurde jedoch der binäre Zusatz $Y_2O_3+Al_2O_3$ untersucht /103,67, 68/. Abb. 2.10. zeigt das System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ und verdeutlicht die liquidustemperatursenkende Wirkung des Al_2O_3 . Durch das zusätzliche Al_2O_3 wird die Erweichungstemperatur und die Viskosität /104/ der Sekundärphase

deutlich verringert; die eutektische Temperatur kann hier bis auf 1345⁰C sinken. Dies ermöglicht zwar ein druckloses Sintern solcher Zusammensetzungen, senkt aber gleichzeitig die maximale Einsatztemperatur. Das Al₂O₃ verringert auch die Kristallisationsfähigkeit der Sekundärphase /103,68/, wodurch eine Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften proportional der Al₂O₃-Konzentration eintritt.

Um eine bessere Auskristallisation der Korngrenzenphase bei Y₂O₃+Al₂O₃-Zusatz zu erreichen, können auch ternäre Zusatzkombinationen verwendet werden. Es bieten sich hierbei z.B. geringe Mengen (~1,0%) TiO₂ an /106, 107/. TiO₂ ist ein aus der Cordierit (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) Glaskeramikproduktion bekannter Kristallisationskeimbildner /108,109/. Das in dieser Arbeit untersuchte, drucklos gesinterte SSN (Y,Al,Ti) enthält 1% TiO₂-Zusatz. Die Auskristallisation der Tripelpunktsbereiche^{*)} erlaubt zwar verhältnismäßig gute Eigenschaften unterhalb der Temperatur, bei der Flüssigphasenanteile auftreten, ab dieser Temperatur ist jedoch mit einem schlagartigen Verfall vor allem der mechanischen Eigenschaften zu rechnen.

Bei nachgesintertem SRBSN (Y,Al,Mg) wurde neben Y₂O₃ anstelle des reinen Al₂O₃-Zusatzes eine Spinell (MgO · Al₂O₃)-Zusatzkombination beigemischt, sodaß auch hier eigentlich drei Stoffe als Sinterhilfsmittel verwendet wurden. Wie in Abschnitt 2.2.3.4. gezeigt wurde, bilden Spinellzusätze mit Siliziumnitrid β'-Magnesiumsialon Mischkristalle aus. Von Spinellzusätzen sind aber bessere Sinterereigenschaften zu erwarten als von Korund (Al₂O₃)-Zusätzen. Im β'-Si₃N₄ ist nämlich Al tetraedrisch angeordnet, wohingegen es im Korund oktaedrisch vorliegt. Läuft also beim Sintern ein Diffusionsprozeß ab, so wird eine Al-Zugabe in Form von Spinell die Verdichtung stärker erhöhen, als in Form von Korund (äquimolare MgO und Al₂O₃ Zusätze ergeben schlechtere Sinterergebnisse als MgAl₂O₄-Zusätze). Die Auflösung von Al und O läuft beim Spinell leichter ab, da hier, im Gegensatz zum Korund, schon einige Al-Atome tetraedrisch angeordnet sind /110/. Um ein besseres druckloses Sintern oder Nachsintern von Siliziumnitrid zu ermöglichen, ist ein Spinellzusatz eher geeignet als ein reiner Al₂O₃- oder MgO-Zusatz, oder ein Al₂O₃+MgO-Mischzusatz.

*) Als Tripelpunktsbereiche werden jene größeren Korngrenzenphasengebiete bezeichnet, die im zweidimensionalen Schliffbild von drei oder mehr Si₃N₄-Körnern eingeschlossen werden.

Ternäre Zusatzkombinationen haben aber, speziell im Zusammenwirken mit Verunreinigungen (z.B. CaO), gegenüber dem binären Zusatzsystem eine nochmals abgesenkte Liquidustemperatur. Wie tief diese Temperatur sinken kann, zeigen die folgenden Phasendiagramme, die mögliche Teilzusammensetzungen der Korngrenzphasen von SRBSN (Y,Al,Mg) (Abb. 2.11.) und SSN (Y,Al,Ti) (Abb. 2.12.) und ihren CaO-Verunreinigungen darstellen.

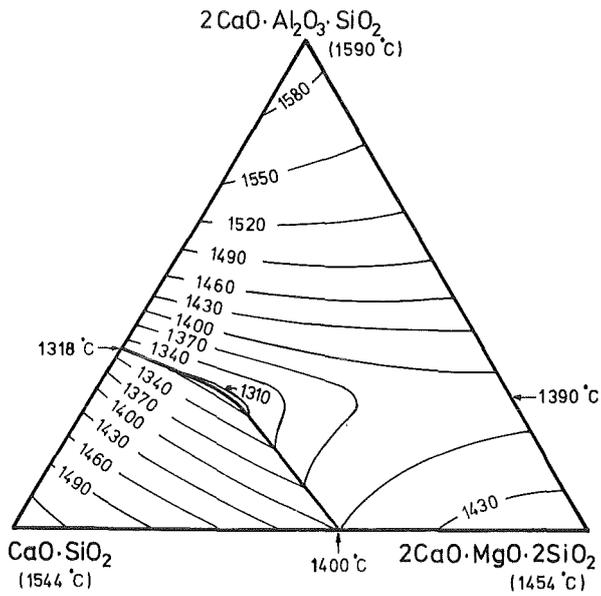


Abb. 2.11. nach /111/:
Das System $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

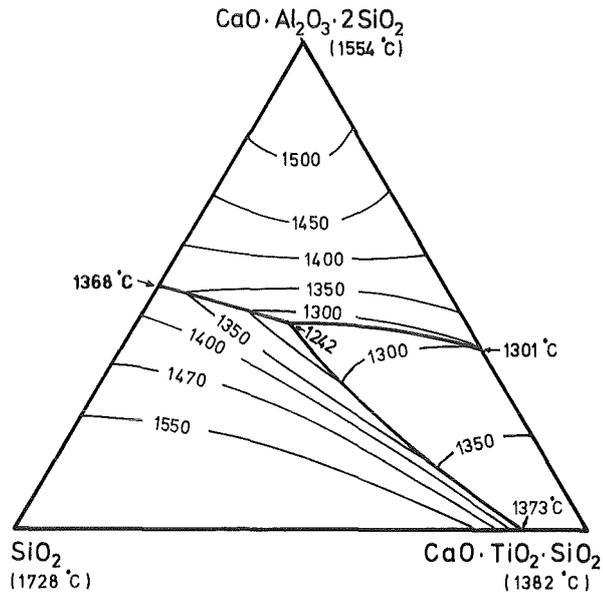


Abb. 2.12. nach /112/:
Das System $\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

2.2.3.7. Nichtoxidische Sinterhilfsmittel

Alle Versuche Siliziumnitrid mit nichtoxidischen Sinterhilfsmitteln zu verdichten zielen darauf, die Menge der sich bei der Sinterung bildenden Silikatphasen abzusenken oder ihre Bildung ganz zu verhindern /113/. Die durch den geringen Sauerstoffgehalt reduzierte Sinteraktivität muß durch eine erhöhte Sintertemperatur ausgeglichen werden. Um hierbei aber die Zersetzung des Siliziumnitrids zu verhindern, muß auch der Stickstoffpartialdruck erhöht werden.

Durch Heißpressen mit Mg_3N_2 und Mg_2Si kann eine vollständige Verdichtung des Si_3N_4 erzielt werden /58/. Es wurden auch Versuche mit AlN als Heißpresshilfsmittel unternommen, was jedoch keine befriedigenden Materialeigenschaften abgab /114/. Drucksinterversuche mit ZrN und ZrC dagegen wiesen hohe Dichten und gute Materialeigenschaften auf /97,115/. Be_3N_2 bzw. $BeSiN_2$ als Sinterhilfsmittel ergaben recht gute Materialeigenschaften /116,117,93/, die ähnlich dem Al_2O_3 -Zusatz vor allem auf der Ausbildung eines Be-Si-O-N-Mischkristalls ($Si_{3-x}Be_xO_{2x}N_{4-2x}$) beruhen. Es bestehen jedoch aus toxischen Gründen gegen die Herstellung und Anwendung solcher Be-Basiszusätze Bedenken, da eine gewisse Freisetzung des hochgiftigen Berylliums nicht ausgeschlossen werden kann /118/.

2.2.3.8. Einfluß von Verunreinigungen

Vor allem die mechanischen Hochtemperatureigenschaften von Siliziumnitrid werden stark durch bestimmte Verunreinigungen, die meist durch das Si- bzw. Si_3N_4 -Pulver oder durch die Sinterhilfsmittel in den Prozeß eingebracht werden, beeinflusst /119-124/.

Um den Einfluß der einzelnen Verunreinigungselemente zu bestimmen, wurde in /119/ eine systematische Studie durchgeführt. Die Verhältnisse, wie sie dort am mit 5% MgO -Zusatz heißgepressten Si_3N_4 untersucht wurden, können in ähnlicher Weise auf gesinterte bzw. nachgesinterte Materialien mit Y_2O_3 -, Al_2O_3 -, MgO -, TiO_2 -Zusatz übertragen werden. Verunreinigungsmengen, wie sie bei der kommerziellen Herstellung von dichten Siliziumnitridmaterialien anfallen, haben keine Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur /119/. Bei hohen Temperaturen geht aber dem Bruch ein unterkritisches Rißwachstum voraus, das durch Korngrenzen gleiten verursacht wird /125/. Alle Verunreinigungen, die die Viskosität der amorphen Korngrenzenphasen oder die Liquidustemperatur auskristallisierter Phasenanteile absenken, verringern bei hohen Temperaturen die Festigkeit und erhöhen das Maß an nicht-elastischer Verformung vor dem Bruch. Auger-Spektroskopische Untersuchungen an HPSN haben gezeigt, daß Mg , O , Ca , Na und K sich vorwiegend an den Korngrenzen ablagern, während

Al und Fe gleichmäßig im gesamten Material verteilt vorliegen /124/. Verunreinigungszusätze wie Al_2O_3 und Fe_2O_3 , haben keine Auswirkungen auf die Hochtemperaturfestigkeit in HPSN. Alkalischen Verunreinigungen (Li_2O , K_2O , Na_2O) scheinen zwar die Hochtemperaturfestigkeit zu senken, jedoch wurde die Wirkung dieser Verunreinigungen stark reduziert, da große Masseverluste durch die Flüchtigkeit dieser Verbindungen bei Heißpress- bzw. Sintertemperaturen auftreten. Nur CaO-Verunreinigungen verbleiben dagegen in dem Material, konzentrieren sich in der Korngrenzphase und haben so eine ausgesprochen negative Wirkung auf die mechanischen Hochtemperatureigenschaften. Nicht nur die Hochtemperaturfestigkeit sinkt mit wachsendem CaO-Gehalt, sondern auch die nichtelastische Verformung scheint stärker ausgeprägt zu sein. CaO-Verunreinigungen senken die Viskosität der amorphen Korngrenzphase, wodurch die Anfälligkeit des Materials gegen unterkritisches Rißwachstum erhöht wird. Entsprechend fällt mit wachsendem CaO-Gehalt der Kriechwiderstand. CaO ist die Verbindung, die die Hochtemperatureigenschaften von Si_3N_4 am weitaus stärksten beeinträchtigt.

Neben solchen hochgradig schädlichen CaO-Verunreinigungen liegen in einzelnen der hier untersuchten Materialien auch noch verhältnismäßig hohe Fe- und C-Gehalte vor (vgl. 3.1.). Diese weniger schädlichen Verunreinigungen werden durch die unterschiedlichen Si_3N_4 -Pulverherstellungsverfahren eingebracht.

Die drei wichtigsten Herstellverfahren und die damit verbundenen, verfahrenstypischen Verunreinigungen sind:

- a. Nitridieren von elementarem Silizium /in 23,24/:



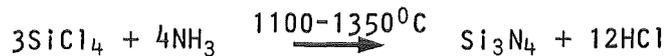
Eisenzusätze ermöglichen ein schnelles und effizientes Nitridieren von Siliziumpulver /124/, dementsprechend weisen durch Nitridieren hergestellte Si_3N_4 -Pulver oft Eisengehalte $> 1,2\%$ auf (z.B. HPSN(Y)). Eisen zersetzt aber Siliziumnitrid oberhalb 700°C und nimmt das freiwerdende Silizium unter Legierungsbildung auf /31/, liegt also somit meistens als Eisensilizideinschluß vor. Die kleinen, inkohärent im β - Si_3N_4 -Korn vorhandenen Partikel sind aber nicht schädlich für die Festigkeit /124/.

b. Reaktion von SiO_2 mit Kohlenstoff in Stickstoffatmosphäre /126/:



Aus der Art der Herstellung ergibt sich für ein solches Pulver ein relativ hoher C-Gehalt; die metallischen Verunreinigungen sind im allgemeinen relativ gering (vgl. SSN(Y,Al,Ti)).

c. Abscheidung des Si_3N_4 Pulvers aus der Gasphase /94/:



Das Pulver enthält herstellungsbedingt einen geringen Cl-Gehalt, weist aber sonst eine hohe Reinheit auf. Das Chlor ist in der intergranularen, nichtkristallinen Phase enthalten und verringert beim Heißpressen die $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung; bei Y_2O_3 -heißgepresstem Si_3N_4 scheint es die Kristallisation der $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Phase zu verhindern /127/.

2.3. Herstellung von Siliziumnitrid-Formteilen

Formteile aus Siliziumnitrid können auf verschiedene Arten hergestellt werden, z.B. durch Sintern, Nachsintern, Heißpressen, Heiisostatisches Pressen oder durch Reaktionssintern. Die Materialcharakteristika (Dichte, Festigkeit, Oxidationsbeständigkeit, Kriechgeschwindigkeit usw.) sind stark von dem angewandten Herstellungsverfahren und damit notwendigen Sinterhilfsmitteln abhängig.

Aus diesem Grunde sollen an Hand der Abbildung 2.13. die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren dargestellt werden; grundsätzlich muß unterschieden werden, ob mit oder ohne Sinterhilfsmittel (Flüssigphasensintern) gearbeitet wird /129/.

Verfahren	Sintern	Nachsintern	Heißisostat. Pressen	Heißpressen	Reaktionssintern
Bezeichnung	SSN	SRBSN	HIPSN		RBSN
Herstellung	Si ₃ N ₄ - Pulver + Zusätze ↓ Formgebung ↓ Sintern >1750 °C, >1 h ↓ Endprodukt	Si - Pulver + Zusätze ↓ Formgebung ↓ Nitridierung <1420 °C, >72 h ↓ Sintern >1750 °C, >1 h ↓ Endprodukt	Si ₃ N ₄ - Pulver + Zusätze ↓ Formgebung ↓ (Sintern) (Kapselung bei Porosität >5%) ↓ Heißisostat. Pressen >1750 °C, >1 h 2000 bar Gasdruck ↓ Endprodukt	Si - Pulver + Zusätze ↓ Formgebung ↓ Nitridierung ↓ Heißpressen >1750 °C, >1 h ~ 30 N/mm ² ↓ Herausarbeiten des Formteils	Si - Pulver ↓ Formgebung ↓ Nitridierung <1420 °C, >72 h ↓ Endprodukt
Charakteristika					
Nachbearbeitung	gering bis keine	gering bis keine	gering bis keine	sehr aufwendig	keine
Restporosität	gering	gering	sehr gering	sehr gering	> 15 %
Maßänderung	< 15%	< 5 %	unterschiedlich	entfällt verfahrensbedingt	keine
Biegebruch- festigkeit [N/mm ²]	600-700 (RT - 1100 °C)	500-700 (RT - 1100 °C)	800 (RT - 1100 °C)	600-800 (RT - 1100 °C)	~ 300 (RT - 1400 °C)

Abb. 2.13.: Verschiedene Methoden der Siliziumnitrid-Formteilherstellung

Beim zusatzlosen RBSN bleibt die Festigkeit bis $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ nahezu unverändert erhalten, während sie bei allen anderen Verfahren mit Sinterhilfsmitteln oberhalb von 1100°C durch Erweichen der Korngrenzenphase stark absinkt. Das reaktionsebundene Si_3N_4 erhält man durch Nitridieren von Silizium-Pulverpresslingen in Stickstoff-Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb des Siliziumschmelzpunktes (1410°C). Beim Reaktionssinterprozeß bleiben die Formteile maßstabil, obwohl die Festkörpermasse um 67% ansteigt. So können vergleichsweise problemlos komplex geformte Teile hergestellt werden. Ein Nachteil von RBSN ist allerdings die verfahrensbedingt geringe Verdichtung (höhere Restporosität), die ein niedrigeres Festigkeitsniveau mit sich bringt.

Das Heißpressen (HPSN) führt durch Zusatz geeigneter Sinterhilfsmittel (Ausbildung einer Schmelzphase) bei hohen Temperaturen und Drücken zu fast vollständiger Verdichtung (hohe Festigkeiten). Diese Zusätze bleiben aber in Form einer amorphen bzw. teilkristallinen Korngrenzenphase im Material erhalten und führen zu dem schon erwähnten Festigkeitsabfall bei

Temperaturen $> 1100^{\circ}\text{C}$. HPSN kann zu seinem Nachteil aber nur in einfachen Geometrien gepresst werden; aus diesen Halbzeugen muß danach sehr aufwendig das endgültige Bauteil herausgearbeitet werden.

Mit dem technisch verfeinerten Verfahren des Heißisostatischen Pressens können auch komplizierte Bauteile mit sehr hohen Festigkeiten hergestellt werden. Der dabei notwendige hohe apparative Aufwand macht eine großtechnische Herstellung von HPSN aus Kostengründen weniger interessant. Um eine Kapselung des Pulvers beim heißisostatischen Pressen zu umgehen, kann der sogenannte Sinter/HIP-Prozeß angewandt werden. Hierbei werden zunächst Si_3N_4 -Grünlinge oder RBSN-Teile gesintert bis sich geschlossene Porenräume gebildet haben; anschließend werden diese dann heißisostatisch gepresst.

Als Kompromiß zwischen dem Reaktionssintern und dem Heißpressen können die Verfahren Sintern und Nachsintern angesehen werden. Mit beiden Verfahren können komplex geformte Pulverkörper mit entsprechenden Vorgaben für die eintretende Schwindung bis zu geringen Restporositäten verdichtet werden.

Das drucklose Sintern von Si_3N_4 (SSN) wurde erst durch sinteraktive Pulver mit hoher spezifischer Oberfläche ($10\text{-}20\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$) möglich /129,130/. Durch Einbetten des Grünlings in ein Pulverbett aus Si_3N_4 , Anwendung erhöhten N_2 -Drucks und kürzere Sinterzeiten wurde die Zersetzung nach der Reaktion



vermindert. Das drucklose Sintern ist ein Verfahren, das relativ hohe Festigkeiten ($> 600\frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$), geringe Nachbearbeitung, geringe Restporosität und überschaubare Schwindung ($\sim 20\%$) mit einem relativ einfachen Herstellungsverfahren verbindet.

Als zum drucklosen Sintern alternativer Weg, sowie zum Verbessern der Eigenschaften von RBSN, wird seit einiger Zeit das Nachsintern (SRBSN) von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid verfolgt /131/. Dieses Verfahren ermöglicht es, komplexe Bauteile zu formen, bei denen die Festigkeit nach dem Nachsintern ähnlich hoch wie beim HPSN ist. Beim Nachgesinterten Si_3N_4 (SRBSN) ist eine nur sehr geringe, gut kontrollierbare Schwindung ($< 5\%$) zu erwarten.

Die Formgebung der Grünlinge für das Sintern von Si_3N_4 - bzw. das Reaktions-
sintern von Si-Pulver erfolgt nach bekannten Verfahren (Schlickergießen,
Kaltpressen, kaltiostatisch Pressen...). Kompliziert geformte keramische
Bauteile werden in der Serienfertigung durch das Spritzgießen plastifi-
zierter Massen hergestellt. Hierzu müssen allerdings die zugesetzten
Plastifizierungsmittel (Thermoplaste oder Wachse) vor dem Sintern wieder
ausgetrieben werden. Möglichkeiten, die von den Sinterhilfsmitteln ver-
ursachen und für die Hochtemperatureigenschaften so ungünstigen amorphen
Korngrenzenphasenanteile zu verringern, bestehen in der Mischkristall-
bildung der Zusatzelemente mit dem Siliziumnitrid bzw. in der Auskristalli-
sation der Korngrenzenphase (wie in Abschnitt 2.2. beschrieben).

3. CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN MATERIALIEN

Zum Vergleich vor allem der Hochtemperatureigenschaften Oxidation und Kriechen wurden fünf Si_3N_4 -Materialien herangezogen, die durch unterschiedliche Verfahren hergestellt wurden und dementsprechend verschiedene Sinterhilfsmittel- und Verunreinigungsanteile beinhalten. Von diesen Materialien sind zwei heißgepresst (HPSN(Mg); HPSN(Y)), zwei gesintert (SSN(Y,Al); SSN(Y,Al,Ti)) und eines nachgesintert (SRBSN(Y,Al,Mg)).

Hier sollen diese dichten Si_3N_4 -Werkstoffe zunächst durch ihre chemische Zusammensetzung, durch einfache physikalische Eigenschaften, wie Dichte und Festigkeit, sowie durch eine nähere Betrachtung des mikrostrukturellen Gefügebau im Anlieferungszustand charakterisiert werden. Die genaue Kenntnis der Mikrostruktur der verschiedenen Siliziumnitridsorten ist bei der Interpretation der Hochtemperatur-Langzeit-Eigenschaften Oxidation und Kriechen sehr hilfreich, der Aufbau der Korngrenzenphase, gekennzeichnet durch die Sinterhilfsmittel- und Verunreinigungsanteile, gar von entscheidender Bedeutung.

3.1. Chemische Zusammensetzung

Zunächst wurde, aus den obengenannten Gründen, eine naßchemische Analyse der Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 3.1. zusammengefasst.

Hieraus ist ersichtlich, daß bei den heißgepressten Materialien ein Heißpresshilfsmittel (MgO bzw. Y_2O_3) zur hinreichenden Verdichtung ausreicht, wohingegen drucklos gesinterte bzw. nachgesinterte Materialien nur mit zwei ($\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$), besser aber mit drei verschiedenen Sinterhilfsmitteln ($\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ bzw. $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$) eine ausreichende Verdichtung ergeben. Diese zusätzlich zum Y_2O_3 zugegebenen Sinterhilfsmittel senken die Viskosität der Korngrenzenphase bei der Sintertemperatur und ergeben so, bei einer Sinterung ohne Aufbringung äußeren Druckes,

eine bessere Verdichtungsfähigkeit (vgl. Kapitel 2). Nach Abschluß der Verdichtung können diese amorphen Korngrenzenphasen durch eine geeignete Temperaturbehandlung z.B. zu Yttriumsilikaten oder Silizium-Yttrium-Oxinitriden weitgehend auskristallisiert werden.

	HPSN (Mg)	HPSN (Y)	SSN (Y,Al,Ti)	SSN (Y,Al)	SRBSN (Y,Al,Mg)
Y	-	4,63	3,61	2,4	3,5
Mg	1,77	0,03	0,0145	0,039	0,25
Al	0,407	0,12	2,6	1,75	0,545
Ti	n.b.	n.b.	0,67	n.b.	0,055
Fe	1,43	1,77	0,055	1,2	0,295
Ca	0,10	0,02	0,035	0,01	0,06
O	2,0	2,1	4,305	1,05	1,9
N	37,1	35,9	35,15	34,1	36,85
C	0,713	0,297	0,705	n.b.	0,17
W	n.b.	n.b.	< 0,05	2,3	< 0,05
Mn	n.b.	n.b.	< 0,02	n.b.	< 0,02
Cr	n.b.	n.b.	< 0,01	0,06	0,06
Ni	n.b.	n.b.	n.b.	0,05	n.b.
Li	< 0,005	0,02	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 3.1.: Chemische Analyse der dichten Si_3N_4 -Werkstoffe
(Angaben in Massenprozent).

Die hohen Fe-Gehalte beim HPSN(Mg), HPSN(Y) und beim SSN(Y,Al) sind bedingt durch Eisenzugaben bei der Herstellung (Nitridierung) der Si_3N_4 -Ausgangspulver (vgl. 2.2.3.8.). In den vorliegenden Eisen-Silizium-Einschlüssen wurden beim HPSN(Mg) vereinzelt Mangan-Gehalte, beim SSN(Y,Al) deutliche Wolfram-Gehalte nachgewiesen (vgl. 3.3.4.). Die sehr hohen Wolfram-Anteile beim SSN(Y,Al) (vgl. Tab. 3.1.) wurden höchstwahrscheinlich während des Mahlprozesses bei der Herstellung eingebracht. Das Wolfram kann auch als WC- und/oder WSi_2 -Partikel im Material vorliegen /124/. Wenn nun WC die eigentliche durch das Mahlen eingebrachte Verunreinigung ist, so muß WSi_2 durch Reaktion entstehen, was auch das Auftreten von SiC in daran angrenzenden Gebieten erklärt. In der Tat wurden in Si_3N_4 -Materialien vereinzelt SiC-, WSi_2 - und WC-Einschlüsse nachgewiesen /132,133/, die einen derartigen Reaktionsmechanismus nahelegen. Beim SSN(Y,Al) wurden auch vereinzelt geringe Cl-Gehalte in der Korn-

grenzenphase und in inkohärenten Einschlüssen nachgewiesen. Die Ca-Gehalte scheinen zwar in allen Materialien nominell verhältnismäßig gering zu sein, jedoch reichert sich das Kalzium oxidisch gebunden sehr stark in den amorphen Anteilen der Korngrenzenphasen an, senkt deren Viskosität beträchtlich ab, und hat somit einen äußerst schädlichen Einfluß auf die Hochtemperatureigenschaften des Werkstoffs. Der beim SSN(Y,Al,Ti) hohe C-Gehalt ist durch das spezielle Pulverherstellerverfahren dieses Produzenten bedingt (vgl. 2.2.3.8.).

Besonders beim Nachsintern von Siliziumnitrid-Materialien (vgl. 2.3.) treten durch in der Zusammensetzung nicht genau abgestimmte Pulverschüttungen Konzentrationsgradienten in den Probenstäbchen auf, die, soweit als möglich, vermieden werden sollten. Eine integrale naßchemische Analyse einer SRBSN(Y,Al,Mg)-4-Punkt-Biegeprobe im as-fired-Zustand weist deutliche Unterschiede im Vergleich zu einer Probe auf, deren Oberfläche 0,5 mm abgeschliffen wurde (vgl. Tab. 3.2.).

	Y	Mg	Al	Ti	Fe	Ca	O	N	C	W	Mn	Cr
as fired - Zustand	3,85	0,215	0,445	0,05	0,23	0,06	2,2	36	0,155	< 0,05	< 0,02	0,045
Oberfläche 0,5 mm abgeschliffen	3,5	0,25	0,545	0,055	0,295	0,06	1,9	36,85	0,17	< 0,05	< 0,02	0,06

Tab. 3.2.: Chemische Analyse einer SRBSN(Y,Al,Mg)-Probe im as fired-Zustand und einer SRBSN(Y,Al,Mg)-Probe, bei der 0,5 mm von der Oberfläche abgeschliffen wurden (Angaben in Massenprozent).

Durch Nachsintern hergestellte, komplizierten Formteile, deren Oberflächen aus Kostengründen nicht mehr stark bearbeitet werden sollten, können demnach in den meist am stärksten beanspruchten Oberflächenbereichen, Konzentrationsgradienten vor allem in der Korngrenzenphase aufweisen; dies kann zu verschlechterten Eigenschaften führen, obwohl das Grundmaterial (der Kernbereich) eigentlich die korrekte, gewählte Zusammensetzung hat.

Alle fünf Materialien wurden im Anlieferungszustand röntgenographisch untersucht; in keinem der Materialien konnte nicht umgewandeltes α - Si_3N_4 nachgewiesen werden, alle Proben bestanden hauptsächlich aus β - Si_3N_4 (vgl. Abb. 3.1.). Während die drucklos gesinterten Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis etwa gleiche Intensitäten der Prismenebenen- und der Pyramidenreflexe aufweisen, hat das heißgepresste HPSN(Y) deutlich stärkere Prismenebenenreflexe; das mit weit weniger Korngrenzenphase heißgepresste HPSN(Mg) weist dagegen stärkere Basis- und Pyramidenreflexe auf. Es muß dabei bemerkt werden, daß beide heißgepressten Materialien senkrecht zur Heißpressrichtung geröntgt wurden, wo bei Materialien mit viel Korngrenzenphase oft eine mehr längliche Ausbildung der Körner zu beobachten ist. Die mehr gestreckte Kornform des HPSN(Y) im Vergleich zur eher globularen Kornform des HPSN(Mg) (vgl. 3.3.1.) führt schon in der Röntgenographie zur Ausbildung von überproportional ausgeprägten Prismenebenenreflexen bei HPSN(Y) und verhältnismäßig stärkeren Basis- und Pyramidenreflexen beim HPSN(Mg).

Neben den β - Si_3N_4 Linien weisen einige der untersuchten Materialien noch weitere Röntgenreflexe auf. Diese kommen einerseits von auskristallisierten Anteilen der Korngrenzenphasen, andererseits von größeren Partikeleinschlüssen. Im Einzelnen konnten neben β - Si_3N_4 folgende Phasen röntgenographisch nachgewiesen werden:

im HPSN(Y):	- $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$	(ASTM 30-1462)
	- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	(ASTM 19-1450) sehr schwach
	- Fe Si_2	(ASTM 22-1113)
im SSN(Y,Al):	- W Si_2	(ASTM 11- 195)
	- Fe_2Si	(ASTM 26-1141)
im SRBSN(Y,Al,Mg):	- $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	(ASTM 30-1460) leicht verzerrt.

Bei der im HPSN(Y) festgestellten Phase $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ könnte es sich auch um die vom Gitteraufbau her sehr ähnliche Phase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (ASTM 30-1457) handeln; auf Grund des Phasendiagramms wird jedoch die $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ -Phase für wahrscheinlicher gehalten. Nach einer geeigneten Glühbehandlung (z.B. $1200^\circ\text{C}/1000\text{h}/\text{Luft}$) können in dem Material SSN(Y,Al,Ti) $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Strukturen nachgewiesen werden (ASTM 22-994).

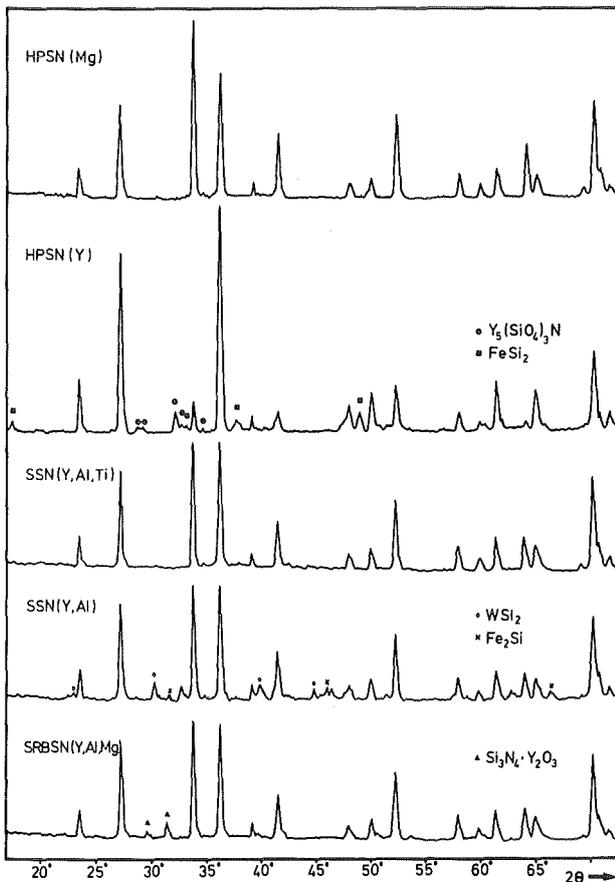


Abb. 3.1.:
Röntgenographische Phasen-
bestimmung der untersuchten
 Si_3N_4 -Materialien.

3.2. Einfache physikalische Eigenschaften

Mittels einfacher physikalischer Eigenschaften, wie Dichte und Festigkeit, soll eine erste Bewertung der untersuchten Materialien ermöglicht werden. Die absolute Dichte eines Materials hängt von zwei Faktoren ab; zum einen vom zurückgebliebenen Porenvolumen, das bei drucklos verdichteten Materialien in der Regel etwas höher ist, als bei Heißgepressten (Abb. 3.3.), zum anderen von der Art und Menge der Sinterhilfsmittel und Verunreinigungen. Proben, die nur mit MgO als Sinterhilfsmittel verdichtet wurden, haben, aufgrund der Dichten der entstehenden Glasphasen, eine geringere Dichte, als Proben mit Y_2O_3 (Tab. 3.3.). Von Interesse ist vor allem der jeweilige Prozentsatz der Theoretischen Dichte eines jeden Materials; zur Bestimmung der Theoretischen Dichte eines Werkstoffs muß aber nicht nur

die Zusammensetzung der Korngrenzenphase bekannt sein, sondern auch die Einschlüsse müssen berücksichtigt werden. Nimmt man an, daß die Fe- und W- Gehalte als FeSi_2 - bzw. WSi_2 - Einschlüsse vorliegen, daß die Korngrenzenphase beim $\text{SSN}(\text{Y},\text{Al})$ und $\text{SSN}(\text{Y},\text{Al},\text{Ti})$ ein SiAlON -Glas ist, und daß die Korngrenzenphase beim $\text{SRBSN}(\text{Y},\text{Al},\text{Mg})$ der kristallinen Phase $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ nahe kommt, so ergeben sich die in Tabelle 3.3. errechneten Werte.

	HPSN (Mg)	HPSN (Y)	SSN (Y,Al,Ti)	SSN (Y,Al)	SRBSN (Y,Al,Mg)
Dichte (g/cm^3)	3,20	3,299	3,23	3,21	3,21
% TD	~ 100 %	~ 100 %	~ 99,2 %	~ 97,5 %	~ 98,6 %

Tabelle 3.3.: Dichten der untersuchten Si_3N_4 -Werkstoffe.

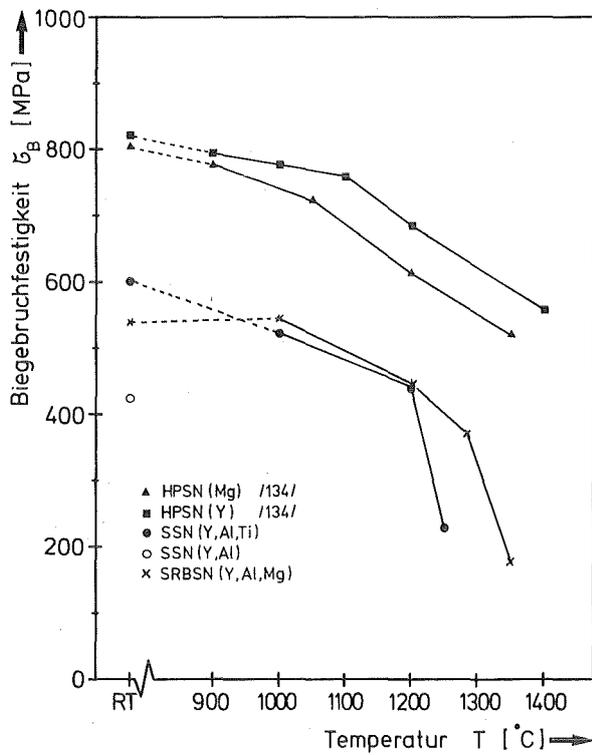


Abb. 3.2.:
4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der untersuchten Materialien bei verschiedenen Temperaturen.

Neben der Dichte eines Materials ist natürlich auch dessen Festigkeitsverlauf über der Temperatur von großem Interesse. In Abb. 3.2. sind 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der untersuchten Materialien teils aus der Literatur /134/, teils aus eigenen Messungen über der Temperatur aufgetragen. Besonders auffallend ist das drastische Absinken der Festigkeiten des SSN(Y,Al,Ti) oberhalb 1200°C bzw. des SRBSN(Y,Al,Mg) oberhalb 1280°C; dies wird auf das Auftreten flüssiger Korngrenzenanteile zurückgeführt (vgl. Kapitel 4 und 5).

3.3. Mikrostruktur

Zunächst soll durch Übersichtsaufnahmen ein visueller Eindruck von den Gefügen vermittelt werden, daran anschließend wird im Detail auf das β - bzw. β' -Si₃N₄-Korn, auf amorphe und kristalline Korngrenzenphasen und auf verschiedene Einschlußtypen eingegangen. Die genaue Kenntnis vor allem des Kristallisationszustandes und der Zusammensetzung der Korngrenzenphasen ist unerlässlich für eine Erläuterung der Hochtemperatur-Langzeit-Eigenschaften.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bruchflächenaufnahmen wurden an einem Gerät des Typs 60, der Firma ISI, München, die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an einem 200kV-TEM des Typs H-700H der Firma Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan durchgeführt.

Die Herstellung von durchstrahlbaren Proben aus so schwierig abzdünnenden Materialien wie Keramiken ist äußerst aufwendig. Die Keramikprobe wurde zunächst mit einem Diamanthohlbohrer angebohrt, anschließend wurde mit einer Diamantsäge eine Scheibe von $\sim 150 \mu\text{m}$ Dicke abgesägt. Diese Scheibe wurde von Hand auf einer Diamantschleifscheibe auf etwa $60 \mu\text{m}$ Dicke abgeschliffen. In der Mitte einer solchen Scheibe wurde mit einer Ionendünnungsanlage Gatan 600 der Firma Gatan, Inc., Warrendale (USA) ein Loch geschossen, sodaß am Lochrand ein schmaler durchstrahlbarer Bereich entstand. Der Materialabtrag entsteht hierbei durch eine Materialzerstäubung durch aufprallende Ionenstrahlen im Energiebereich von 4 bis 6 Kilo-elektronenvolt. Ein gut durchstrahlbarer Bereich hat sich beim Ionenbe-

schuß unter einem Winkel von 12° bis 15° ergeben. Da Siliziumnitrid nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, laden sich die gedünnten Proben im Elektronenmikroskop elektrostatisch auf, so daß so noch keine Abbildung möglich ist. Die gedünnten Proben wurden, um diese elektrostatischen Aufladungen zu verhindern, mit Kohlenstoff bedampft.

Im Rasterbetrieb (STEM) sind bei diesem Elektronenmikroskop auch Elementanalysen möglich; es handelt sich hierbei um eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) /135/. Die vom Elektronenstrahl getroffenen Atome senden elementspezifisch unterschiedliche Röntgenstrahlen aus, die dann von einem Detektor ausgewertet werden. Die räumliche Auflösung kommt dabei dem Durchmesser des Elektronenstrahls nahe (Typisch ~ 20 nm bei 100kV), vorausgesetzt die Probe ist dünn genug (< 500 nm; vgl. Abb. 3.3.) /136/.

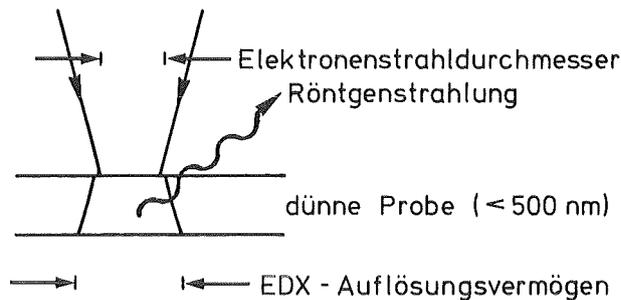


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung der begrenzten Strahlstreuung in dünnen Proben (energiedispersive STEM-Röntgenmikroanalyse) nach /136/.

3.3.1. Gefügeübersichten

Zur Erfassung der Einflüsse von verschiedenen Herstellverfahrensparametern und der Art und Menge von Sinterhilfsmitteln auf die Gefügebeschaffenheit der untersuchten Materialien wäre eine quantitative Gefügeanalyse wünschenswert. Bei Gefügen, die aus überwiegend stäbchenförmigen Teilchen bestehen, ist eine solche Analyse schwierig, da nur die Dicke der in den Anschliffen sichtbaren Stäbchen eine brauchbare Messgröße darstellt.

Die im Schliff sichtbare Länge eines Kristallites ist abhängig von dessen Anordnung zur Schliffebene; sie ist deshalb nur eine scheinbare Länge und darf so nicht ausgewertet werden. Ein vor kurzem vorgestelltes, aufwendiges Verfahren erlaubt dennoch eine gewisse Charakterisierung einer stäbchenförmigen Kornmorphologie /137/. Da die Hochtemperatur-Langzeit-Eigenschaften von Si_3N_4 in erster Linie von der Korngrenzenphasenzusammensetzung und weniger von der Kornmorphologie abhängen, soll sich deshalb eine Charakterisierung der Gefügeformen hier auf eine qualitative Beschreibung beschränken.

In Abb. 3.4. sind lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der untersuchten Siliziumnitridmaterialien gezeigt. Die beiden heißgepressten Materialien HPSN(Mg) und HPSN(Y) weisen nur sehr geringe Restporosität auf (vgl. auch Tab. 3.3.). Obwohl das SRBSN(Y,Al,Mg) deutlich größere Poren enthält, hat es dennoch ein besseres Hochtemperaturfestigkeitsverhalten als das SSN(Y,Al,Ti) (Abb. 3.2.) - auch das weist auf den dominierenden Einfluß der Korngrenzenphasenzusammensetzung auf die Hochtemperatureigenschaften hin. Eine verhältnismäßig hohe Restporosität und damit verbunden ein niedriges Festigkeitsniveau weist das SSN(Y,Al) auf.

Abb. 3.5. zeigt rasterelektronenmikroskopische Raumtemperaturbruchflächen-aufnahmen; auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede; das HPSN(Mg) weist nur wenige gestreckte Kornformen auf und die Körner haben keine scharfen, geradlinigen Kanten, sondern eher globularen Charakter. Das HPSN(Y) dagegen hat stark gestreckte, verhältnismäßig große Körner mit geradlinigen, scharfen Kanten - ein typisches "Streichholzgefüge".

Die Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) sind sich von den Kornformen her sehr ähnlich: beide haben sowohl größere, gestreckte Körner, als auch viele kleinere Körner mit eher globularem Charakter. Beim SSN(Y,Al) sind die Körner allgemein etwas größer als bei den beiden drucklos verdichteten Si_3N_4 -Qualitäten; es treten aber auch hier größere, gestreckte Kornformen neben kleineren, eher globularen Körnern auf.

Die Gefügeverhältnisse zeigen am besten die transmissionselektronenmikroskopischen Übersichtsaufnahmen (Abb. 3.6.). Die Aufnahmen weisen unterschiedlich gut durchstrahlbare Bereiche auf, da durch die Ionendünnung die Proben nicht überall gleich dick sind; dieser Effekt tritt natürlich

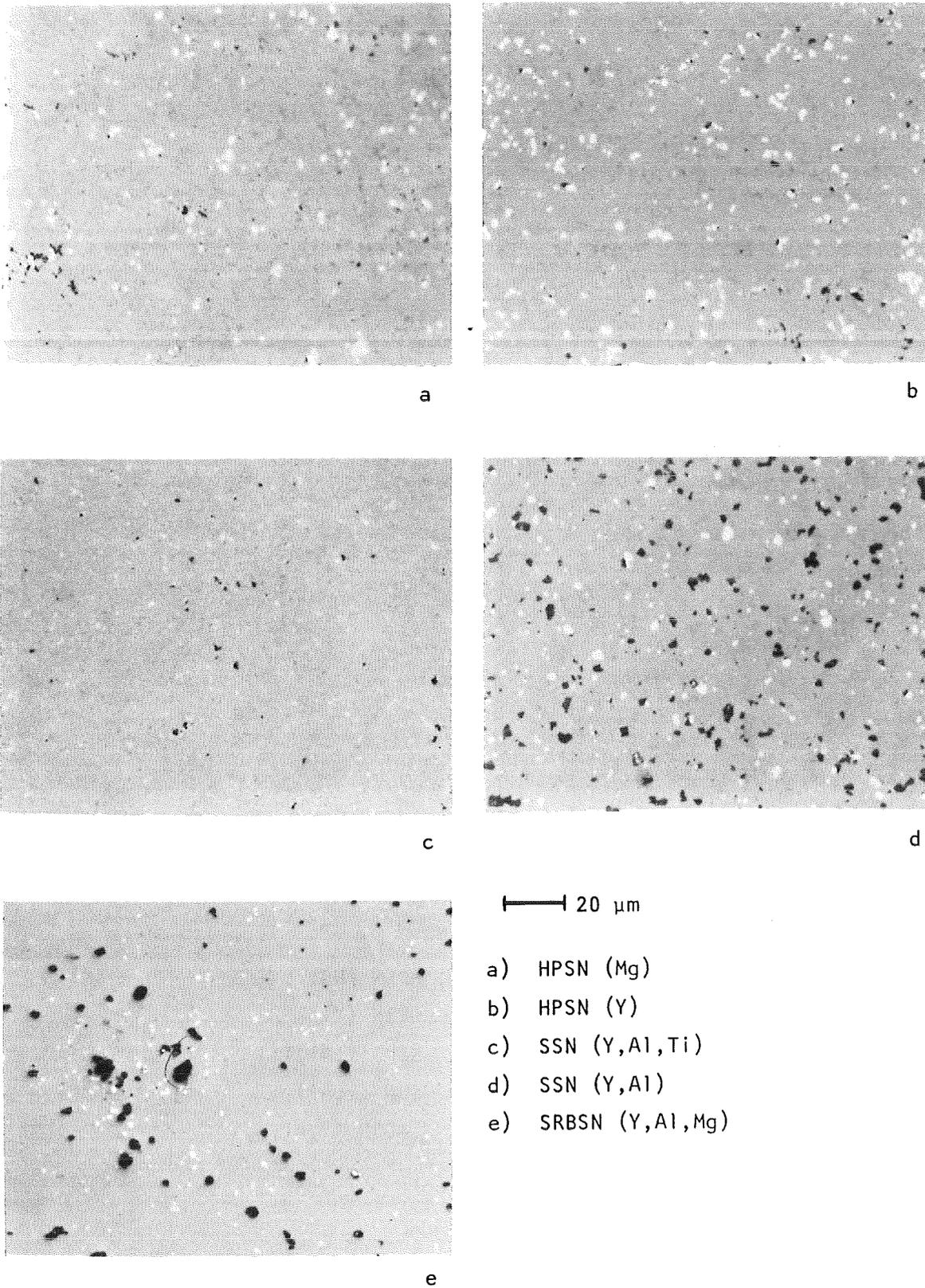
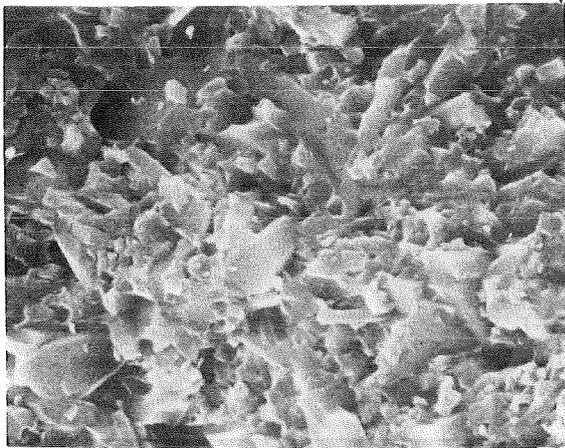
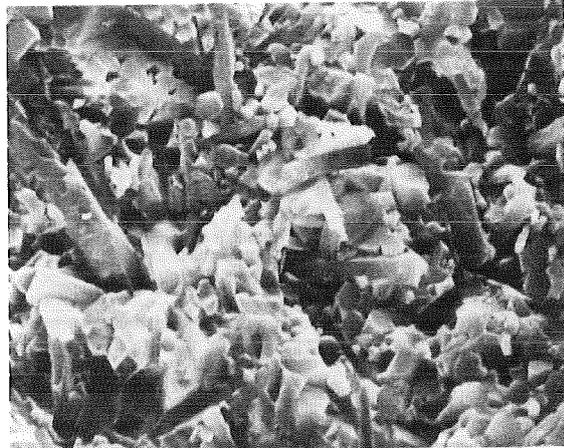


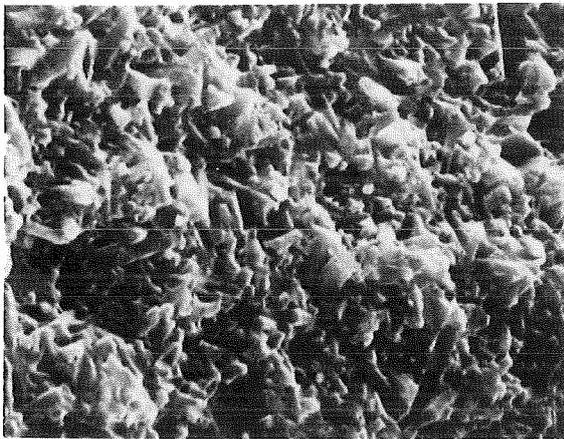
Abb. 3.4.: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der untersuchten Siliziumnitridmaterialien.



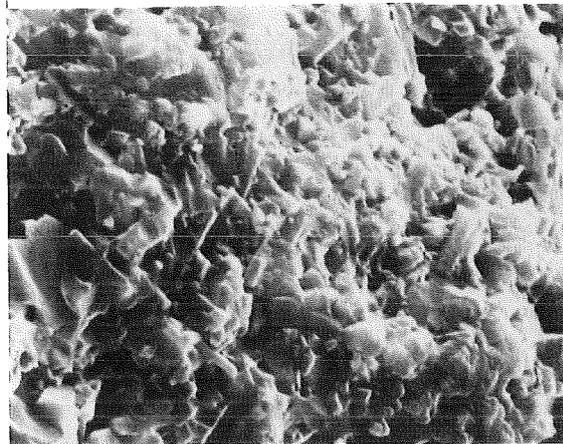
a



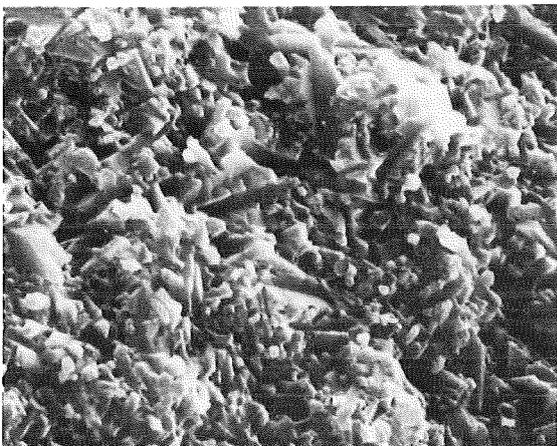
b



c



d

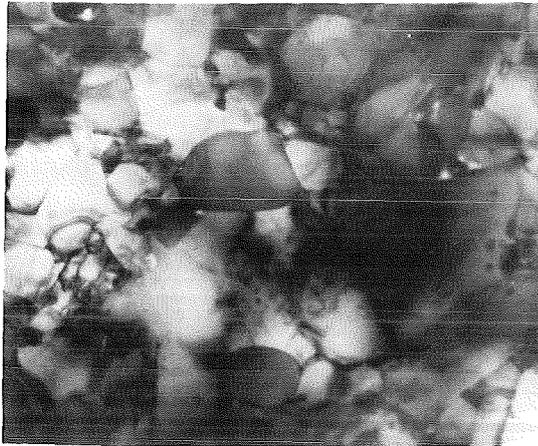


e

5 μm

- a) HPSN (Mg)
- b) HPSN (Y)
- c) SSN (Y,Al,Ti)
- d) SSN (Y,Al)
- e) SRBSN (Y,Al,Mg)

Abb. 3.5.: Rasterelektronenmikroskopische Raumtemperatur-Bruchflächen-
aufnahmen der untersuchten Siliziumnitridmaterialien.



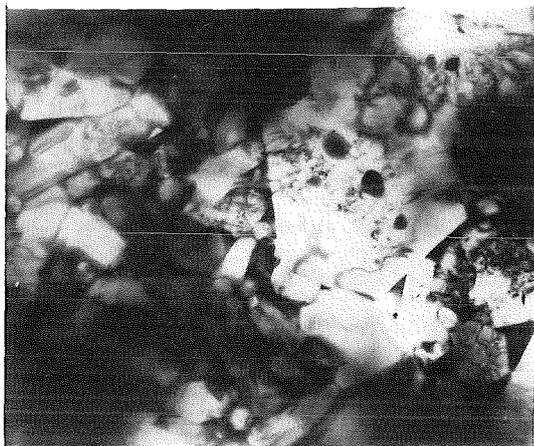
a



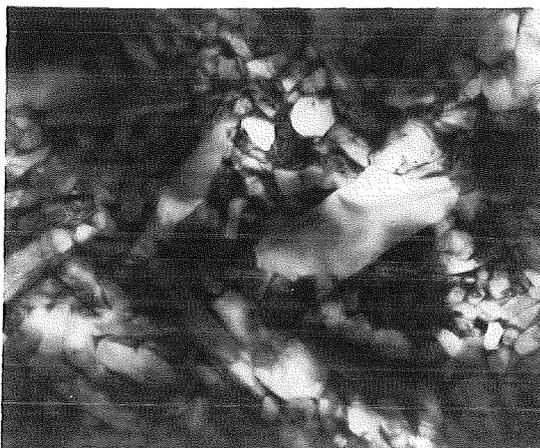
b



c



d



e

—|— 1 μm

- a) HPSN (Mg)
- b) HPSN (Y)
- c) SSN (Y,Al,Ti)
- d) SSN (Y,Al)
- e) SRBSN (Y,Al,Mg)

Abb. 3.6.: Transmissionselektronenmikroskopische Gefügaufnahmen der untersuchten Siliziumnitridmaterialien.

besonders bei für ein Transmissionselektronenmikroskop verhältnismäßig kleinen Vergrößerungen zu Tage. Dennoch sind so die Gefügeverhältnisse wesentlich realistischer wiedergegeben als z.B. durch einen chemisch geätzten Schliff, da dort nicht nur die Korngrenzenphase, sondern auch die kleinsten Körner mit herausgelöst werden. Außerdem sind recht gut die tiefschwarzen Eisen-Silizium-Einschlüsse zu erkennen; sie treten sowohl als eigene Partikel im Gefüge auf, als auch als intragranulare Einschlüsse im Si_3N_4 -Korn selbst.

3.3.2. Das β - bzw. β' - Si_3N_4 -Korn

Der vom Volumen her größte Gefügebestandteil ist das Siliziumnitridkorn; dieses weist sowohl in seiner Morphologie, als auch in seiner chemischen Zusammensetzung bei den verschiedenen Si_3N_4 -Sorten Unterschiede auf (vgl. 3.3.1.). Wie bereits in 2.2.3.3. beschrieben, kann das β - Si_3N_4 Kristallgitter große Mengen Al- und O-Atome anstelle der entsprechenden Si- und N- Atome aufnehmen. Bei den Materialien SSN(Y,Al,Ti), SSN(Y,Al) und SRBSN(Y,Al,Mg) können mittels STEM-EDX-Mikroanalysen Al-Gehalte im Siliziumnitridkorn nachgewiesen werden (Abb. 3.7.); es handelt sich hier somit um ein β' - Si_3N_4 -Gitter.

Bei den heißgepressten Materialien HPSN(Y) und HPSN(Mg) konnte kein Al, Y, oder Mg neben Si im Siliziumnitridkorn festgestellt werden. (Abb. 3.8.); es handelt sich hier somit um ein reines β - Si_3N_4 -Gitter. Vor allem in den heißgepressten, vereinzelt aber auch in den drucklos gesinterten Siliziumnitridsorten konnten in den großen langgestreckten Si_3N_4 -Körnern Versetzungsstrukturen nachgewiesen werden (Abb. 3.8.). Es handelt sich hierbei vor allem um Schraubenversetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = c [0001]$ und der Gleitebene $\{10\bar{1}0\} / 138,139/$. Diese Versetzungen werden wahrscheinlich beim Heißpressen durch lokal sehr hohen mechanischen Druck eingebracht; sie können aber auch beim Abkühlen entstehen, wenn sich auf Grund von Phasenumwandlungen in der Korngrenzenphase an großen Si_3N_4 -Körnern innere Spannungen entwickeln.

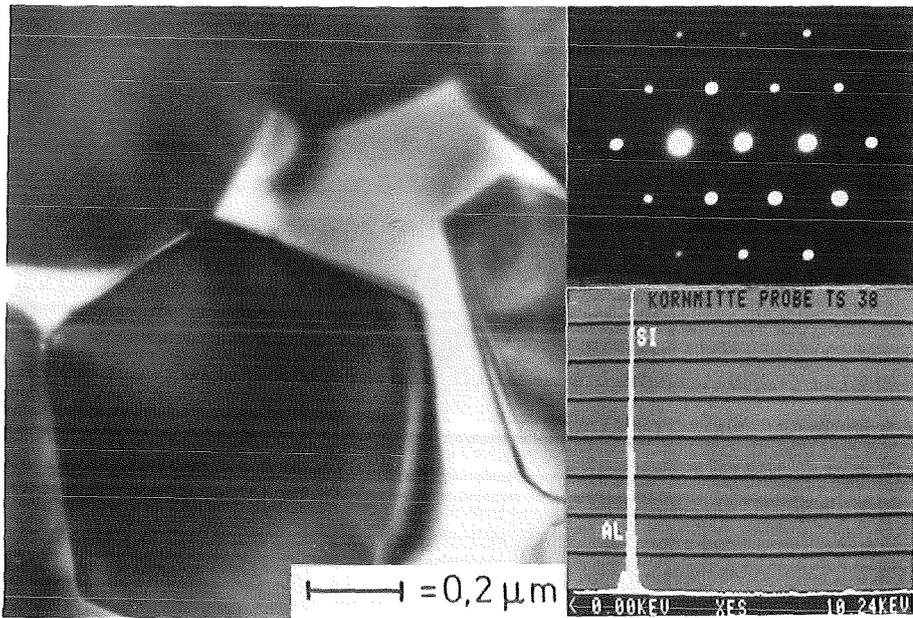


Abb. 3.7.: β' - Si_3N_4 -Korn im SSN(Y,Al,Ti). Analoge Bilder ergeben sich bei den Materialien SSN(Y,Al) und SRBSN(Y,Al,Mg); von dem zuge-setzten Aluminiumoxid löst sich ein Teil im Siliziumnitridkorn.

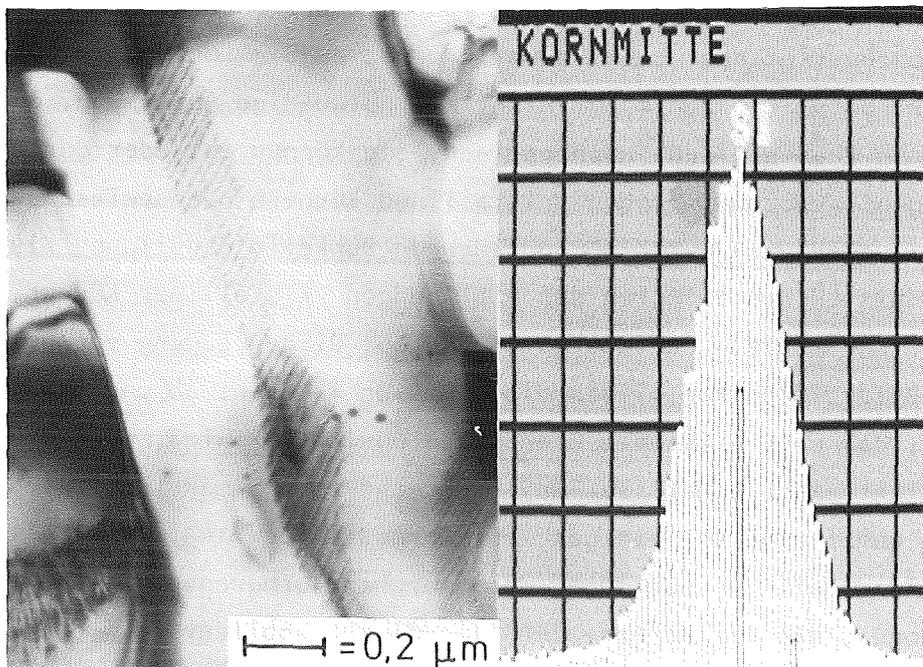


Abb. 3.8.: Schraubenversetzungen in einem langgestreckten β - Si_3N_4 -Korn im HPSN(Y). Analoge Bilder ergeben sich beim HPSN(Mg).

3.3.3. Die Korngrenzenphase

Der bestimmende Gefügebestandteil für die Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften von dichten Siliziumnitridqualitäten ist die Korngrenzenphase. Während das Oxidationsverhalten vor allem durch die chemische Zusammensetzung derselben beeinflusst wird, spielt für das Kriechverhalten auch deren Kristallisationsgrad eine wichtige Rolle. Im Folgenden soll sowohl der Kristallisationszustand, als auch die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphasen der einzelnen hier untersuchten Materialien näher erläutert werden.

3.3.3.1. Kristallisationszustand der Korngrenzenphasen

Neben den in der Regel auskristallisierten Tripelpunktsbereichen treten in der Korngrenzenphase des Siliziumnitrids auch noch sehr dünne (10-50 Å), amorphe Filme zwischen den kristallinen Körnern auf. Es stellt sich also das Problem der Abbildung sehr dünner, intergranularer Phasen mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie. Die konventionelle Hellfeld-Elektronenmikroskopie hat nicht die notwendige Auflösung, diese sehr dünnen Phasen direkt nachzuweisen. Sie können entweder durch Gitterabbildung als Lücken zwischen kristallinen Körnern nachgewiesen werden /140, 141/, oder auch durch hochauflösende Dunkelfeldabbildung /142/, wiederum als Lücken zwischen den Abbildungen kristalliner Körner, deren Bragg-Reflexe mittels der Aperturblende zur Bilderzeugung verwendet werden. Beide Techniken bilden diese Phasen indirekt ab und haben den Nachteil, daß eine existente Grenzphase unsichtbar wird, wenn die Korngrenze nicht exakt scharf ist und senkrecht zum Primärstrahl steht. Es wurde daher eine vor einiger Zeit vorgestellte /143, 144/, alternative Dunkelfeldtechnik zur Abbildung der amorphen Korngrenzenphasenanteile herangezogen, die die Korngrenzenfilme direkt abbildet. Nur die Elektronen, die durch die amorphe Phase diffus gestreut wurden, werden durch die Aperturblende zur Bilderzeugung zugelassen, während alle kristallinen Bragg-Reflexe ausgeblendet werden (Abb. 3.9.).

Diese neue, direkte Methode ist weit weniger abhängig von der Korngrenzenorientierung und der Mikroskopdefokussierung als die zuvor genannten Methoden; außerdem ist sie experimentell einfacher zu handhaben als die anderen Verfahren.

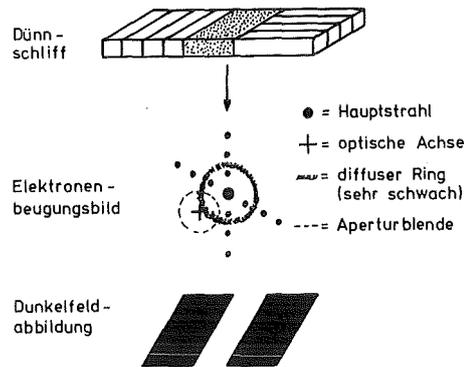


Abb. 3.9.: Dunkelfeldabbildung amorpher, intergranularer Phasen (Schemazeichnung).

Die hier untersuchten Materialien haben im Einzelnen folgendes gezeigt: Beim HPSN(Mg) liegt die ganze Korngrenzenphase, sowohl in Tripelpunkten, als auch in den 10-30 Å dicken Bereichen zwischen zwei β - Si_3N_4 Körnern, im amorphen Zustand vor (wie Abb. 3.11.). In der Literatur /145,146/ wurde wiederholt die Frage nach der Kontinuität der amorphen Filme um die Siliziumnitridkörner diskutiert - bei dem hier untersuchten mit MgO heißgepressten Si_3N_4 scheinen auch teilweise glasfreie Korngrenzen vorzuliegen, wohingegen alle untersuchten Korngrenzen in Y_2O_3 -verdichteten Materialien einen kontinuierlichen Korngrenzenglasfilm aufweisen.

Das HPSN(Y) hat auskristallisierte Tripelpunktsbereiche der Korngrenzenphase und einen, sowohl die β - Si_3N_4 Körner, als auch die kristallinen Tripelpunktsbereiche, kontinuierlich umgebenden, 20-30 Å dicken Glasphasenfilm (wie bei Abb. 3.10.).

Die gesinterten Materialien SSN(Y,Al) und SSN(Y,Al,Ti) weisen im Anlieferungszustand beide eine vollkommene amorphe Korngrenzenphase auf (Abb. 3.11.). Durch das verhältnismäßig hohe amorphe Korngrenzenphasenvolumen in den Tripelpunktsbereichen dieser Si_3N_4 -Sorten, konnte sogar das

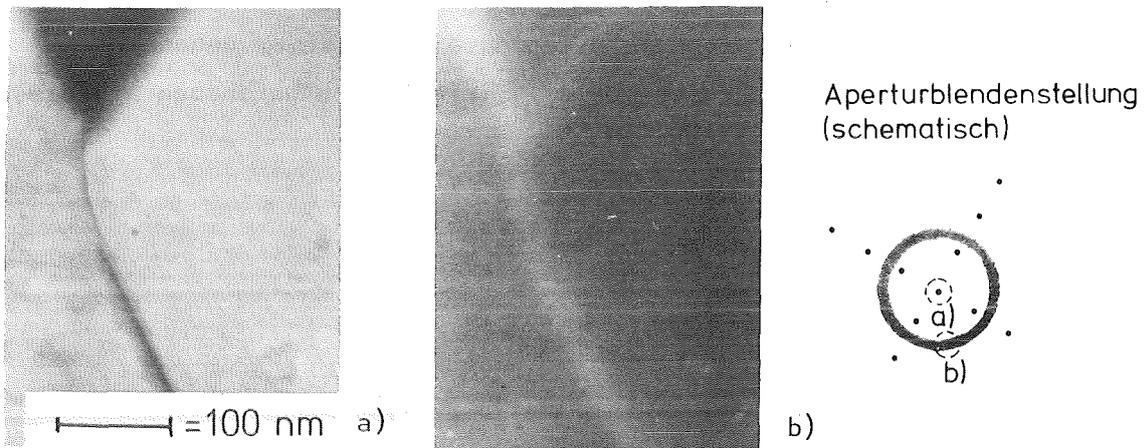


Abb. 3.10.: Darstellung der amorphen Korngrenzenfilme bei auskristallisierten Tripelpunktsbereichen beim SRBSN (Y,Al,Mg).

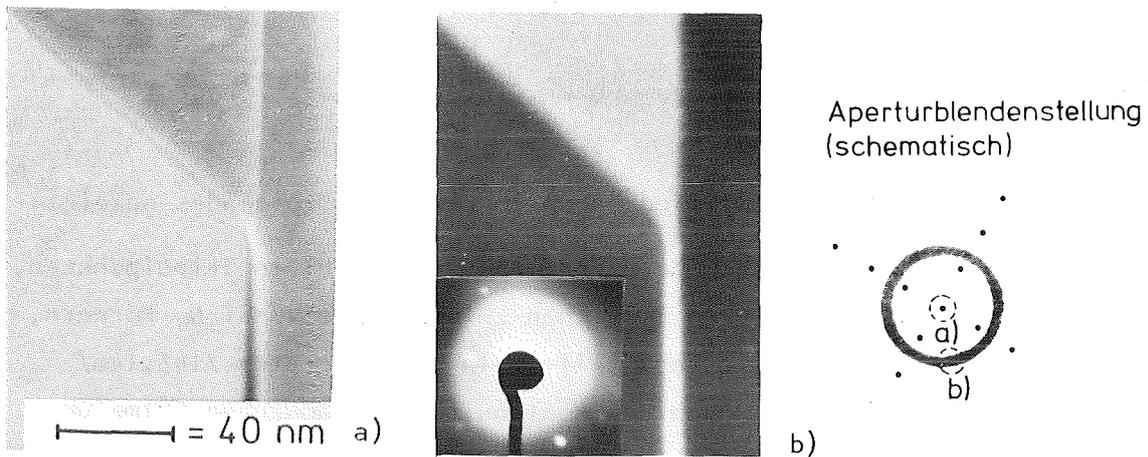


Abb. 3.11.: Darstellung der vollkommen amorphen Korngrenzenphase beim SSN(Y,Al,Ti) im Anlieferungszustand.

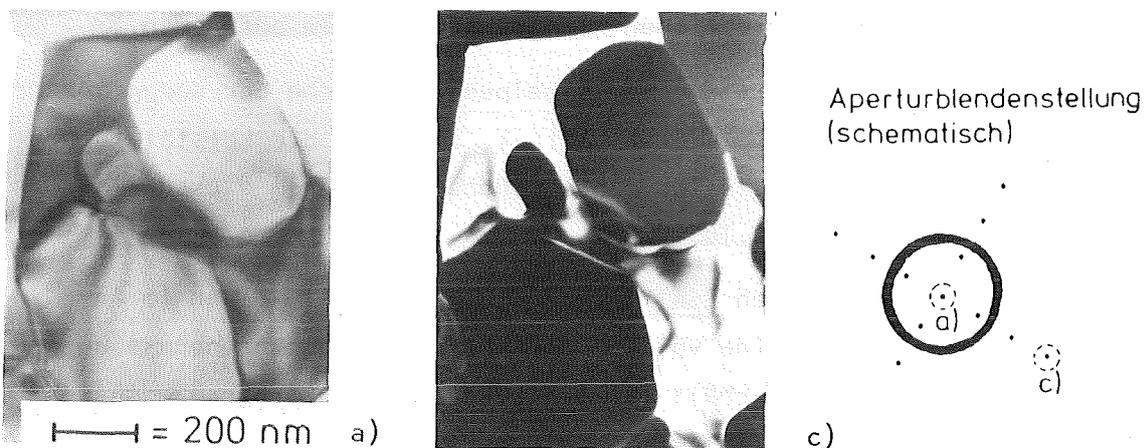


Abb. 3.12.: Darstellung auskristallisierter Tripelpunktsbereiche der Korngrenzenphase beim SSN(Y,Al,Ti) nach einer 1000h Luftglühbehandlung bei 1200°C.

sonst nur sehr schwach sichtbare ringförmige Leuchten der diffus gestreuten Elektronenstrahlen deutlich abgebildet werden. Die Tripelpunktsbereiche beider Materialien können durch eine geeignete Glühbehandlung (1200°C, 200-1000h, Luft) weitgehend auskristallisiert werden (Abb. 3.12.), was zu deutlich verbesserten Materialeigenschaften führt (vgl. 5.).

Es bleiben dann aber auch in diesen Materialien nach der Glühbehandlung die 20-50 Å dicken Korngrenzenfilme, sowohl zwischen den auskristallisierten Tripelpunktsbereichen und den β' -Si₃N₄-Körnern, als auch zwischen zwei aneinandergrenzenden β' -Si₃N₄-Körnern, erhalten; diese Filme sind also durch eine Glühbehandlung nicht auskristallisierbar.

Das nachgesinterte SRBSN(Y,Al,Mg) lag schon im Anlieferungszustand in der Form vor, wie die gesinterten Materialien nach einer Glühbehandlung; also mit auskristallisierten Tripelpunktsbereichen und einem kontinuierlichen Korngrenzenglasfilm (Abb. 3.10.).

Für ähnliche Materialien wurden bei Mikrostrukturuntersuchungen in der Literatur ähnliche Kristallisationszustände festgestellt; die heißgepressten Materialien sind vergleichbar mit den entsprechenden in /147, 148/ und die gesinterten und nachgesinterten Si₃N₄-Sorten mit den Materialien in /149,150/.

Bei den Materialien mit einer vollkommen amorphen Korngrenzenphase auf Y₂O₃-Basis [SSN(Y,Al,Ti) und SSN(Y,Al)] wurde durch eine geeignete Glühbehandlung sichergestellt, daß zum Kriechversuch alle Tripelpunktsbereiche auskristallisiert waren. Alle hier getesteten Si₃N₄-Sorten enthalten so etwa den gleichen Volumenanteil amorpher Korngrenzenphase, nämlich den alle Körner umgebenden, 10-50 Å dicken Korngrenzenglasfilm, der jedoch jeweils eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweist.

3.3.3.2. STEM-Röntgenmikroanalysen der Korngrenzenphasen

Durch die STEM-Röntgenmikroanalyse sind die Intensitätsverhältnisse von verschiedenen Elementen mit einer Ordnungszahl $Z > 11$ zueinander in einem Gebiet von ungefähr 200 Å Durchmesser ermittelbar (Abb. 3.3.).

Mit einer Gewichtung (/135/, S.88) lassen sich die Konzentrationsverhältnisse dieser Elemente zueinander in den Tripelpunkten der Korngrenzenphase und in Partikeleinschlüssen der Si_3N_4 -Materialien quantifizieren; die leichteren Elemente, vor allem die hier interessanten Elemente Sauerstoff und Stickstoff, können dagegen mit diesem Verfahren nicht nachgewiesen werden.

Punktanalysen an den $10\text{-}50 \text{ \AA}$ breiten Korngrenzenphasen weisen immer zu hohe Si-Gehalte auf, da ein Teil der benachbarten Si_3N_4 -Körner mit ins Analysenvolumen ($\varnothing \sim 200 \text{ \AA}$) einbezogen wird. Um zur Zusammensetzung dieser dünnen Korngrenzenglasfilme genauere Angaben machen zu können, müßten Auger-Spektroskopische Untersuchungen an interkristallinen Bruchflächen durchgeführt werden - dann wären auch die Elemente Sauerstoff und Stickstoff nachweisbar. Da sich aber Si_3N_4 während der Analyse wegen seiner schlechten elektrischen Leitfähigkeit elektrostatisch auflädt, sind hochauflösende Auger-Spektroskopische Untersuchungen an den wenigen Atomlagen dicken Korngrenzenglasfilmen dieser Materialien unmöglich /151/.

In den folgenden Abbildungen (3.13.-3.18) sind STEM-Punktanalysen in größeren Tripelpunktsbereichen der hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien dargestellt. Die vollkommen amorphe Korngrenzenphase des HPSN(Mg) weist etwa gleiche Intensitäten an Mg und Si auf (Abb. 3.13.). Mit dem Korrekturfaktor aus /135/ läßt sich auf ein Mg/Si-Konzentrationsverhältnis der amorphen Phase schließen, das nahe der eutektischen Zusammensetzung nach Abb. 2.5. liegt. In dieser Magnesiumsilikatkorngrenzenphase liegen aber auch lokal deutliche Ca-Gehalte vor, die die Erweichungstemperatur nochmals absenken können.

Vor allem Ca, oxidisch gebunden, reichert sich in den amorphen Korngrenzenphasenanteilen sehr stark an; in großen amorphen Tripelpunktsbereichen des Materials SSN(Y,Al) wurden nämlich deutliche Ca-Gehalte nachgewiesen (Abb. 3.17.), obwohl dieses Material gemäß der naßchemischen Analyse (Tab. 3.1.) den mit Abstand geringsten Ca-Gehalt (0,01%) aufweist.

Die Korngrenzenphase des HPSN(Y) besteht in den kristallinen Tripelpunktsbereichen aus einem Yttriumsiliziumoxinitrid; die Yttriumkonzentration ist hier deutlich höher, als die Siliziumkonzentration (Abb. 3.14.).

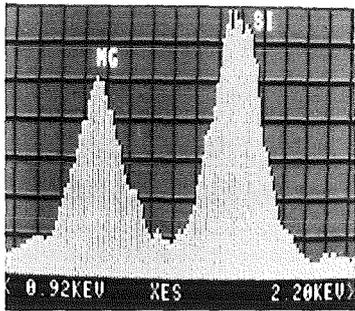


Abb. 3.13.: HPSN(Mg)
Amorphe Korngrenzenphase

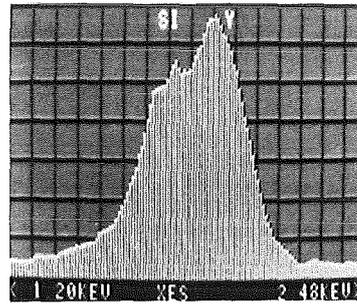


Abb.3.14.: HPSN(Y)
Kristalline Korngrenzenphase

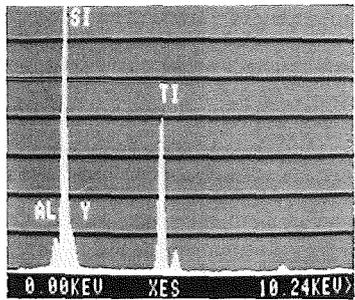


Abb. 3.15.: SSN(Y,Al,Ti)
Amorphe Korngrenzenphase

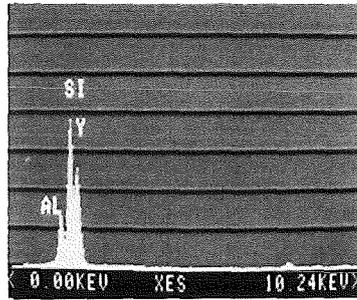


Abb. 3.16.: SSN(Y,Al,Ti)
Amorphe Korngrenzenphase

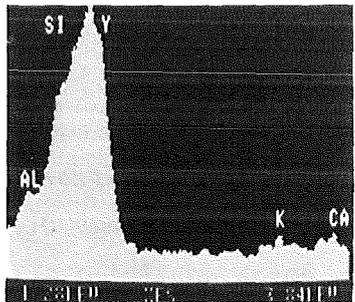


Abb. 3.17.: SSN(Y,Al)
Amorphe Korngrenzenphase

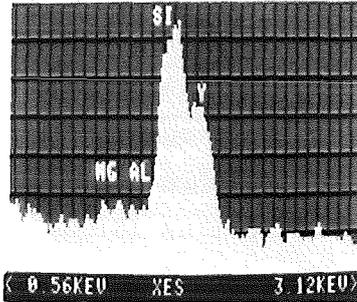


Abb. 3.18.: SRBSN(Y,Al,Mg)
Kristalline Korngrenzenphase

Abb. 3.13.-3.18.: STEM-EDX-Punktanalysen in größeren Tripelpunkts-
bereichen der untersuchten Materialien im An-
lieferungszustand.

Neben diesen beiden Elementen wurden keine Weiteren in den kristallinen Korngrenzenphasenanteilen dieses Materials nachgewiesen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 3.1. liegt also der Schluß nahe, daß es sich bei diesen Bereichen um das Yttriumsiliziumoxinitrid $Y_5(SiO_4)_3N$ handelt.

Die Tripelpunktsbereiche des SSN(Y,Al,Ti) weisen stark unterschiedliche Zusammensetzungen auf (Abb. 3.15. und Abb. 3.16.). Die im Anlieferungszustand vollkommen amorphe Korngrenzenphase ist sehr inhomogen, so daß es im Zusammenwirken mit CaO-Verunreinigungen durchaus zur Ausbildung so niedriger Eutektika, wie in 2.2.3.6. beschrieben, kommen kann.

Tritt irgendwo im Gefüge ein solches Eutektikum auf (bei diesem Material bei $1242^{\circ}C$; Abb. 2.12.), so sind der maximalen Einsatztemperatur natürlich klare Grenzen gesetzt. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften zeigen eine rapide Verschlechterung oberhalb dieser Temperatur (vgl. Kapitel 4 und 5).

Durch Glühen können die amorphen Tripelpunktsbereiche auskristallisiert werden; röntgenographisch wurde $Y_2Si_2O_7$ nachgewiesen - STEM/EDX-Analysen weisen entsprechend in vielen kristallisierten Tripelpunktsbereichen ein Y/Si Konzentrationsverhältnis von etwa 1 : 1 auf. Daneben wurden immer geringe Al-Gehalte gefunden.

Das Material SRBSN(Y,Al,Mg) weist dagegen wesentlich homogenere Tripelpunktszusammensetzungen als das SSN(Y,Al,Ti) auf (Abb. 3.18.); die Tripelpunktsbereiche liegen in kristalliner Form vor. Unter Einbeziehung der röntgenographischen Untersuchungen in 3.1., wobei leicht verzerrte Mellilit-Strukturen ($Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$) festgestellt wurden, liegt die Vermutung nahe, daß diese Verzerrung des Gitters durch partielle Al, Mg, O-Einlagerungen, ähnlich den Magnesium-SiAlONen (Kapitel 2.2. und 3.4.), hervorgerufen wird. Lokal können aber auch in Verbindung mit den, in den amorphen Korngrenzenfilmen angereicherten CaO-Verunreinigungen, eutektische Zusammensetzungen, wie in Abb. 2.11. gezeigt, erreicht werden; diese bewirken, daß oberhalb dieser Temperatur ($\sim 1300^{\circ}C$) die Materialeigenschaften drastisch absinken (vgl. Kapitel 4 und 5).

3.3.4. Die Einschlüsse

In den hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien treten grundsätzlich zwei verschiedene Einschlußtypen auf:

zum einen etwa 0,4 bis 5 μm große Partikel, die ähnlich den Si_3N_4 -Körnern von Korngrenzenphase umgeben sind (Abb. 3.19.), zum anderen wesentlich kleinere intragranulare Einschlüsse (0,03-0,7 μm) in den Siliziumnitridkörnern selbst (Abb. 3.20). Abhängig von Art und Menge der Verunreinigungen (hier vor allem Fe, W, Ti ...) weisen die verschiedenen Si_3N_4 -sorten die einen oder anderen Einschlußtypen, mehr oder weniger häufig und mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen auf. Im Einzelnen ergab sich folgendes:

Im HPSN(Mg) treten überwiegend Partikeleinschlüsse auf, die eine (Fe,Mn) · Si Zusammensetzung nahelegen (Abb. 3.21.). Es sind jedoch in diesem Material auch intragranulare Einschlüsse im Si_3N_4 -Korn vorhanden, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen, aber noch zusätzliche Spuren von Kalium enthalten (vgl. Abb. 3.22.).

Das HPSN(Y) hat fast ausschließlich Partikeleinschlüsse mit einer Zusammensetzung gemäß Abb. 3.23.; übereinstimmend mit den röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich das Konzentrationsverhältnis der Verbindung FeSi_2 . Die wenigen im HPSN(Y) vorhandenen Einschlüsse im Si_3N_4 -Korn haben etwa die gleiche Zusammensetzung, wie die Partikeleinschlüsse.

Der Werkstoff SSN(Y,Al,Ti) weist sehr viele intragranulare Einschlüsse im Si_3N_4 -Korn auf, welche eine Silizium-Titan-Zusammensetzung gemäß Abb. 3.24. haben - Partikeleinschlüsse treten nur vereinzelt auf.

Das Material SSN(Y,Al) weist dagegen verhältnismäßig wenig intragranulare Einschlüsse in Si_3N_4 -Körnern auf, hat aber sehr viele und große Partikeleinschlüsse. Diese Partikel zeigen die Intensitätsverhältnisse der röntgenographisch identifizierten Verbindungen Fe_2Si (hier nicht abgebildet) und WSi_2 (Abb. 3.25.).

Im nachgesinterten SRBSN(Y,Al,Mg) treten nur ganz vereinzelt intragranulare Einschlüsse in Si_3N_4 -Körnern auf, die ein Eisen-Silizium-Intensitätsverhältnis ähnlich Abb. 3.23. aufweisen, also wahrscheinlich ebenso FeSi_2 -Verbindungen sind. Daneben gibt es häufiger Eisensilizid-Partikeleinschlüsse, in denen auch die Eisenbegleiter Ti, Cr, Ni und Mn enthalten sind (Abb. 3.26.); es wurden sogar Zink-Silizid Partikel gefunden.

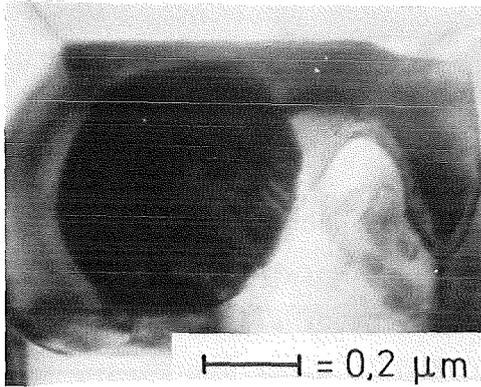


Abb. 3.19.: Partikeleinschluss am Beispiel des SSN(Y,Al)

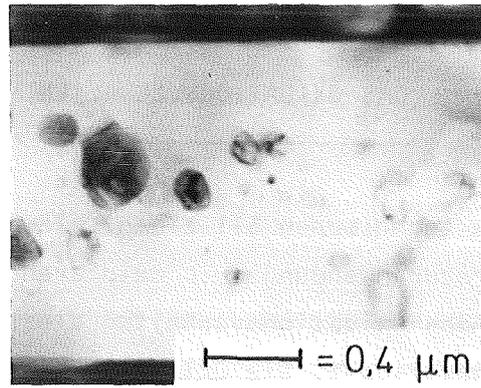


Abb. 3.20.: Intragranulare Einschlüsse im Si₃N₄-Korn des SSN(Y,Al,Ti)

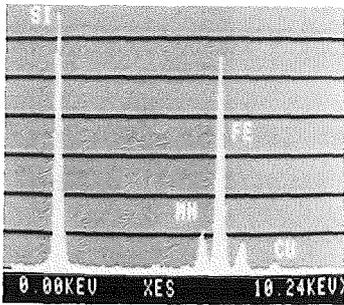


Abb. 3.21.: HPSN(Mg) Partikeleinschluss

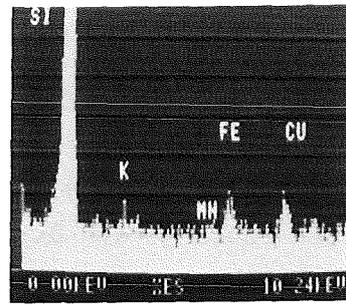


Abb. 3.22.: HPSN(Mg) Intragranularer Einschluss

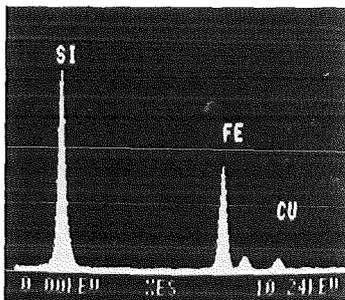


Abb. 3.23.: HPSN(Y) Partikeleinschluss

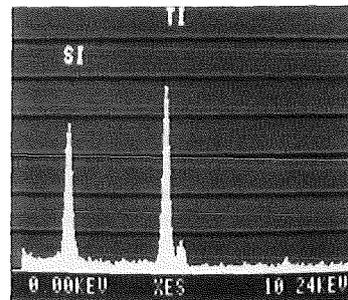


Abb. 3.24.: SSN(Y,Al,Ti) Intragranularer Einschluss

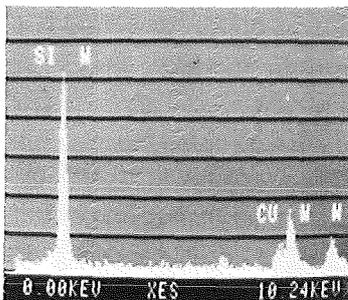


Abb. 3.25.: SSN(Y,Al) Partikeleinschluss

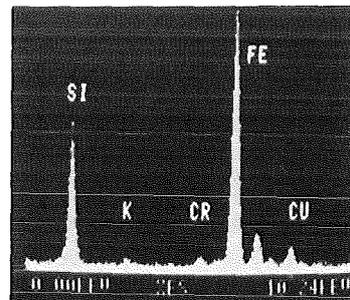


Abb. 3.26.: SRBSN(Y,Al,Mg) Partikeleinschluss

4. DAS OXIDATIONSVERHALTEN

Da die technischen Siliziumnitridwerkstoffe hauptsächlich für Hochtemperaturanwendungen in oxidierender Atmosphäre entwickelt worden sind, wurde das Oxidationsverhalten dieser Materialien vor allem in trockener Luft untersucht. Die Oxidationsversuche wurden in einer Thermowaage vom Typ 409 E der Firma Netzsch, Selbst durchgeführt; gegenüber der in /152/ beschriebenen Anlage, wurde lediglich ein verbesserter Trägerfrequenzmeßverstärker verwendet, sodaß die Meßempfindlichkeit auf 5 mg pro Schreiberbreite erhöht werden konnte. Alle Probenoberflächen wurden für die Oxidationsuntersuchungen mit 1 µm Diamantpaste feinpoliert.

Um das komplexe Oxidationsverhalten technischer Siliziumnitridmaterialien mit verschiedenen Korngrenzenphasenzusammensetzungen näher erläutern zu können, werden zunächst die Oxidationsmechanismen reiner Siliziumbasiswerkstoffe und die vorhandenen Oxidationsmeßdaten technischer Siliziumnitridmaterialien vorgestellt.

4.1. Grundlagen und Literaturlauswertung

Während der Oxidationsmechanismus des reinen Siliziums weitgehend abgesichert ist, bestehen noch Unsicherheiten bei der Erklärung des Oxidationsverhaltens des reinen Siliziumnitrids. Sowohl graduell unterschiedliche, als auch gänzlich konträre Meinungen werden bei der Erläuterung der Oxidationsvorgänge in technischen Siliziumnitridwerkstoffen mit verschiedenen Korngrenzenphasenzusammensetzungen geäußert.

In diesen technischen Siliziumnitridmaterialien können neben der normalen, parabolischen Oxidationskinetik auch katastrophale Oxidationsreaktionen /153/, sowie logarithmische Kinetiken (vgl. 4.2.1.) auftreten. Aus diesem Grunde werden zunächst die theoretischen Bedingungen für das Zustandekommen verschiedener Oxidationskinetiken näher erläutert.

4.1.1. Kinetik des Oxidschichtwachstums

Bei den Oxidationsversuchen mit den hier untersuchten Si_3N_4 -Qualitäten traten in der Regel parabolische Abhängigkeiten auf; lediglich das HPSN(Y) wies eine logarithmische Kinetik auf. Eine parabolische Oxidation ergibt sich, wenn die Diffusion eines der Reaktionspartner durch einen Trennbereich mit einem konstanten Konzentrationsgradienten geschwindigkeitsbestimmend. Im Gegensatz zu vielen Metallen, diffundiert bei Siliziumnitridmaterialien in der Regel der Sauerstoff durch die dichte, schützende Deckschicht an die Grenzfläche Schicht/Matrix. Die Siliziumdiffusion durch die SiO_2 -Schicht ist temperaturabhängig zwischen 3 und 6 Zehnerpotenzen geringer als die Sauerstoffdiffusion und somit für das Oxidationsverhalten vernachlässigbar /157/. Eine Herleitung der Oxidationskinetik für Silizium /154/ ist analog auf die Siliziumnitridoxidation übertragbar. Bei Ausbildung einer dichten, schützenden Oxidschicht muß also der Sauerstoff an der Grenzfläche Gas/Schicht in der Schicht gelöst werden, durch die Schicht zur Grenzfläche Schicht/Matrix diffundieren und dort mit der Matrix reagieren (Abb. 4.1.); hierbei muß der Materiestrom im stationären Zustand für die drei Teilvorgänge gleich sein

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad (4.1.)$$

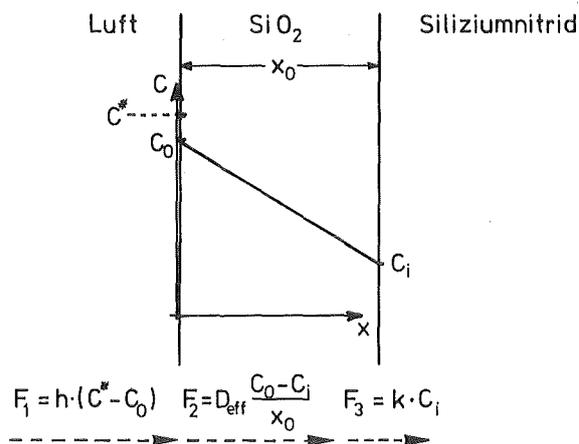


Abb. 4.1.: Sauerstofftransportmodell für den Oxidationsvorgang in Si_3N_4 (nach /154/).

Der Sauerstoffstrom in die äußere Oxidoberfläche wird angenommen zu:

$$F_1 = h \cdot (C^* - C_0) \quad (4.2.)$$

h = Gasphasentransportkoeffizient
 C_0 = Konzentration des gelösten Sauerstoffs an der äußeren Oxidoberfläche
 C^* = Gleichgewichtskonzentration des gelösten Sauerstoffs in der Oxidschicht. Bei der Lösung von O_2 als Molekül ist diese über eine Konstante mit dem Sauerstoffpartialdruck verbunden.
 $C^* = K \cdot p_{O_2}$ (Henry'sches Gesetz)

Der Sauerstoffstrom durch die SiO_2 -Schicht wird nach dem 1. Fick'schen angesetzt:

$$F_2 = -D_{eff} \cdot \frac{dc}{dx} = D_{eff} \cdot \frac{C_0 - C_i}{x_0} \quad (4.3.)$$

D_{eff} = effektiver Sauerstoffdiffusionskoeffizient durch die Schicht
 C_i = Konzentration des gelösten Sauerstoffs an der Grenzfläche SiO_2/Si_3N_4
 x_0 = Oxidschichtdicke

Der Sauerstoffstrom durch die Grenzfläche Oxid/Grundmaterial wird durch eine lineare Beziehung beschrieben:

$$F_3 = k \cdot C_i \quad (4.4.) \quad k = \text{Geschwindigkeitskoeffizient}$$

Nach Elimination von C_0 und C_i ergibt sich der Materialstrom zu:

$$F = F_1 = F_2 = F_3 = \frac{k \cdot C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{eff}}} \quad (4.5.)$$

Ist N_1 die Zahl der Oxidationsmittelmoleküle, die ein Einheitsvolumen der Oxidschicht beinhaltet, so wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht beschrieben durch:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{\frac{k \cdot C^*}{N_1}}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{eff}}} \quad (4.6.)$$

Die Ausgangsannahme für diese Herleitung ist, daß zu Beginn der Untersuchung bereits eine dünne Oxidschicht der Dicke x_i vorhanden war;

es ergibt sich daraus die Randbedingung:

$$x_0 = x_i \quad \text{zur Zeit} \quad t = 0 \quad (4.7.)$$

Die Integration obiger Differentialgleichung und das Einsetzen der Randbedingungen führt zu:

$$x_0^2 + Ax_0 = Bt + x_i^2 + Ax_i \quad (4.8.)$$

dies kann umgeschrieben werden zu:

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t+\tau) \quad (4.9.)$$

mit:

$$A = 2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (4.10.)$$

$$B = \frac{2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot C^*}{N_1} \quad (4.11.)$$

$$= \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad (4.12.)$$

Die Größe τ entspricht einer Verschiebung der Zeitkoordinate, welche die Anwesenheit der anfänglichen Oxidschichtdicke x_i korrigiert.

Die Lösung der quadratischen Gleichung führt zu:

$$\frac{x_0}{A/2} = \left[1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (4.13.)$$

Für verhältnismäßig kurze Oxidationszeiten ($t \ll \frac{A^2}{4B}$) reduziert sich Gl. 4.13. auf ein lineares Oxidationsgesetz:

$$x_0 \cong \frac{B}{A} \cdot (t+\tau) \quad (4.14.)$$

Für längere Zeiten ($t \gg \frac{A^2}{4B}$) ergibt sich eine parabolische Oxidationskinetik:

$$\frac{x_0}{A/2} \cong \left(\frac{t}{A^2/4B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.15.)$$

oder:

$$x_0^2 \cong B \cdot t \quad (4.16.)$$

Hierbei ist B die parabolische Geschwindigkeitskonstante.

Nimmt man, wie bei MgO-heißgepresstem Siliziumnitrid, an, daß die Oxidschicht nicht schützend und die Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs in die Korngrenzenphase oder die Auswärtsdiffusion des Magnesiums aus der Korngrenzenphase in die Deckschicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist (vgl. 4.1.3.2.), so läßt sich hierzu analog eine parabolische Kinetik^{*)} herleiten, einfach indem man die Phasengrenzen verschiebt (vgl. Abb. 4.2.). Wichtig hierbei ist, daß die Diffusion eines der Reaktionspartner durch ein Gebiet mit konstanten Konzentrationsgradienten der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Dann ändern sich dadurch lediglich die Koeffizienten, nicht aber die Kinetik.

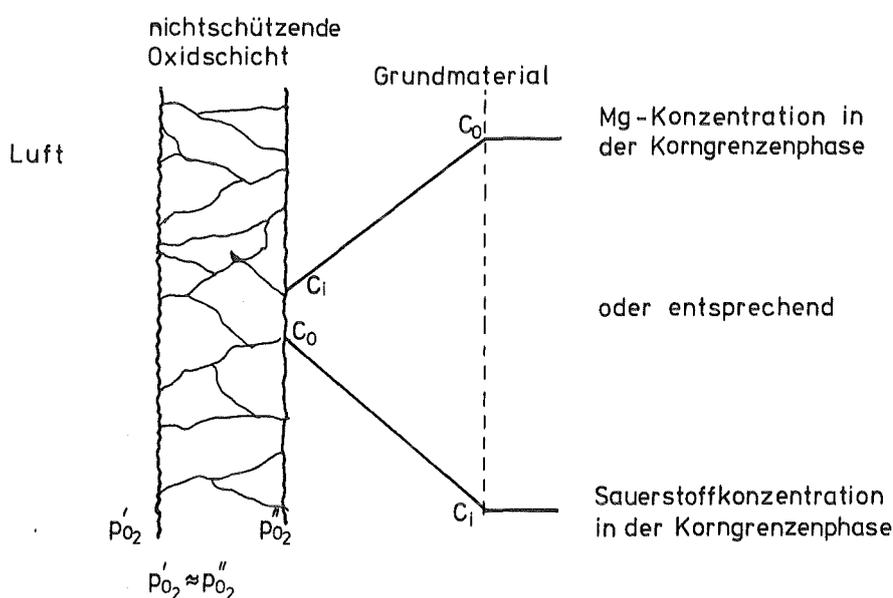


Abb. 4.2.: Analogien zur Herleitung der parabolischen Kinetik bei geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsvorgängen in einem Gebiet mit linearem Konzentrationsgefällen unterhalb einer nichtschützenden Deckschicht.

Eine Änderung der Oxidationskinetik tritt jedoch ein, wenn sich eine dichte, schützende Oxidschicht ausbildet, aber durch gasförmige Reaktionsprodukte (hier z.B. N_2) an der Grenzfläche Oxidschicht/Grundmaterial oder in der Oxidschicht Blasen entstehen; dies ist wahrscheinlich beim HPSN(Y) der Fall (vgl. 4.2.1.). Durch Hohlraumbildung in der Zunderschicht von Metallen konnte das logarithmische Oxidationsgesetz für dicke Oxidfilme

^{*)} Die Bezeichnung Kinetik wird verwendet, da hier meist ein Zusammenhang zwischen Zeitabhängigkeit der Reaktion und Reaktionsmechanismus besteht.

hergeleitet werden /155/. Wendet man die dort gemachten Annahmen auf die logarithmische Oxidation des HPSN(Y) an, so ergibt sich folgendes (vgl. Abb. 4.3.):

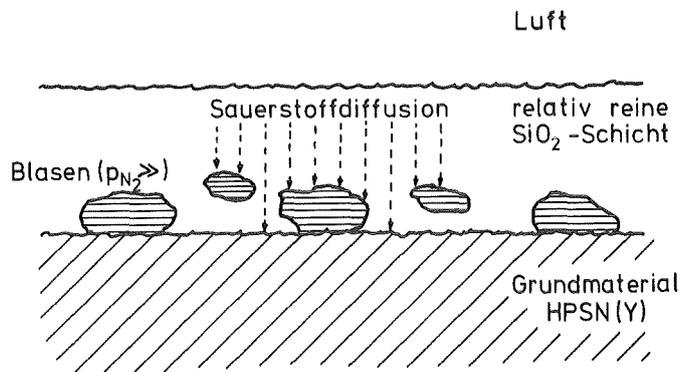


Abb. 4.3.: Schemazeichnung der Blasenbildung an der Grenzfläche Oxidschicht/Grundmaterial beim HPSN(Y).

Man nimmt an, daß die Sauerstoffdiffusion durch eine relativ reine, dichte SiO₂-Deckschicht (vgl. Kap. 6) der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist; außerdem bilden sich durch die Reaktion des Si₃N₄ mit Sauerstoff an der Grenzfläche Oxidschicht/Grundmaterial Blasen mit einem hohen Stickstoffpartialdruck. Ist nun das in 4.1.2. beschriebene "Hangeln" molekularen Sauerstoffs durch das SiO₂-Gitter der Sauerstoffnachschubweg zum Reaktionsort (innere Grenzfläche), so wird durch die Blasenbildung*) der wirksame Diffusionsquerschnitt auf einen Bruchteil $\theta = \frac{q_t}{q_0} < 1$ verringert. Hierin bedeutet q₀ der anfängliche Diffusionsquerschnitt ohne Blasen und q_t, der noch von Blasen freie Diffusionsquerschnitt nach einer Oxidationszeit t. Für die Abnahme des wirksamen Diffusionsquerschnittes erhält man

$$- d\theta = \theta \cdot k_1 \cdot dm \quad (4.17.)$$

bzw. nach Integration

$$\theta = k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot m} \quad (4.18.)$$

Mit dm wird hierin die Gewichtszunahme bezeichnet.

Setzt man das Schichtdickenwachstum $\frac{dx}{dt}$ der blasenfreien Oxidschicht

*) Die Verringerung des wirksamen Diffusionsquerschnitts kann natürlich auch an Stelle der Blasen durch teilweise auskristallisierte Oxidschichtbereiche mit erheblich niedrigerem Diffusionskoeffizienten erfolgen.

umgekehrt proportional der Schichtdicke selbst,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_O}{x} \quad (4.19.)$$

so ergibt sich für die blasenfreie Oxidschicht ein parabolisches Schichtdickenwachstum (wie z.B. bei der Oxidation von reinem Silizium)

$$x^2 = 2k_O' \cdot t \quad (4.20.)$$

$$x = k_O'' \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (4.21.)$$

Die Massenänderung der Oxidationsprobe mit blasenhaltiger Deckschicht ist dann:

$$\frac{dm}{dt} = k_O \cdot \theta \cdot \frac{dx}{dt} = k_O \cdot k_O'' \cdot \frac{1}{2} t^{-\frac{1}{2}} \cdot k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot m} \quad (4.22.)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_3 \cdot t^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-k_1 \cdot m} \quad (4.23.)$$

Integriert man diesen Ausdruck, so ergibt sich das logarithmische Oxidationsgesetz (vgl. /156/)

$$m = k_5 + k_6 \cdot \ln t \quad (4.24.)$$

Eine solche Oxidationsschicht ergibt sich beim HPSN(Y) bei Temperaturen < 1450°C (vgl. 4.2.1.).

4.1.2. Oxidationsverhalten reiner Siliziumbasiswerkstoffe

Die passive Oxidation von Si, SiC und Si₃N₄ führt zur Bildung einer amorphen und/oder kristallinen reinen SiO₂-Deckschicht. Es entsteht in den meisten Fällen Cristobalit als kristalline SiO₂-Phase.

Die bei Anwesenheit von Mineralisatoren in diesem Temperaturbereich stabile SiO₂-Phase wäre Tridymit. Die Diffusion des Sauerstoffs erfolgt bei einer glasigen SiO₂-Schicht als Volumendiffusion, bei einer kristallinen Schicht dagegen als Volumen- und Korngrenzendiffusion. Die Volumendiffusion des Sauerstoffs durch SiO₂-Glas und Cristobalit wurde von Schaeffer /157/ anhand der β-Cristobalitstruktur diskutiert, denn die Glasstruktur kann auch als gestörte Cristobalitstruktur angesehen werden.

4.1.2.1. Sauerstoffdiffusion durch SiO₂

Im SiO₂ ist die Sauerstoffdiffusion in Form von Netzwerksauerstoff D_O und als molekular im SiO₂ gelöster Sauerstoff D_{O₂} möglich. Entscheidend für den Diffusionsvorgang ist die Mitwirkung von molekular gelöstem Sauerstoff. Zwei Gründe sprechen für diese Schlußfolgerung:

1. die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges ($\sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ist wesentlich kleiner als die Bindungsenergie einer Si-O-Einzelbindung ($\sim 465 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) sodaß ein Aufbrechen der Si-O Bindung bei der Sauerstoffdiffusion nicht stattfindet.
2. der Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizient ist in reinem SiO₂ direkt proportional zum Sauerstoffpartialdruck. ($D_{\text{O}} \sim p_{\text{O}_2}$).

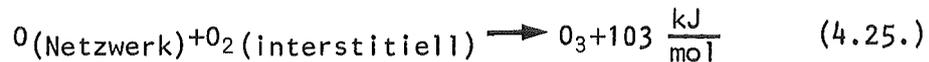
Der Sauerstofftransport läuft bei der Diffusion durch SiO₂ wie folgt ab:

Für den Netzwerksauerstoff stellt ein in seiner Nähe befindliches O₂-Molekül einen interstitiellen Defekt dar. Der Netzwerksauerstoff benutzt nun das O₂-Molekül als Vehikel für seinen Transport, indem er durch ein in seiner Nähe befindliches Sauerstoffatom eines O₂-Moleküls ausgetauscht wird, und so seinen "Brückensauerstoff-Platz" verläßt. An anderer Stelle kann nun dieses, jetzt im O₂-Molekül befindliche, ursprüngliche Netzwerksauerstoffatom wieder nach dem gleichen Mechanismus als Netzwerksauerstoff eingebaut werden. Den Transport des O₂-Moleküls kann man sich also als ein "Hangeln" entlang der ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$)-Verzweigungen unter ständigem Austausch von Sauerstoffatomen zwischen Molekül und Netzwerk vorstellen, also einen indirekten Zwischengittermechanismus in einem Festkörper.

Die relativ geringen Diffusionsaktivierungsenergien ($100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) im Vergleich zur Si-O-Bindefestigkeit ($\sim 465 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) lassen sich folgendermaßen erklären:

Nach dem kovalenten SiO₂-Bindungsmodell kann sich das O₂-Molekül mit seinen beiden Sauerstoffatomen in den Einflußbereich eines Siliziumatoms anlagern. Der Sauerstoffaustausch zwischen Molekül und Netzwerk erfolgt dann äquidistant zum Silizium, jedoch ein "Aufbrechen" der Si-O-Si Bindung im eigentlichen Sinne findet nicht statt.

Die Ozonbildung in einem aktivierten Übergangszustand könnte als Vorstufe des Sauerstoffaustausches aufgefaßt werden (der Austausch findet durch eine Rotation des Ozonmoleküls statt). Die exotherme Wärmetönung der Ozonbildungsreaktion legt einen derartigen Austauschmechanismus nahe:



4.1.2.2. Oxidation von reinem Silizium

Beim reinen Silizium besteht der Oxidationsvorgang in seinem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus einer Bewegung molekularer Sauerstoffs durch die reine SiO_2 -Reaktionsschicht nach oben erläuterten Mechanismus. Die Aktivierungsenergie des Oxidationsvorganges beträgt im Temperaturbereich 1150^0 - 1350^0C entsprechend etwa $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /158/.

Bei der Oxidation von Silizium, ist neben dem gesagten das Auftreten von O_2^{n-} -Spezies (O_2^- oder O_2^{2-}) als Sauerstoffträger in der Literatur wiederholt diskutiert worden. Dies geht auf Versuche zurück, bei denen durch Anlegen elektrischer Felder durch entsprechende Polung die Siliziumoxidation beschleunigt oder verlangsamt werden konnte /159/.

Es wurde jedoch auch gezeigt /160/, daß elektrolytische Effekte die Bildung von Sauerstoffionen in einer solchen Anordnung verursacht haben könnten und hiermit keine Aussagen über den feldfreien Oxidationsvorgang gemacht werden können. Die Frage nach ionaren Ladungsträgern in extrem reinen SiO_2 -Schichten ist somit noch offen.

4.1.2.3. Oxidation von "reinem" Siliziumnitrid

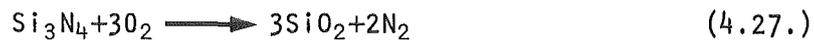
Die Literaturdaten der Oxidation des weitgehend "reinen" Siliziumnitrids (Si_3N_4 -Pulver und CVD- Si_3N_4) streuen relativ stark. Es fällt jedoch auf, daß die Geschwindigkeiten im Bereich 1200^0 - 1400^0C bis zu 3 Zehnerpotenzen niedriger liegen als nach folgender Gleichung /161/ zu erwarten wäre:

$$k_{p, SiO_2} \approx 2D_O = 2D_{O_2} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_O} \quad (4.26.)$$

- Hierin ist:
- D_O = Diffusionskoeffizient des Netzwerksauerstoffs im SiO_2 -Glas (d.h. der gemessene Tracer-Diffusionskoeffizient).
 - D_{O_2} = Diffusionskoeffizient des im SiO_2 -Glas gelösten molekularen Sauerstoffs.
 - C_{O_2} = Konzentration des gelösten molekularen Sauerstoffs.
 - C_O = Konzentration des Netzwerksauerstoffs (d.h. beim SiO_2 der gesamte in Form der Brückenbindung vorliegende Sauerstoff).

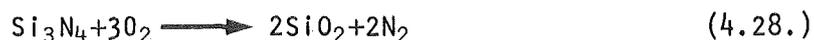
Für diese kleinen Oxidationsraten können drei mögliche Ursachen angeführt werden:

1. Der durch die Oxidation des Si_3N_4 freigesetzte Stickstoff verlangsamt den weiteren Fortschritt der SiO_2 -Bildung. Der nach der Reaktion



freigesetzte Stickstoff kann den Oxidationsfortschritt durch die geringe Stickstofflöslichkeit ($\sim \frac{1}{100}$ der Sauerstofflöslichkeit) und den niedrigen N_2 -Diffusionskoeffizienten ($\sim \frac{1}{10}$ des O_2 -Diffusionskoeffizienten) im SiO_2 -Glas und somit durch die geringe Stickstoff-Permeation durch SiO_2 -Glas behindern (N_2 -Permeation $\sim \frac{1}{1000}$ der O_2 -Permeation). Der an der Grenzfläche Si_3N_4/SiO_2 gebildete Stickstoff kann also nur langsam abtransportiert werden, sodaß dort hohe Stickstoffpartialdrücke entstehen.

2. Gegen eine Stickstoffdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht jedoch folgende Überlegung:
Zwar sind die Stickstofflöslichkeit und der N_2 -Diffusionskoeffizient in Glas erheblich niedriger als die entsprechenden Werte des Sauerstoffes, jedoch ist bei der Oxidation der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs für die Reaktion



erheblich höher als der Sauerstoffdruck. Bevor der Stickstoffdruck aber so stark ansteigen würde, würden sich Blasen o.ä. in der Oxid-

schicht bilden und damit den Stickstoffpartialdruck senken, sodaß die Sauerstoffdiffusion trotzdem geschwindigkeitsbestimmend bleiben könnte. Das Vorhandensein von N_2 in der Oxidschicht reduziert aber die Menge des löslichen Sauerstoffs, wodurch die Oxidationsrate absolut gegenüber der Si-Oxidation vermindert werden kann /162/.

3. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die auf Si_3N_4 sich bildenden Oxidationsprodukte von der bisher festgestellten SiO_2 -Glas/Cristobalit-Zusammensetzung abweichen. Zum Beispiel besteht auch die Möglichkeit der Bildung von Hochtemperatur-Tridymit, von dem bekannt ist, daß er einen um etwa 3 Zehnerpotenzen niedrigeren Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten besitzt als reines SiO_2 -Glas. Je nach Verunreinigungsanteil (und/oder die Kristallisation von SiO_2 -Glas beeinflussender Faktoren, wie Wasserdampfpartialdruck oder Stöchiometrie) und somit je nach Tridymitanteil im Oxidationsprodukt, würde man dann entsprechend reduzierte Oxidationsraten erwarten.

Neben den, gegenüber dem Silizium, wesentlich geringeren Geschwindigkeitskoeffizienten, wurden beim reinen Si_3N_4 in der Regel auch deutlich höhere Aktivierungsenergien gemessen. Auch wurde schon bei niedrigeren Temperaturen (1100^0-1300^0C) eine p_{O_2} -Unabhängigkeit beobachtet. Die Ursache dafür könnte in der Abführung des Stickstoffs von der Si_3N_4/SiO_2 -Phasengrenze als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt oder in der Bildung mehrkomponentiger Gläser, die ja eine p_{O_2} -unabhängige O_2 -Diffusion haben, gesehen werden. Die verstärkte Oxidation oberhalb 1400^0C wird auf einen abgeänderten Sauerstofftransport (viskose Fließeinheiten) zurückzuführen sein/157/. Die p_{O_2} -Unabhängigkeit des Oxidationsvorganges ist dann im oberen Bereich dadurch gegeben, daß die Sauerstoffdiffusion in "mehrkomponentigen" Gläsern (z.B. Eisen- und Kalziumverunreinigungen) p_{O_2} -unabhängig ist.

Es muß offen gelassen werden, welcher der angeführten Gründe im Einzelfall für die abgesenkten Oxidationsraten des Si_3N_4 verantwortlich gewesen ist /157/; es gibt jedoch auch Meßergebnisse, wo die Oxidationsraten gegenüber der Si-Oxidation nur relativ wenig erniedrigt sind /163/ und Messungen, die nur wenig erhöhte Aktivierungsenergien ($Q \approx 142-146 \frac{kJ}{mol}$)

ergeben haben /164/. Dies legt die Sauerstoffdiffusion durch eine SiO_2 -Schicht als geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsschritt nahe.

4.1.3. Oxidationsverhalten technischer Siliziumnitridmaterialien

Das Oxidationsverhalten von technischen Si_3N_4 -Produkten mit einem oder mehreren Sinterhilfsmittelzusätzen (Y,Al,Ti,Mg) und deutlichen Verunreinigungsgehalten (Ca,Fe) ist noch komplizierter als die Oxidation des reinen Si_3N_4 oder Si. Es treten hierbei vollkommen andere Oxidationsmechanismen als bei der Oxidation von reinem Si_3N_4 -Pulver bzw. CVD- Si_3N_4 auf. Die wenigen bekannten Untersuchungsergebnisse konzentrieren sich im Wesentlichen auf kommerzielles, MgO-haltiges HPSN. Neben verschiedensten kristallinen Silikatphasen bildet sich bei der Oxidation technischer Siliziumnitridmaterialien eine Alkalien, Erdalkalien, Eisen, Aluminium, Yttrium und Titan enthaltende silikatische Glasphase. Da diese mehrkomponentigen Silikatgläser, die ja in ähnlicher Zusammensetzung auch in den Korngrenzenphasen des Grundmaterials auftreten, wesentlich das Oxidationsverhalten und auch das Kriechverhalten beeinflussen, soll im Folgenden auf die in diesen Materialien ablaufenden Diffusionsprozesse eingegangen werden.

4.1.3.1. Diffusionsvorgänge in mehrkomponentigen Silikatgläsern

Diffusionsgesteuerte Eigenschaften von Gläsern lassen sich zunächst nach der Beweglichkeit der das Glas bildenden Bausteine klassifizieren. Die deutlich stärker beweglichen Netzwerkwanderionen (z.B. Alkali- und Erdalkalitionen) bestimmen Eigenschaften wie elektrische Ionenleitfähigkeit, Ionenaustausch (chemischer Angriff), elektrische und mechanische Relaxationsvorgänge (innere Reibung). Die am wenigsten beweglichen Teilchen (Netzwerkbildner wie Sauerstoff und Silizium) kontrollieren reaktionskinetische Abläufe an Phasengrenzen (Auflösung kristallinen Materials durch eine Glasschmelze), Entmischungs- und Entglasungsreaktionen,

sowie das viskose Fließen. Die Erklärung einer makroskopischen Transporteigenschaft (Oxidation und Kriechen) erfordert zuerst eine Definition der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies, also des maßgeblichen Diffusionsmechanismus. Erschwert wird die Bestimmung durch die vielzähligen Abhängigkeiten (z.B. chemische Zusammensetzung der Gläser, Umgebungseinflüsse, Verunreinigungseinflüsse) denen derartige diffusionsgesteuerte Eigenschaften unterliegen. Einen ersten Hinweis auf das geschwindigkeitsbestimmende Teilchen, kann ein Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusionskoeffizienten des betreffenden Teilchens mit der Aktivierungsenergie des entsprechenden Transportvorganges erbringen. Bei den netzwerkbildnergesteuerten Prozessen in silikatischen Systemen ist vor allem der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff (aber auch der von Silizium) von Interesse.

Der Sauerstoff kann in mehrkomponentigen Silikatgläsern nicht nur "brückenbildend", sondern auch "nicht-brückenbildend", sowie bei alkalireichen Schmelzen auch als freies Sauerstoffion vorliegen, weshalb mit einer entsprechenden Anzahl verschiedener Sauerstoffdiffusionskoeffizienten gerechnet werden muß; desweiteren ist auch die Wanderung größerer Silikatanionenkomplexe zu berücksichtigen. Der Sauerstoffdiffusionsmechanismus ist hier vollkommen anders geartet, als der Sauerstoff-Transport in reinem SiO_2 -Glas unter Nutzung von interstitiellen O_2 -Molekülen (wie in 4.1.2.1. beschrieben). Der Unterschied wird vor allem auch durch die verschiedene Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit deutlich. Während die Sauerstoff-Diffusion in reinem SiO_2 -Glas direkt proportional dem Sauerstoff-Partialdruck ist, ist bei den wenigen bisher untersuchten mehrkomponentigen Gläsern (oberhalb T_g) entweder gar keine oder nur eine geringe Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gefunden worden.

Bemerkenswert ist auch, daß, obwohl mehrkomponentige Gläser im Temperaturbereich 1100°C bis 1400°C um viele Zehnerpotenzen weniger viskos sind, die Sauerstoffdiffusionsaktivierungsenergie für die Netzwerksauerstoffselbstdiffusion mit $174\text{-}227 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /157/ erheblich größer ist als im SiO_2 -Glas. Auch die O_2 -Diffusion in mehrkomponentigen Gläsern besitzt höhere Aktivierungsenergien ($\sim 134\text{-}222 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /157/) als im SiO_2 -Glas.

Da die Diffusion von O_2 und Netzwerksauerstoff bei höheren Temperaturen

ähnliche Aktivierungsenergien aufweisen, wurde diskutiert /157/, ob auch hier eine Wechselwirkung zwischen O_2 -Molekülen und Netzwerk-Sauerstoffen stattfindet. An die Stelle des physikalisch gelösten Sauerstoffs (interstitielles O_2) bei der Sauerstoffdiffusion durch eines SiO_2 (Abschnitt 4.1.2.1.) könnte bei der Sauerstoffdiffusion durch mehrkomponentige Silikatgläser der chemisch gelöste Sauerstoff treten. Als Ursache für die chemische Löslichkeit werden die meist als Verunreinigung vorliegenden polyvalenten Kationen (z.B. $Fe^{2+}/^{3+}$) angesehen. Wie in /157/ gezeigt, müßte sich dann eine Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit gemäß $p_{O_2}^{1/4}$ einstellen.

Ein Vergleich der Messungen von Tracer-Diffusionskoeffizienten verschiedener Elemente an einem alkalifreien Silikatglas (40 CaO-20 Al_2O_3 -40 SiO_2) haben gezeigt (vgl. Abb. 4.4.), daß oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Sauerstoff am beweglichsten und Silizium am unbeweglichsten ist; unterhalb T_g hat Silizium den größeren Diffusionskoeffizienten als Sauerstoff. Knapp oberhalb der Transformationstemperatur nimmt der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient stark zu, während der Siliziumdiffusionskoeffizient im Einfrierbereich keine drastische Veränderung erfährt; daraus ist zu schließen, daß die Siliziumdiffusion weitgehend unabhängig vom Vernetzungsgrad ist; wogegen die Sauerstoffdiffusion mit dem Vernetzungsgrad, also der Viskosität des Glases, korrelierbar zu sein scheint. Die unterschiedliche Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Transformationstemperatur läßt sich durch eine Änderung des Charakters der chemischen Bindung erklären. Durch einen bestimmten Depolymerisationsgrad bei hohen Temperaturen nimmt der kovalente Bindungsanteil in der Si-O-Bindung gegenüber den Bindungsverhältnissen unterhalb T_g zu. Eine Vergrößerung des kovalenten Bindungsanteils bedeutet aber eine Abnahme des Sauerstoffradius und eine Zunahme des Siliziumradius, d.h. für den Sauerstofftransport oberhalb T_g könnten im wesentlichen die kovalent gebundenen Sauerstoffe an den Ecken depolymerisierter Silikatanionenkomplexe verantwortlich sein.

In /155/ wird die Aktivierungsenergie für die Sauerstoff-Tracerdiffusion in einem 40 CaO - 20 Al_2O_3 - 40 SiO_2 -Glas (Gew. %) oberhalb der Glasübergangstemperatur mit $398 \pm 85 \frac{kJ}{mol}$ angegeben. Bei größerer Vernetzung,

unterhalb T_g , wird dagegen von den Sauerstoffen ein relativ starres "Anionen-Gitter" aufgebaut; die Sauerstoffbeweglichkeit wird reduziert, wohingegen den kleinen Siliziumionen interstitielle Diffusionswege zur Verfügung stehen /157/.

Diese Grundvorstellungen der Diffusionsvorgänge wurden zwar alle an einfachen $(CaO-Al_2O_3-SiO_2)$ -Gläsern erarbeitet, jedoch sind sie wahrscheinlich zumindest in groben Zügen auch auf die komplexeren Glasmischungen, wie sie in der Korngrenzenphase und der Oxidschicht technischer Siliziumnitridmaterialien vorkommen, übertragbar.

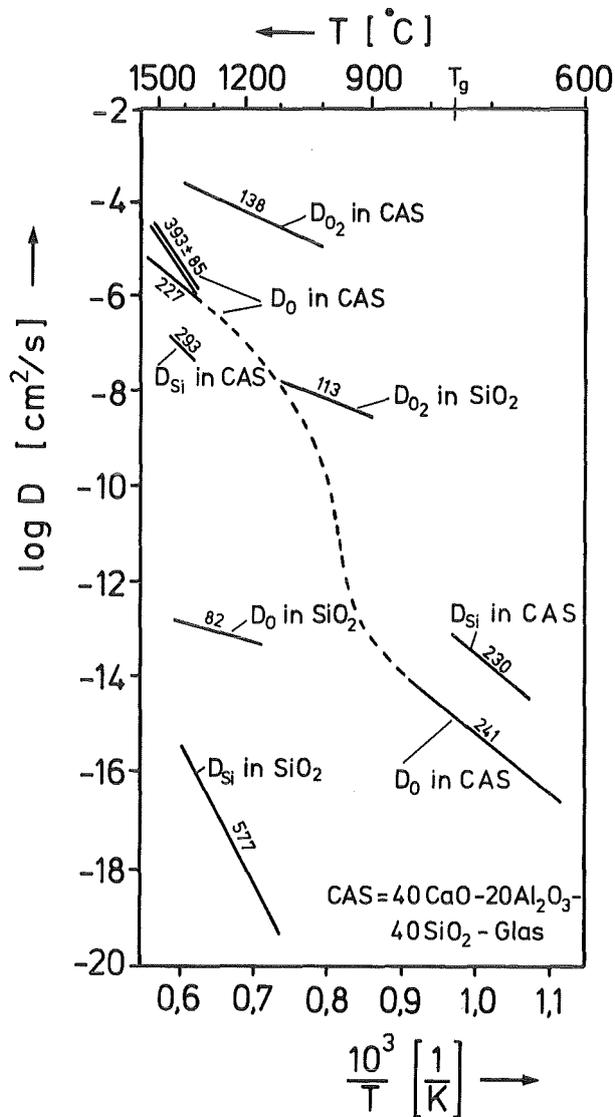


Abb. 4.4.:
Diffusionskoeffizienten verschiedener Spezies in einem mehrkomponentigen Silicatglas (40 CaO-20 Al₂O₃-40 SiO₂) und in SiO₂-Glas.

Festzuhalten bleibt, daß zur Zeit für den Sauerstoff-Transport in mehrkomponentigen Silikatgläsern kein eindeutiger Diffusionsmechanismus wie bei der Sauerstoffdiffusion durch SiO_2 -Glas herausgestellt werden kann. Da aber hier keine direkte Proportionalität zum Sauerstoffpartialdruck beobachtet wurde, scheint zunächst eine direkte Beeinflussung über physikalisch gelösten Sauerstoff ausgeschlossen; jedoch scheint eine Abhängigkeit des Diffusionsmechanismus vom Anteil des durch polyvalente Kationen chemisch gelösten Sauerstoffs vorzuliegen /157/.

4.1.3.2. Oxidation von Si_3N_4 mit MgO-Sinterhilfsmittelzusatz

Das, in der Literatur hauptsächlich untersuchte, dichte Siliziumnitridmaterial ist das mit MgO-Zusatz heißgepresste Si_3N_4 . Von allen Autoren wird eine parabolische Oxidation berichtet, was auf einen diffusionskontrollierten Vorgang hinweist. Das Wachstum der Oxidationsschicht erfolgt allerdings um 3-4 Zehnerpotenzen schneller als im reinen Si_3N_4 . Die gemessenen Aktivierungsenergien liegen zwischen $375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /166/ und $452 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /167/ (vgl. 4.1.4.). Die Oxidationsrate ist in weiten Bereichen sowohl vom Sauerstoff- als auch vom Stickstoffpartialdruck unabhängig. Es bilden sich deutliche Magnesium-Konzentrationsprofile im nicht oxidierten Grundmaterial aus und die darüber liegende Oxidschicht hat nicht schützenden Charakter.

Während bei den Meßergebnissen weitgehende Übereinstimmung besteht, wurden jedoch sehr verschiedene Oxidationsmechanismen vorgeschlagen. Zum einen wird die nach außen gerichtete Diffusion von Mg^{2+} - und Verunreinigungskationen, aus der Korngrenzenglasphase durch die Oxidschicht, für den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang gehalten /166/, während zum anderen im Nachtransport von Mg^{2+} -Ionen aus der Korngrenzenphase des noch nicht oxidierten Si_3N_4 in die Oxidproduktphase der oxidationskontrollierende Schritt gesehen wird /168/. Es wurde auch vermutet, daß eine fortschreitende, einwärts gerichtete Diffusion von Sauerstoff in die Korngrenzenphase geschwindigkeitsbestimmend sein könnte /164/. Eine teilweise Oxidation der Glasphase führt dann zu einer Si_2ON_2 -

Ausscheidung und damit in der Folge zu einem Ansteigen des Mg/Si-Verhältnisses in der restlichen Glasphase; der Volumenanstieg durch diese zusätzliche Phase erhöht dann die nach Aussen gerichtete Auspressung der Glasphase. Das Profil einer Mg-Verarmung reflektiert dann einfach die Möglichkeit des Magnesiums nach außen zu diffundieren, als Ergebnis eines parabolischen Fortschritts der Inneren Oxidation. Zusätzlich erhöht sich dann durch diese Vergrößerung des $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ Verhältnisses in der Glasphase, das chemische Potential des Magnesiums, um in die Oxidschicht mit kleinen $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ Verhältnissen zu diffundieren.

In /157/ wurden ebenfalls Überlegungen angestellt, inwiefern die nach innen gerichtete Diffusion des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend sein könnte, denn Sauerstoff-Tracerdiffusionsdaten in mehrkomponentigen Silikatgläsern besitzen ebenfalls um den Faktor 2-3 größere Sauerstoffdiffusionsaktivierungsenergien als in SiO_2 -Glas. Im Gegensatz zu SiO_2 -Glas ist die Sauerstoffdiffusion in mehrkomponentigen Silikatgläsern auch unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck (vgl. 4.1.3.1.).

Ein komplexeres Modell für den Einfluß der Kationendiffusion auf die Oxidationskinetik wurde in /169,170/ vorgestellt:

Bei der Oxidation wird ein Reaktions- bzw. Diffusionspaar zwischen dem an der Oberfläche durch die passive Oxidation von Si_3N_4 -Körnern produzierten SiO_2 und der intergranularen Phase im Innern der Keramik gebildet. Bei binären Diffusionspaaren muß die beweglichste Kationenart mit einem Anion diffundieren, damit die Ladungsneutralität gewährleistet bleibt. Bei einem reinen MgO/SiO_2 Reaktionspaar müssen beide Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen, zusammen diffundieren. In den hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien mit einer magnesiumpulverischen Korngrenzenphase muß diese gemeinsame Diffusion von Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen jedoch nicht stattfinden, sondern es kann auch der in Abb. 4.5.(A) gezeigte Reaktionsablauf auftreten.

Der in der intergranularen Phase mit dem Magnesium verbundene Sauerstoff reagiert mit dem Si_3N_4 zu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ und setzt dabei $2/3\text{N}^{3-}$ frei; um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, diffundiert dieser mit dem Mg^{2+} an die Oberfläche. Nahe der Oberfläche verbindet sich Mg^{2+} mit O^{2-} um mit SiO_2 zu MgSiO_3 zu reagieren. Das $2/3\text{N}^{3-}$ -Ion reagiert zu atomarem Stickstoff und zwei Elektronen, die durch den atomaren Sauerstoff aufgenommen

werden und so das einwärts diffundierende O^{2-} -Ion bilden.

Dieser Reaktionsablauf wird der konventionellen Sicht der Inneren Oxidation gegenübergestellt (Abb. 4.5.(B)). Es wurde vermutet, daß der Elektronentransfer an der Grenzfläche Luft/Oxidationsschicht abläuft, und daß der Materialtransport durch die Diffusion von Ionen bewerkstelligt wird. Ob dem so ist, oder ob neutrale Atome bei dem Transportmechanismus vorliegen ist nicht bekannt. Verglichen mit der Oxidation des Siliziums, wo der Diffusionsvorgang weitgehend durch neutralen Sauerstoff unter Zuhilfenahme von interstitiellen O_2 -Molekülen vor sich geht (vgl. 4.1.2.1.), könnte auch bei der Oxidation von Silikaten, wie in der intergranularen Phase, der Diffusionsprozeß durch ungeladene Moleküle ablaufen.

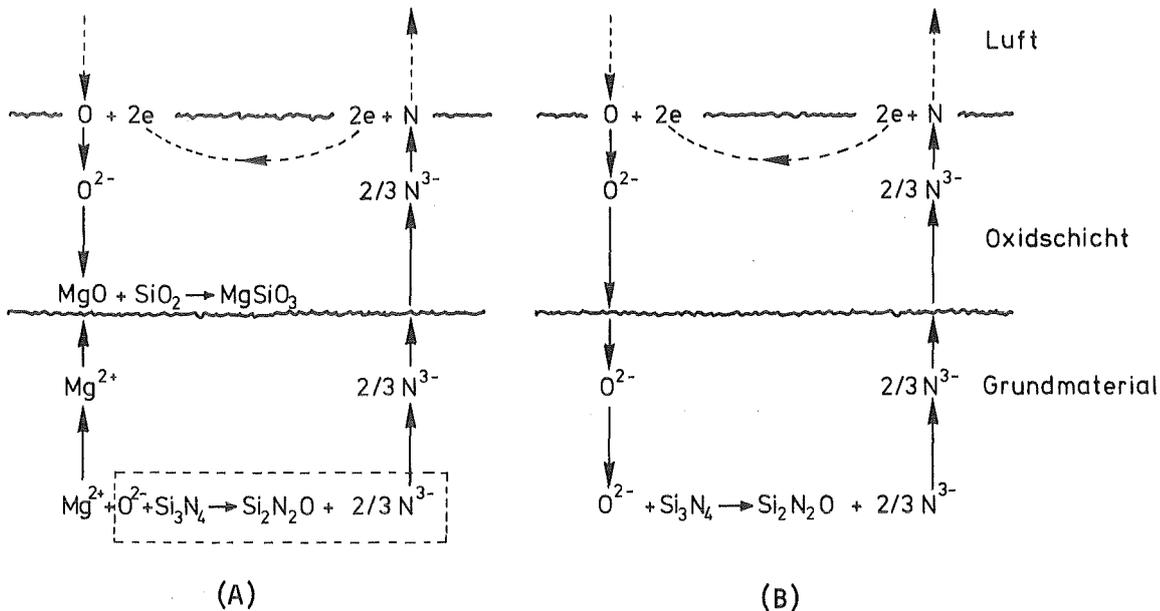


Abb. 4.5.: Oxidationsmechanismus von MgO-haltigem Si_3N_4 nach /169/.

- (A) Schema der Oxidationsreaktion, die die Auswärtsdiffusion von Mg^{2+} und $2/3 N^{3-}$ beinhaltet.
- (B) Schema des herkömmlichen Ablaufs der Inneren Oxidation, der die Einwärtsdiffusion von O^{2-} und die Auswärtsdiffusion von $2/3 N^{3-}$ beinhaltet.

Die Diffusion von Mg^{2+} an die Oberfläche wird durch das Potential der Mg-haltigen Korngrenzphase im Innern, gegenüber dem an der Oberfläche durch die Oxidation von Si_3N_4 gebildeten SiO_2 , bewirkt; sie führt auch ohne die Eindiffusion von Sauerstoff zu einer inneren Oxidation des Si_3N_4 (vgl. Abb. 4.5.(A)).

Dieser /170/ beschriebene Mechanismus stellt also eigentlich eine Innere Oxidation dar, die aber durch eine Oberflächenreaktion verursacht wird.

Ein ähnlicher Reaktionsablauf, wie in Abb. 4.5. (A) gezeigt, könnte auch bei der nach außen gerichteten Diffusion anderer Verunreinigungsreaktionen (z.B. Ca^{2+}) stattfinden. Dieser Reaktionsablauf wird verglichen mit der gleichzeitig ablaufenden konventionellen Inneren Oxidation nach Abb. 4.5. (B). Es konnte in der Literatur /169/ bisher jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob die Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs oder die Auswärtsdiffusion des Magnesiums von größerer, oder gar dominierender Bedeutung für die Innere Oxidation des MgO-heißgepressten Siliziumnitrids ist; es wird aber allgemein für wahrscheinlicher gehalten, daß die Diffusion des Magnesiums aus der Korngrenzenphase an die Grenzfläche Oxid/Grundmaterial der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist.

4.1.3.3. Oxidation von Si_3N_4 mit Y_2O_3 -Sinterhilfsmittelzusatz

Siliziumnitrid-Materialien, die mit Y_2O_3 als Sinter- bzw. Heißpressmittel hergestellt wurden, weisen normalerweise sowohl bessere Oxidations- wie auch bessere Kriecheigenschaften als Si_3N_4 -Materialien mit MgO-Zusatz auf. Dies gilt vor allem, wenn die Zusammensetzung des Materials im Si_3N_4 - Si_2ON_2 - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Kompatibilitätsdreieck liegt und somit quarternäre, instabile Verbindungen, speziell $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, vermieden werden /171/. Diese quarternären Verbindungen in der Korngrenzenphase können vor allem bei mittleren Temperaturen ($\sim 1000^\circ\text{C}$) zu einer katastrophalen Oxidation und damit einer Zerstörung des Werkstoffs führen /172/.

Der hervorragende Oxidationswiderstand von Materialien, die eine Zusammensetzung innerhalb des Si_3N_4 - Si_2ON_2 - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kompatibilitätsdreiecks haben, kann durch eine Untersuchung des Phasengleichgewichts zwischen SiO_2 (dem Oxidationsprodukt sowohl von Si_3N_4 wie auch von Si_2ON_2) und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ erklärt werden. Wie das Phasendiagramm zeigt, stehen SiO_2 und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im Gleichgewicht miteinander. Bis zur eutektischen Temperatur ($\sim 1660^\circ\text{C}$), sollte zwischen diesen zwei Phasen keine Reaktion und Diffusion ablaufen. Deshalb werden die Materialien innerhalb dieses Kompatibilitätsdreiecks

unterhalb der eutektischen Temperatur tatsächlich die Oxidationskinetiken von Si_3N_4 oder von Si_2ON_2 , also einen sehr guten Oxidationswiderstand, aufweisen /171/. Es können aber auch gute Oxidationseigenschaften in den $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7\text{-Y}_{10}\text{Si}_7\text{O}_{23}\text{N}_4$ oder $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7\text{-Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ Feldern erreicht werden, solange der Y_2O_3 -Gehalt $< 8\%$ ist.

Tritt parabolische Oxidation auf, so zeigt sich auch eine zusammenhängende, schützende Oxidschicht. Bei niedrigeren Temperaturen (1000°C) enthält diese Schicht Cristobalitbestandteile, bei hohen Temperaturen wurde eine nadelige kristalline Phase in der Oxidschicht beobachtet (vermutlich $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Mikrosondenanalysen haben gezeigt, daß die oxidierte Oberflächenschicht, in Kristallen benachbarten Gebieten, Y_2O_3 -verarmt ist. Aus diesem Grunde wurde angenommen, daß die Kristalle von der Oberflächenschicht und nicht vom Grundmaterial aus wachsen, denn Yttrium kann in der Oxidschicht als amorphes Yttriumsilikat vorhanden sein /172/.

Im Temperaturbereich 1350°C - 1460°C wurde an einem Material mit 6,3 Gew. % Y (NCX 34) ein parabolisches Deckschichtenwachstum mit einer Aktivierungsenergie von $450 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ festgestellt (vgl. 4.1.4.) /173/. Oberhalb dieser Temperatur (1460°C), wo wahrscheinlich schon eine Flüssigphasenbildung in der Oxidschicht stattfinden kann /74/, wurde eine wohl weniger realistische Aktivierungsenergie von $980 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ berechnet. In diesem oberen Bereich wurden dann auch Mikrosondenprofile gemessen und ein Reoxidationsexperiment durchgeführt; mit diesen Ergebnissen wurde auf einen Oxidationsmechanismus ähnlich dem MgO-haltigen Si_3N_4 geschlossen, wo jedoch die gemessenen Profile unterhalb der Oxidschicht selbst bei niedrigeren Temperaturen (1400°C) die 10- bis 100-fache Ausdehnung hatten. Daraus zeigt sich aber auch, daß Yttrium wesentlich immobilere als Magnesium ist. Die Mikrosondenmessungen und Reoxidationsexperimente bei derartig hohen Temperaturen zeigen zwar deutliche Messeffekte, sind aber ungünstig für die Interpretation des Diffusionsmechanismus im technisch interessanten, darunter liegenden Temperaturbereich; wie schon auch die Aktivierungsenergien zeigen, ändert sich nämlich bei etwa 1460°C in diesem Material der Oxidationsmechanismus.

Im unten daran anschließenden Gebiet (1350°C - 1200°C) wurden für ein ähnliches Material ($\sim 6\% \text{Y}_2\text{O}_3$) ganz andere Schlüsse gezogen /174/:

Die parabolische Kinetik impliziert, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation die Diffusion einer kritischen Spezies durch eine Schutzschicht ist, die sich selbst mit der Zeit verdickt. Da die Aktivierungsenergie der parabolischen Oxidation ($Q = 326 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) nahe bei der, für die Sauerstoff-Diffusion durch Silikatglas liegt, könnte man vermuten, daß die Sauerstoffdiffusion durch die Oberflächenoxidschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Für ein Material mit einem höheren Y_2O_3 -Gehalt ($\sim 13\%$) wurde eine etwas höhere Aktivierungsenergie von $Q \sim 440 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gemessen /175/. Die Vermutung, daß die Oxidschichtdicke die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmt, wurde auch durch ein Reoxidationsexperiment im entsprechenden Temperaturbereich bestätigt; nach Abtragen der Oxidschicht erfolgte eine erneute Massenzunahme nach der alten parabolischen Kinetik. Es wird vermutet, daß die Berichte, im Falle des $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, sei die Diffusion des Verdichtungshilfsmittels vom Probeninnern heraus in die Oxidationsgrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend, für Si_3N_4 -Materialien, die mit Oxiden seltener Erden verdichtet sind, nicht gültig sind. Die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht wächst in dem Maß wie die Glasübergangstemperatur des Oberflächenglases fällt. Je höher deshalb der Flußmittelgehalt (z.B. durch zusätzliche Al_2O_3 -Zugabe) ist, um so höher ist die Oxidationsgeschwindigkeit.

Festzuhalten bleibt also, daß Siliziumnitridmaterialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis offenbar einen vollkommen anders gearteten Oxidationsmechanismus aufweisen, als solche mit einer Korngrenzenphase auf MgO -Basis. Anstelle der Diffusion in der Korngrenzenphase unterhalb der Oxidschicht bei MgO -heißgepresstem Si_3N_4 , werden beim Y_2O_3 -haltigen Material die Diffusionsvorgänge des Sauerstoffs in der Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend. Yttrium bewegt sich praktisch nicht aus der Korngrenzenphase heraus; das in der Oxidschicht vorhandene Yttrium kommt im Wesentlichen durch ein Wegoxidieren der Si_3N_4 -Körner zwischen der Korngrenzenphase in die Oxidschicht. Dementsprechend können bei niedrigeren Temperaturen ($< 1400^\circ\text{C}$) auch keine Yttriumprofile unterhalb der Oxidschicht gemessen werden.

4.1.3.4. Oxidation von Si_3N_4 mit $(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Sinterhilfsmittelzusatz

Da sich gezeigt hat, daß Y_2O_3 anstelle von MgO als Sinterhilfsmittel in Si_3N_4 die Hochtemperatureigenschaften deutlich verbessert, wurde auf verschiedene Weise versucht die 1000°C Oxidations-Instabilität, wie sie bei bestimmten Zusammensetzungen Y_2O_3 -haltiger Siliziumnitridkeramiken vorkommt, zu beseitigen.

Zum einen wurde versucht durch eine geeignete Materialzusammensetzung im Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kompatibilitätsdreieck, die katastrophale Oxidation im Temperaturbereich um 1000°C zu verhindern. Dies gelingt einfach dadurch, daß in diesem Bereich keine quarternären Phasen auftreten, die durch eine Volumenvergrößerung bei der weiteren Aufoxidation das Material sprengen könnten. Solange der Y_2O_3 -Gehalt $< 8\%$ bleibt, kann die katastrophale 1000°C -Oxidation jedoch auch noch außerhalb dieses Kompatibilitätsdreiecks verhindert werden /172/.

Der zweite Weg besteht darin, weitere Sinterhilfsmittel (z.B. Al_2O_3) zuzusetzen. Dies ermöglicht außerdem ein druckloses Sintern dieser Materialien, verschlechtert gegenüber reinem Y_2O_3 -Zusatz allerdings die Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Erste Untersuchungen, die eine derartige Tendenz sichtbar machten, wurden in /174/ durchgeführt. Ein Material mit 4% Y_2O_3 und 2% Al_2O_3 weist auch bei mittleren Temperaturen ($\sim 1000^\circ\text{C}$) nur niedrige parabolische Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten auf, sodaß hier nicht mehr von einer katastrophalen Oxidation gesprochen werden kann. Durch die Flußmittelanteile in der Oxidschicht breitet sich selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine dichte, porenfreie Schutzschicht über die gesamte Oberfläche aus. Auch an einem gesinterten Material hoher Festigkeit mit 15% Y_2O_3 Gehalt, wurde der Einfluß verschiedener Al_2O_3 -Anteile ($2,4,6,8\%$) auf das katastrophale 1000°C -Oxidationsverhalten untersucht /176/. Hierbei hat sich gezeigt, daß Zusätze größer 4% Al_2O_3 die 1000°C -Oxidationsanfälligkeit von $\text{Si}_3\text{N}_4+15\%$ Y_2O_3 stark senken, obwohl diese Zusammensetzung in einem Bereich liegt, in dem die äußerst schädliche Phase $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ gebildet werden kann.

Die Oxidationsschichten solcher Materialien ($\text{Si}_3\text{N}_4+5\%$ $\text{Y}_2\text{O}_3+2\%$ Al_2O_3) bei Einsatztemperatur ($1200^\circ-1300^\circ\text{C}$) weisen nur wenige Poren auf und bestehen

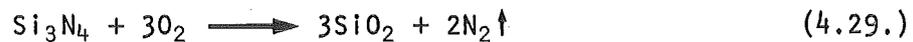
hauptsächlich aus Cristobalit, $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ -Nadeln und einer mit Na und Ca angereicherten Glasphase /177/. Man vermutet auch hier /174/, daß die Sauerstoffdiffusion durch die dichte Oberflächenschicht geschwindigkeitsbestimmend ist, da die beobachteten Aktivierungsenergien etwa so groß sind, wie die für die Sauerstoffdiffusion durch Silikatgläser. Allerdings sinken bei höheren Temperaturen die Oxidationsbeständigkeit und auch die Festigkeit des Materials $Si_3N_4 + Y_2O_3$ mit steigendem zusätzlichem Al_2O_3 -Gehalt wegen dessen erweichender Wirkung. Diese Erweichung der Oxidschicht, als auch der Korngrenzenphase kann durch die netzwerkwechselnden Eigenschaften von Kationen der Alkali-, Erdalkali- und Übergangselemente erklärt werden.

4.1.4. Temperaturabhängigkeit verschiedener Oxidations-
geschwindigkeitskoeffizienten

Durch eine Zusammenstellung der parabolischen Oxidationsbeschwindigkeitskoeffizienten verschiedener reiner und technischer Siliziumnitridmaterialien soll ein Überblick über das Oxidationsverhalten dieser Werkstoffklasse gegeben werden (Abb. 4.6.).

4.2. Meßergebnisse

Im allgemeinen wird bei Oxidationsversuchen technischer Siliziumnitridmaterialien die Massenzunahme über der Zeit gemessen. Bei der Oxidation von Si_3N_4 in einer bestimmten Atmosphäre (im Versuch: trockene Luft mit $p_{\text{O}_2} = 0,2093$ bar und $p_{\text{N}_2} = 0,7910$ bar) kann es jedoch auch nach verschiedenen Mechanismen zu einem Massenverlust kommen. Neben dem implizit überlagerten N_2 -Verlust gemäß der Gesamtoxidationsgleichung



können unter bestimmten Bedingungen durch folgende Reaktionen Massenverluste eintreten:

Bei zu geringem N_2 -Partialdruck durch Zersetzung von Si_3N_4



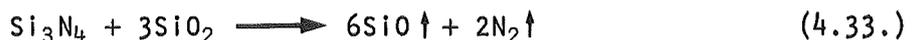
Durch einen Zersetzungsdruck von SiO über SiO_2



Durch einen Gasdruck von $\text{SiO}_2 \uparrow$ über SiO_2



Durch eine Reaktion der Oxidschicht mit dem Grundmaterial



Neben der passiven Oxidation von Si_3N_4 unter Bildung einer SiO_2 -Deckschicht (Gl. 4.29.), kann bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck auch eine aktive Oxidation unter $\text{SiO}_{(g)}$ -Bildung erreicht werden (Gl. 4.33.). Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ist die SiO -Bildung klein, also auch die an der Probenoberfläche angesammelte SiO -Gasmenge. Ist dieser Partialdruck p_{SiO}^* an der Oberfläche kleiner als der Gleichgewichtsdruck p_{SiO} aus Gl. 4.33. tritt eine Gewichtsabnahme ein. Aus Transportdaten von Sauerstoff und SiO im Bereich einer Probe ermittelte Wagner /178/ eine Beziehung für einen Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^*$ der im Trägergasstrom unterschritten werden muß, damit eine aktive Oxidation eintritt.

$$p_{\text{O}_2}^* \sim 0,4 \cdot p_{\text{SiO}} \quad (4.34.)$$

Bei den Versuchsbedingungen einer Oxidation in trockener Luft unter Atmosphärendruck ($p_{O_2} = 0,2093 \text{ bar}$, $p_{N_2} = 0,7910 \text{ bar}$) ist ein Massenverlust gemäß den Gleichungen 4.30. - 4.33. auszuschließen, sodaß kein Meßfehler entstehen kann (Abb. 4.7.).

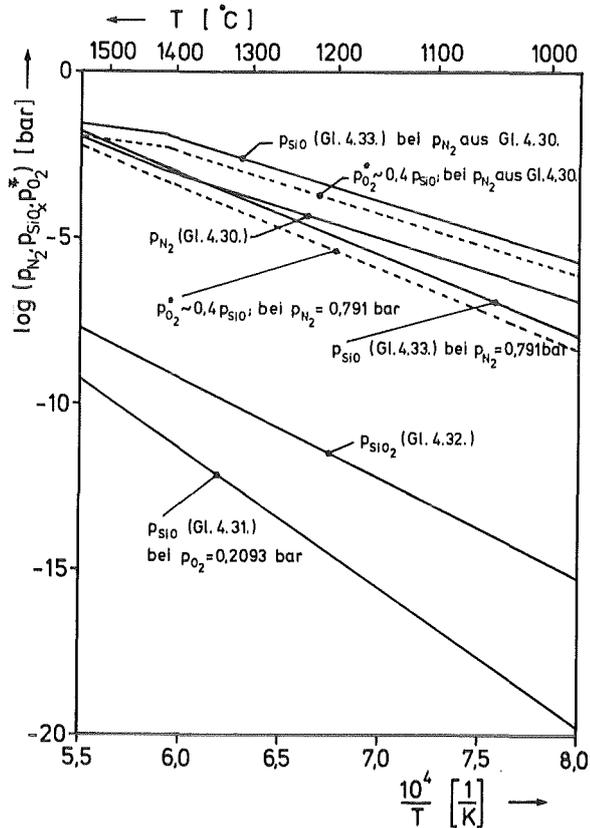


Abb. 4.7.:
Möglichkeiten eines Massenverlustes bei $p_{O_2} = 0,2093 \text{ bar}$ und $p_{N_2} = 0,7910 \text{ bar}$.

4.2.1. HPSN (Mg)

Das hier untersuchte heißgepresste Siliziumnitrid HPSN(Mg) ist ein Material, das $\sim 3\%$ MgO als Heißpresshilfsmittel enthält. Wie gesehen, weisen die Mg-Ionen eine sehr große Beweglichkeit in der Korngrenzphase auf; HPSN(Mg) wird deshalb in die Gruppe der Materialien einzuordnen sein, deren Oxidationskinetik durch das MgO in der Korngrenzphase bestimmt wird.

Es stellt sich zunächst im gesamten Temperaturbereich (1100^0-1450^0C)

eine parabolische Oxidation ein; das Temperaturinkrement beträgt $\sim 500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten ist jedoch ein Abweichen vom parabolischen Gesetz festzustellen (Abb. 4.8.).

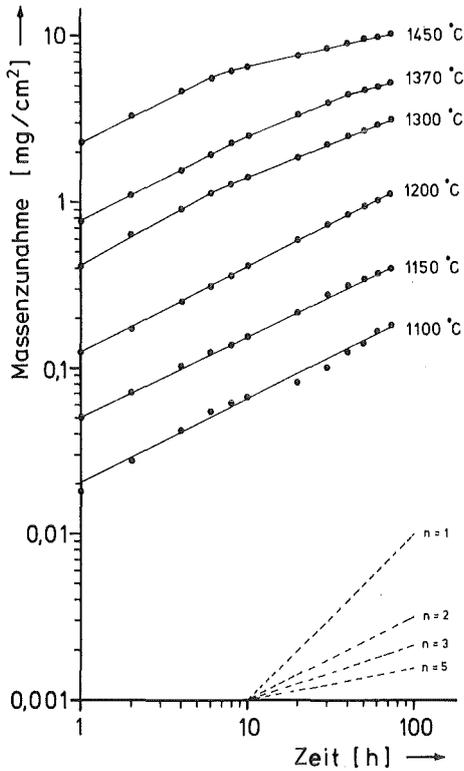


Abb. 4.8.:
Oxidationskinetik des Materials HPSN(Mg)
bei verschiedenen Temperaturen in
trockener Luft unter Atmosphärendruck.

Mikrosondenuntersuchungen haben gezeigt (Kap. 6), daß sich während des Oxidationsversuchs unterhalb der Oxidschicht erhebliche Mg-Konzentrationsprofile einstellen. Die Mg-Ausgangskonzentration weicht von allen Seiten auf die Probenmitte hin zurück; nachdem sich dann das Konzentrationsprofil unterhalb der Oxidschicht so weit ausgebildet hat, daß die Ausgangskonzentration in der Mitte abgebaut wird, oder der lineare Konzentrationsgradient von der Grenzfläche Oxid/Grundmaterial abhebt, was vor allem bei hohen Temperaturen und langen Zeiten der Fall ist, weicht die Oxidationskinetik vom parabolischen Gesetz ab.

Versuche bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck ($\log p_{\text{O}_2} = -2,579$ [bar]) haben gezeigt, daß die Massenzunahme in weiten Grenzen nahezu unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist; bei 1200°C betrug die Massenzunahme in Luft unter Atmosphärendruck ($p_{\text{O}_2} \sim 2,093 \cdot 10^{-1}$ bar) nach 72 h ungefähr

$1,09 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$, bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} \sim 2,093 \cdot 10^{-3}$ bar war die Massenzunahme mit einem Wert von $0,84 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ nahezu gleich groß. Dies allein ist jedoch kein Beweis, daß die Sauerstoffdiffusion nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, da die Sauerstoffdiffusion im mehrkomponentigen Silikatgläsern ebenfalls p_{O_2} -unabhängig ist.

Es wurden mehrere, verschiedene Versuchsführungen angewandt, die alle auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsschritt in der Korngrenzenphase des Grundmaterials unterhalb der Oxidschicht hinweisen:

Ein Reoxidationsexperiment wurde mit dem Material HPSN(Mg) bei 1300°C durchgeführt, und zwar in einem Bereich in dem noch kein gravierendes Abweichen vom parabolischen Wachstum festzustellen sein dürfte. Die Proben wurden 72 h in Luft oxidiert, die äußere Oxidschicht abgeschliffen und nochmals 72 h in Luft oxidiert. Wäre nun ein Prozeß in der Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend, so müßte nach Abschleifen der Oxidschicht erneut ein parabolisches Wachstum beginnen. Dies geschah jedoch nicht, sondern die Massenzunahme setzte sich fort, als ob die Oxidschicht noch auf der Probe vorhanden gewesen wäre (Abb. 4.9.). Das wiederum deutet aber auf einen geschwindigkeitsbestimmten Vorgang in der Korngrenzenphase unterhalb der Oxidschicht hin und zeigt auch, daß die Oxidschicht nicht schützenden Charakter hat.

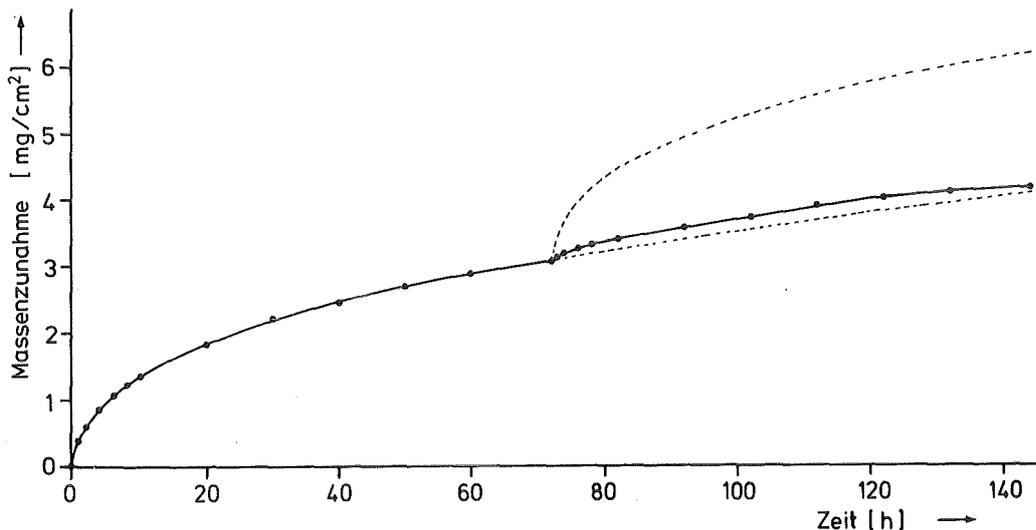


Abb. 4.9.: Reoxidationsexperiment mit dem Material HPSN(Mg) bei einer Temperatur von 1300°C .

Bei höheren Temperaturen (1370° und 1450°C) wurden Versuche durchgeführt, um zu zeigen, daß die Massenzunahme bei niedrigeren Temperaturen später und bei höheren Temperaturen früher vom parabolischen Wachstumsgesetz abweicht. Bei höheren Temperaturen, können die Konzentrationsprofile steiler ausgebildet werden /168/. Vom Zeitpunkt der Abhebung des linearen Konzentrationsgradienten von der Grenzfläche Oxid/Grundmaterial an, weichen die Massenzunahmen bei höheren Temperaturen stärker und bei niedrigeren Temperaturen schwächer vom parabolischen Gesetz ab (Abb. 4.10.).

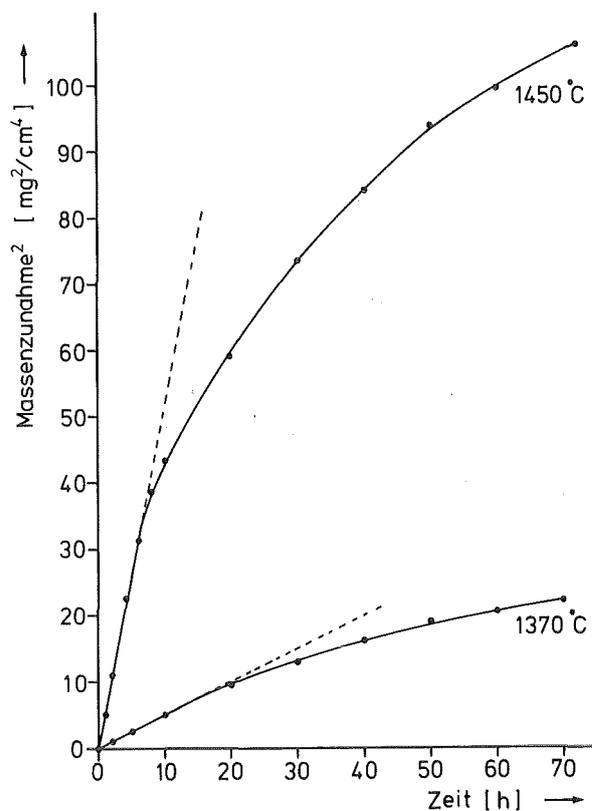


Abb. 4.10.: Das temperaturabhängig unterschiedliche Abweichen von der parabolischen Oxidationskinetik beim HPSN(Mg).

Werden diese Gradienten bis zur Probenmitte ausgebildet, wie dies bei relativ dünnen Proben der Fall ist, und ist ein Prozess im Grundmaterial unterhalb der Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend für die Oxidation, so muß auch eine Variation der Probengeometrie einen Einfluß auf das Oxidationsverhalten ergeben. Es wurden deshalb Versuche in einem Bereich

gefahren, in dem ein Abweichen vom parabolischen Verhalten nach gewisser Zeit zu erwarten ist; für das hier untersuchte Material wurde die Temperatur auf 1370°C festgesetzt. Dann wurden Proben gleicher Höhe und Breite, aber deutlich unterschiedlicher Dicke unter gleichen Bedingungen an Luft oxidiert. Es hat sich gezeigt (Abb. 4.11.), daß die Proben mit geringerer Dicke, also verhältnismäßig weniger Korngrenzenphasenvolumen pro Oberflächeneinheit nach anfänglich gleicher Kinetik wesentlich stärker vom parabolischen Verhalten abweichen, als Proben mit großer Dicke.

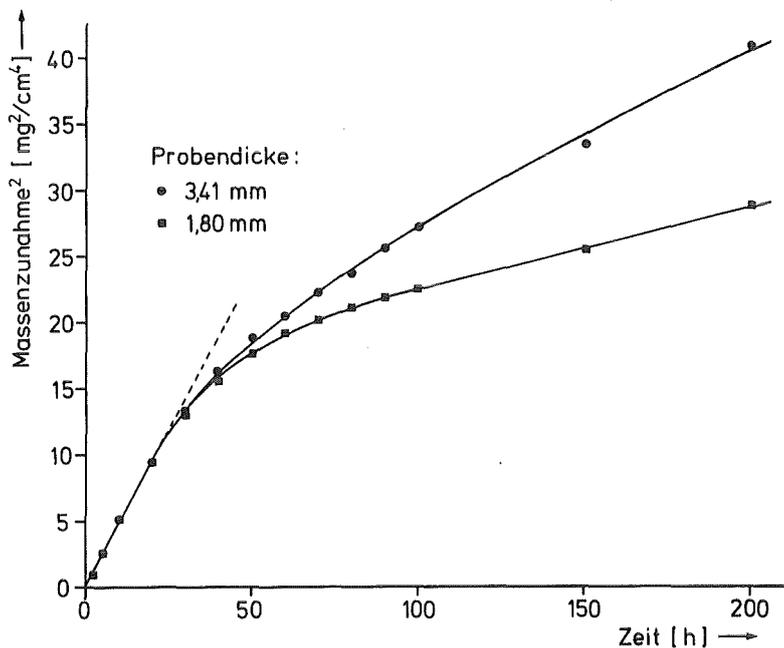


Abb. 4.11.: Das von der Probengeometrie abhängige, unterschiedliche Abweichen von der parabolischen Oxidationskinetik beim HPSN(Mg).

500 h-Langzeitoxidationsversuche bei 1370°C mit HPSN(Mg) haben gezeigt, daß die Massenzunahme nach dem Abweichen vom parabolischen Zeitgesetz beständig und zwar stärker als parabolisch, geringer wird (Abb. 4.12.). Dies ist dadurch zu erklären, daß nach Beginn der Absenkung der Ausgangskonzentration in Probenmitte, der absolute Konzentrationsgradient zwischen Probenmitte und Grenzfläche Oxid/Grundmaterial immer kleiner wird. Dies führt zu einer immer schwächer werdenden Diffusion aus der Korngrenzenphase an die Grenzfläche Oxid/Grundmaterial; damit wird

auch immer weniger Si_3N_4 an dieser Grenzfläche aufgelöst und die absoluten Massenzunahmen werden immer geringer.

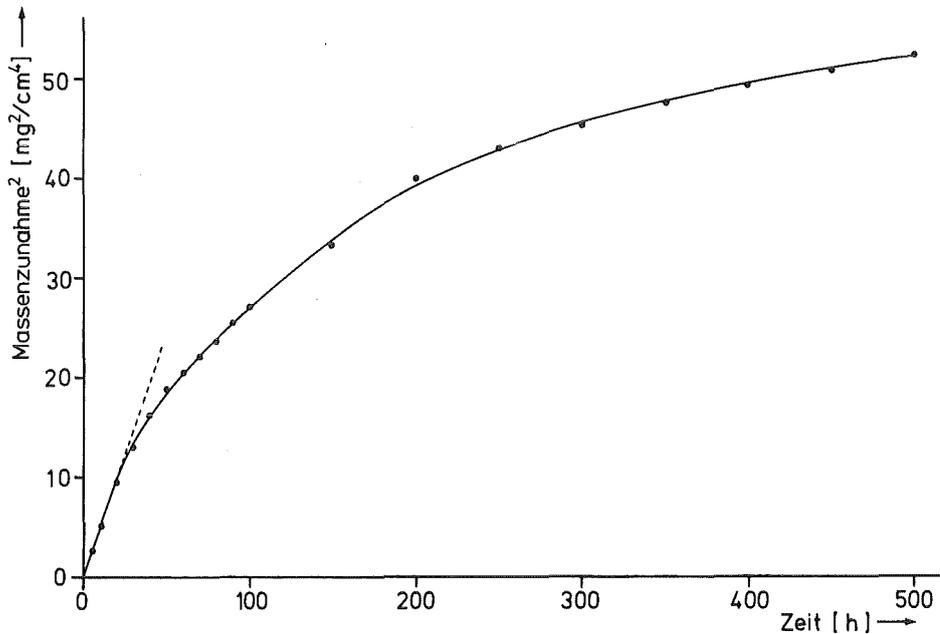


Abb. 4.12.: 500 h-Langzeitoxidationsversuch bei 1370°C des Materials HPSN(Mg).

4.2.2. HPSN (Y)

Das heißgepresste Siliziumnitrid HPSN(Y) ist ein Material mit 5% Y_2O_3 . In der Yttriumsilikatkorngrenzenphase des HPSN(Y) werden die relativ großen Y-Ionen eine wesentlich geringere Beweglichkeit als, z.B. die Mg-Ionen in der Magnesiumsilikatkorngrenzenphase des HPSN(Mg), aufweisen. Seine Oxidationskinetik soll daher durch die Sauerstoffdiffusion in der dichten Oberflächenoxidschicht bestimmt werden (vgl. 4.1.3.3.).

Im für dieses Material interessanten, technisch nutzbaren Temperaturbereich (1100°C - 1450°C) wurde eine logarithmische Oxidation festgestellt; erst bei noch höheren Temperaturen (1480°C) trat eine parabolische Kinetik auf (vgl. 4.13.). Dieser Wechsel im Oxidationsmechanismus wird

auf Flüssigphasenbildungsmöglichkeiten in der Oxidschicht und der Korngrenzenphase des Materials zurückgeführt (vgl. 2.2.3.2. und /75/). Im Temperaturbereich (1100°C - 1450°C) könnten die Messwerte der ersten 6-10 h ebenso auch durch eine parabolische Kinetik angenähert werden (vgl. Abb. 4.14.). Die Aktivierungsenergie der sich daraus ergebenden parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten beträgt dann etwa $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was dem Wert für die Diffusion von molekularem Sauerstoff durch eine reine SiO_2 -Schicht entspricht - der absolute Betrag der Koeffizienten ist allerdings etwas höher als bei der O_2 -Diffusion durch SiO_2 -Glas. Die bei 1100°C - 1450°C den gesamten Massenzunahmenverlauf am besten approximierende, logarithmische Kinetik, wurde bei 1370°C auch durch ein 500 h-Langzeitoxidationsexperiment bestätigt (Abb. 4.15.).

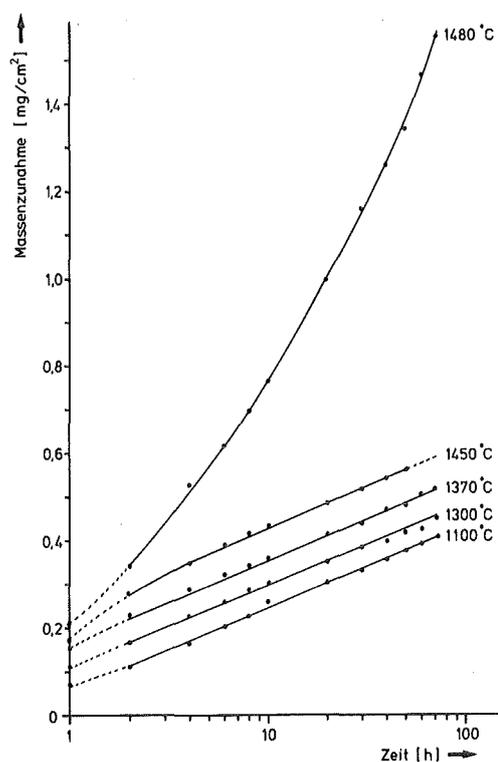


Abb. 4.13.: Oxidationskinetik des Materials HPSN(Y) bei verschiedenen Temperaturen in trockener Luft unter Atmosphärendruck.

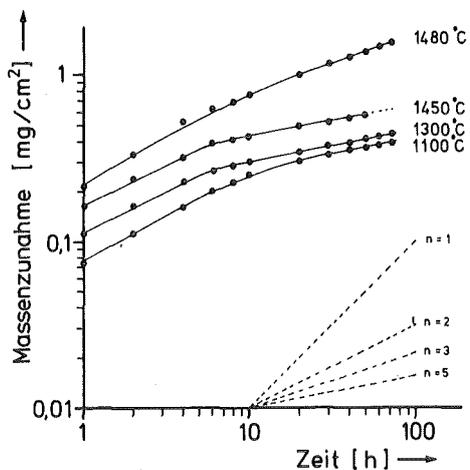


Abb. 4.14.: Oxidationskinetik des Materials HPSN(Y) bei verschiedenen Temperaturen in trockener Luft unter Atmosphärendruck.

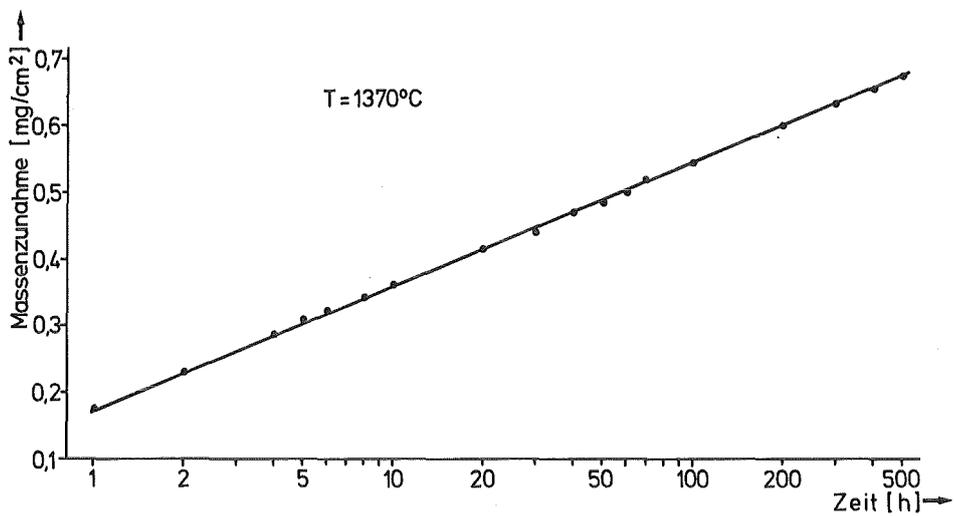


Abb. 4.15.: Langzeitoxidationsverhalten des Materials HPSN(Y) bei 1370°C in Luft unter Atmosphärendruck.

Diese logarithmische Oxidation des HPSN(Y) ergibt eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit mit nur sehr geringen Massenzunahmen, selbst bei Temperaturen von 1450⁰C. Auch treten keine katastrophalen Oxidationsreaktionen bei mittleren Temperaturen ($\sim 1000^0$ C) auf; solche würden bei Y₂O₃-heißgepressten Siliziumnitridmaterialien wiederholt negativ hervor gehoben /171,172,174/. Mikrosondenuntersuchungen ergaben keine deutlichen Konzentrationsgradienten unterhalb der Oxidschicht wie beim HPSN(Mg) (vgl. Kap. 6.). Auch ein Reoxidationsexperiment bei 1300⁰C hat gezeigt, daß nach Abschleifen der Oxidschicht erneut eine stärkere Massenzunahme auftritt (analog Abb. 4.20.); dies läßt auf den schützenden Charakter der Oxidschicht und damit auf einen Oxidationsgeschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsprozeß in dieser Schicht schließen.

4.2.3. SSN (Y,Al,Ti)

Das gesinterte Siliziumnitrid SSN(Y,Al,Ti) ist ein Material mit einer vielkomponentigen Korngrenzenphase, die aus den Sinterhilfsmittelzusätzen (4,6% Y₂O₃, 4,9% Al₂O₃, 1,1,% TiO₂) und den Verunreinigungen (vor allem Ca) entsteht. Durch die vielen Korngrenzenphasenkomponenten können sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen flüssige Phasen bilden, die rasch sowohl zu einer Verschlechterung des Oxidations- wie auch des Kriechverhaltens führen. Im System Si-Al-Ti-Ca-O liegt diese Temperatur bei 1242⁰C (vgl. Abb. 2.12.).

Das Material zeigt zwar im Prinzip eine parabolische Oxidation über den gesamten Temperaturbereich (1000-1500⁰C), jedoch treten im Flüssigphasenbereich zwischen 1225⁰ und 1280⁰C deutliche Abweichungen vom parabolischen Verhalten bei Zeiten > 8 h auf (vgl. Abb. 4.16.). Zwischen 1000⁰ und 1100⁰C bildet sich eine relativ reine SiO₂-Schicht und das Temperaturinkrement beträgt $\sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Zwischen 1100⁰ und 1225⁰C ergibt sich eine mehrkomponentige Silikatglasdeckschicht während die Aktivierungsenergie auf etwa $425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ steigt. In dem Übergangstemperaturbereich (1225 -1250⁰C) in dem sich Flüssigphasenanteile bilden ist es nicht sinnvoll eine Aktivierungsenergie zu berechnen. Oberhalb 1280⁰C wird ein Temperaturinkrement von $\sim 620 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ beobachtet (vgl. Abb. 4.22.).

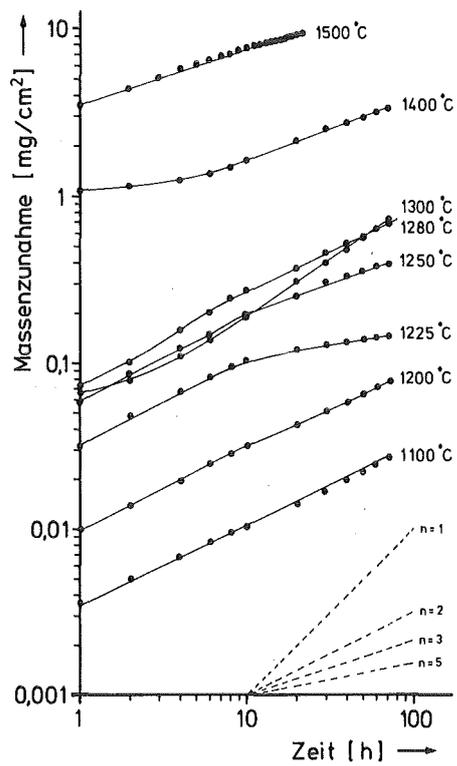


Abb. 4.16.:
Oxidationskinetik des Materials
SSN(Y,Al,Ti) bei verschiedenen Tempera-
turen in trockener Luft unter Atmos-
phärendruck.

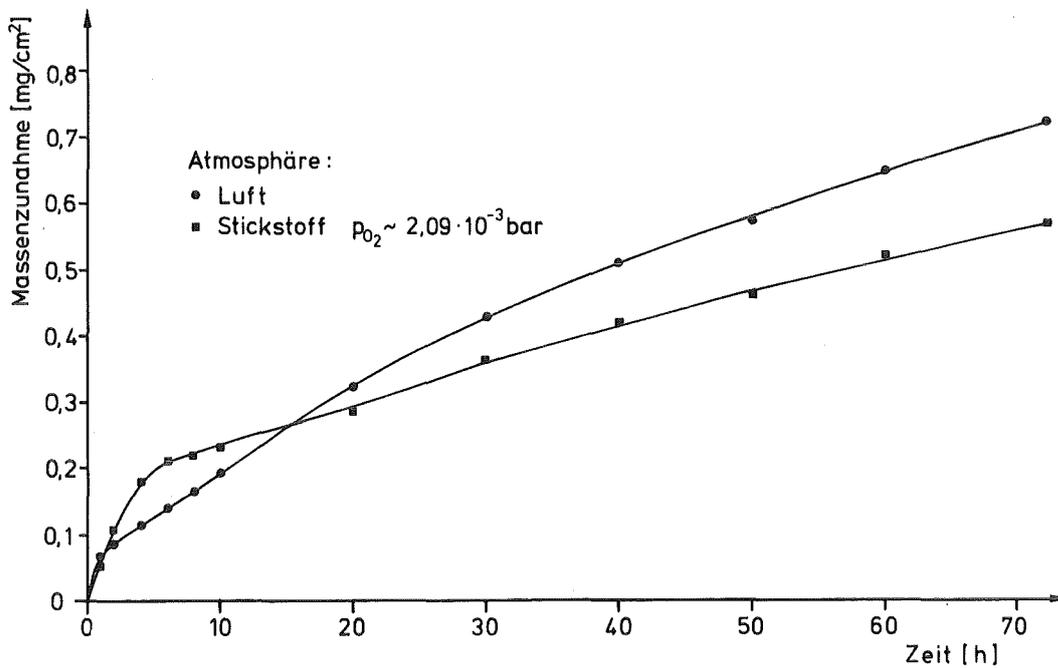


Abb. 4.17.: Massenzunahme des Materials SSN(Y,Al,Ti) bei 1300°C in Luft
unter Atmosphärendruck und in 1 bar Stickstoff
($p_{O_2} \approx 2,093 \cdot 10^{-3}$ bar).

Versuche in 1 bar Stickstoff bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_2} \sim 2,093 \cdot 10^{-3}$ bar) ergaben ähnliche Massenzunahmen wie in Luft unter Atmosphärendruck (vgl. Abb. 4.17.).

Es wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um zu klären, ob auch bei diesem Material, wie beim HPSN(Mg), ein Diffusionsvorgang unterhalb der Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend für seine Oxidation sein kann. Sogar oberhalb der Übergangstemperatur, bei 1300°C , ergab ein Reoxidationsexperiment nach Abschleifen der Oxidschicht erneut eine parabolische Massenzunahme (analog Abb. 4.20). Bei Mikrosondenmessungen konnten auch keine ausgeprägten Konzentrationsprofile unterhalb der Oxidschicht festgestellt werden (vgl. Kap. 6). Ein Langzeitoxidationsversuch bei 1300°C ergab selbst nach 500 h kein Abweichen von der parabolischen Kinetik (analog Abb. 4.21.). Somit deutet nichts auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Prozess unterhalb der Oxidschicht hin.

4.2.4. SSN (Y,Al)

Das gesinterte Siliziumnitrid SSN(Y,Al) enthält 3% Y_2O_3 und 3,3% Al_2O_3 . Im Oxidationsverhalten dieses Materials können deutliche Parallelen zu SiAlONen festgestellt werden. Die Oxidationsisothermen sind zu Beginn ($t < 8$ h) und nach längeren Zeiten (> 40 h) zwar parabolisch, jedoch sind im Bereich zwischen 8 und 40 h deutliche Diskontinuitäten festzustellen (Abb. 4.18.).

Ähnliche Diskontinuitäten wurden bei SiAlONen nach etwa den gleichen Zeiten und bei den gleichen Temperaturen festgestellt ($< 1450^{\circ}\text{C}$) /179/. Dies sei keine seltene, aber bis jetzt nicht völlig erklärbare, Besonderheit bei der Oxidation von SiAlONen unterhalb 1400°C . Außerdem wurden sehr ähnliche Aktivierungsenergien gemessen (ebenfalls $570 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und auch die absolute Lage der Geschwindigkeitskonstanten schließt sich direkt an die SSN(Y,Al)-Messpunkte an (vgl. Abb. 4.22.). In /179/ wurde festgestellt, daß diese Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten in weiten Bereichen unabhängig vom Volumen der Korngrenzenphase sind und im wesentlichen durch die Natur und Zusammensetzung der Oberflächenoxidschicht bestimmt werden.

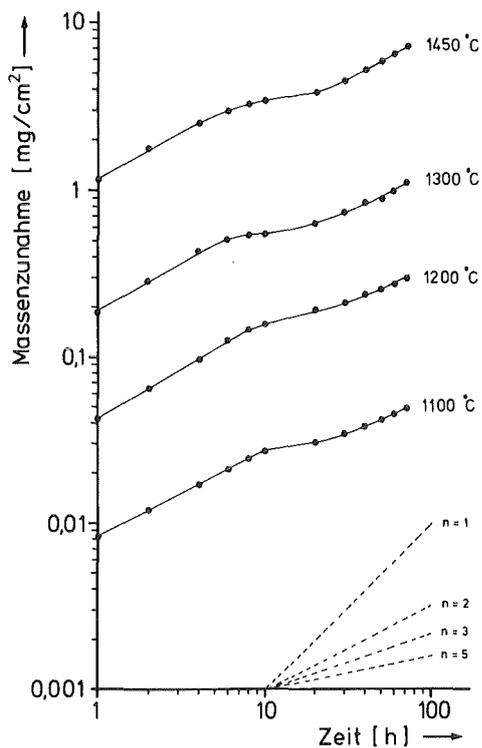


Abb. 4.18.:
Oxidationskinetik des Materials
SSN(Y,Al) bei verschiedenen Tempera-
turen in trockener Luft unter Atmos-
phärendruck.

Für die Sauerstoffdiffusion durch Aluminiumsilikatgläser wurden auch schon Werte bis $481 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ genannt /180/. Es ist jedoch möglich, daß die sehr hohen Werte, die bei den SiAlONen und beim SSN(Y,Al) beobachtet werden, durch temperaturabhängige Veränderungen der physikalischen Natur der Aluminiumsilikatdeckschicht, sowie durch Veränderungen in deren Viskosität und Oberflächenspannung, mit beeinflusst sind. Es wird auch vermutet, daß in Abwesenheit großer Mengen niedrigvalenter Korngrenzenkationen, der oxidationsgeschwindigkeitsbestimmende Vorgang im Prinzip die Sauerstoffdiffusion durch die Aluminiumsilikatglasdeckschicht ist /179/. Die physikalischen Charakteristika dieser Schicht haben dann einen ausschlaggebenden Einfluß auf die beobachtete Oxidationskinetik.

Auch ein Reoxidationsexperiment, das am SSN(Y,Al) durchgeführt wurde, deutet auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Oxidschicht hin, da nach Abschleifen des Oxids erneut ein parabolisches Schichtwachstum beobachtet wurde. Die absoluten Massenzunahmen sind bei der zweiten Oxidation jedoch etwas geringer, da die Verunreinigungskonzentrationen, vor allem an Kalzium, in der Oxidschicht geringer sind;

Ca^{2+} -Ionen sind nämlich sehr beweglich und diffundieren schon bei der ersten Oxidation zu einem erheblichen Anteil in die Oxidschicht.

4.2.5. SRBSN (Y,Al,Mg)

Das nachgesinterte Siliziumnitrid SRBSN(Y,Al,Mg) ist ein Material mit einer vielkomponentigen Korngrenzenphase, die durch die Sinterhilfsmittelzusätze (4,5% Y_2O_3 , 1% Al_2O_3 , 0,5% MgO) und durch Verunreinigungen (vor allem Ca) entsteht. Durch die vielen Korngrenzenphasenkomponenten können sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen flüssige Phasen bilden, die sowohl zu einer rapiden Verschlechterung des Oxidations- wie auch des Kriechverhaltens dieser Materialien führen. Im System Si-Al-Mg-Ca-O liegt diese Temperatur bei 1310°C (vgl. Abb. 2.11.).

Das Material weist zwar im gesamten Temperaturbereich (1000°C - 1500°C) eine parabolische Wachstumskinetik auf, jedoch zeigen sich im Flüssigphasenbildungsbereich oberhalb 1300°C deutliche Abweichungen (vgl. Abb. 4.19.).

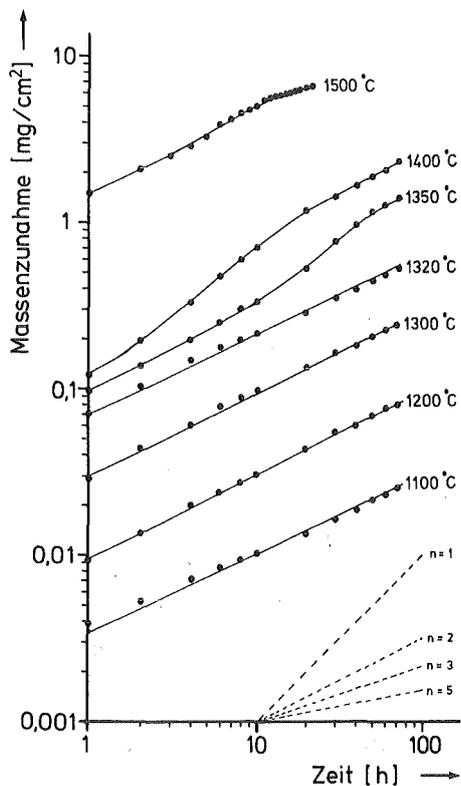


Abb. 4.19.:
Oxidationskinetik des Materials
SRBSN(Y,Al,Mg) bei verschiedenen
Temperaturen in trockener Luft
unter Atmosphärendruck.

Zwischen 1000°C und 1100°C ergibt sich ähnlich dem SSN(Y,Al,Ti) eine relativ reine SiO_2 -Schicht und die Aktivierungsenergie beträgt auch hier $\sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Zwischen 1100°C und 1300°C bildet sich eine mehrkomponentige Silikatglasdeckschicht und die Aktivierungsenergie beträgt $\sim 425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Im Übergangstemperaturbereich (1300°C - 1350°C) bei Flüssigphasenbildung ergibt ein Temperaturinkrement keinen Sinn. Der Temperaturbereich 1350°C bis 1500°C ist wiederum durch ein Temperaturinkrement von $\sim 625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gekennzeichnet (vgl. Abb. 4.22.).

Ein Reoxidationsexperiment mit SRBSN(Y,Al,Mg) bei 1300°C hat gezeigt, daß nicht ein Prozeß im Material unterhalb der Oxidschicht, sondern ein Diffusionsprozeß innerhalb der Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Nach Abschleifen der Oxidschicht ergab sich erneut eine parabolische Massenzunahme (vgl. Abb. 4.20.).

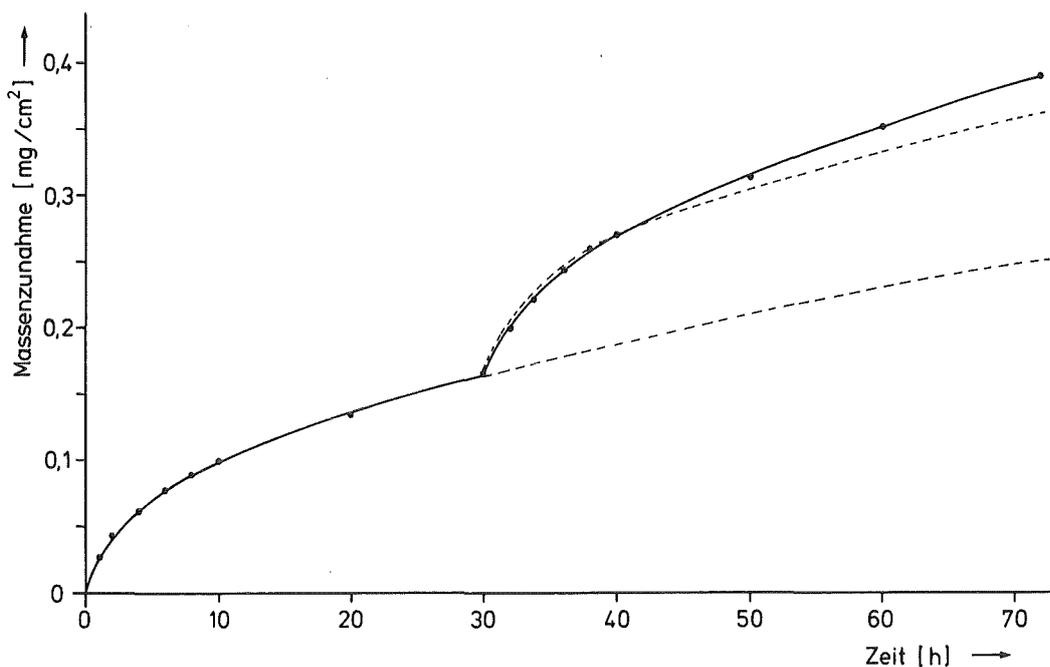


Abb. 4.20.: Reoxidationsverhalten des Materials SRBSN(Y,Al,Mg) bei 1300°C in trockener Luft unter Atmosphärendruck.

Auch ein Langzeitoxidationsexperiment (500 h) weist kein Abweichen vom parabolischen Verhalten auf (Abb. 4.21.). Die gemessenen Mikrosondenprofile zeigen auch keine deutliche Verarmung der Korngrenzenphasenelemente unterhalb der Oxidschicht wie etwa beim HPSN(Mg) (vgl. Kap. 6).

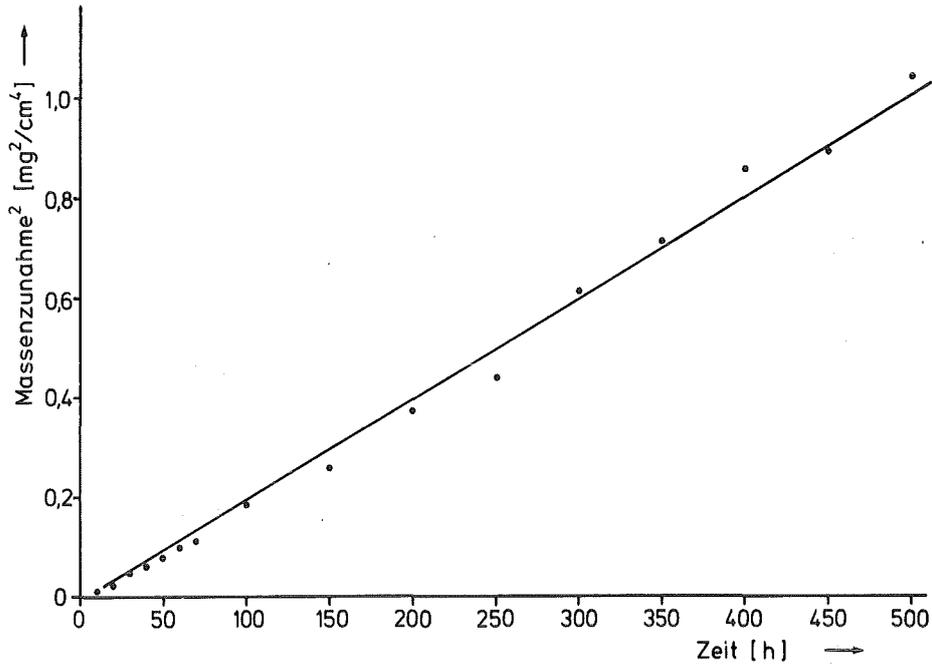


Abb. 4.21.: Langzeitoxidationsverhalten des Materials SRBSN(Y,Al,Mg) bei 1300°C in trockener Luft unter Atmosphärendruck.

4.2.6. Temperaturabhängigkeit der parabolischen Oxidations-

geschwindigkeitskonstanten

Die aus den Oxidationskinetiken berechneten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten der hier untersuchten Materialien sind in Abb. 4.22. abgebildet; die in den vorangegangenen Kapiteln angeprochenen Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind deutlich erkennbar. Hinzugefügt wurden zwei Datensätze aus der Literatur, die eine sinnvolle Ergänzung zu den hier besprochenen Materialien darstellen; zum einen ein SiAlON, das im direkten Vergleich zum SSN(Y,Al) zu sehen ist /179/, zum anderen ein heißgepresstes Siliziumnitrid (+ 6,3% Y), das eine parabolische Oxidationskinetik aufwies und mit dem hier untersuchten HPSN(Y) zu vergleichen ist /173/. Der Wechsel im Diffusionsmechanismus liegt in /173/ bei etwa der gleichen Temperatur wie beim HPSN(Y).

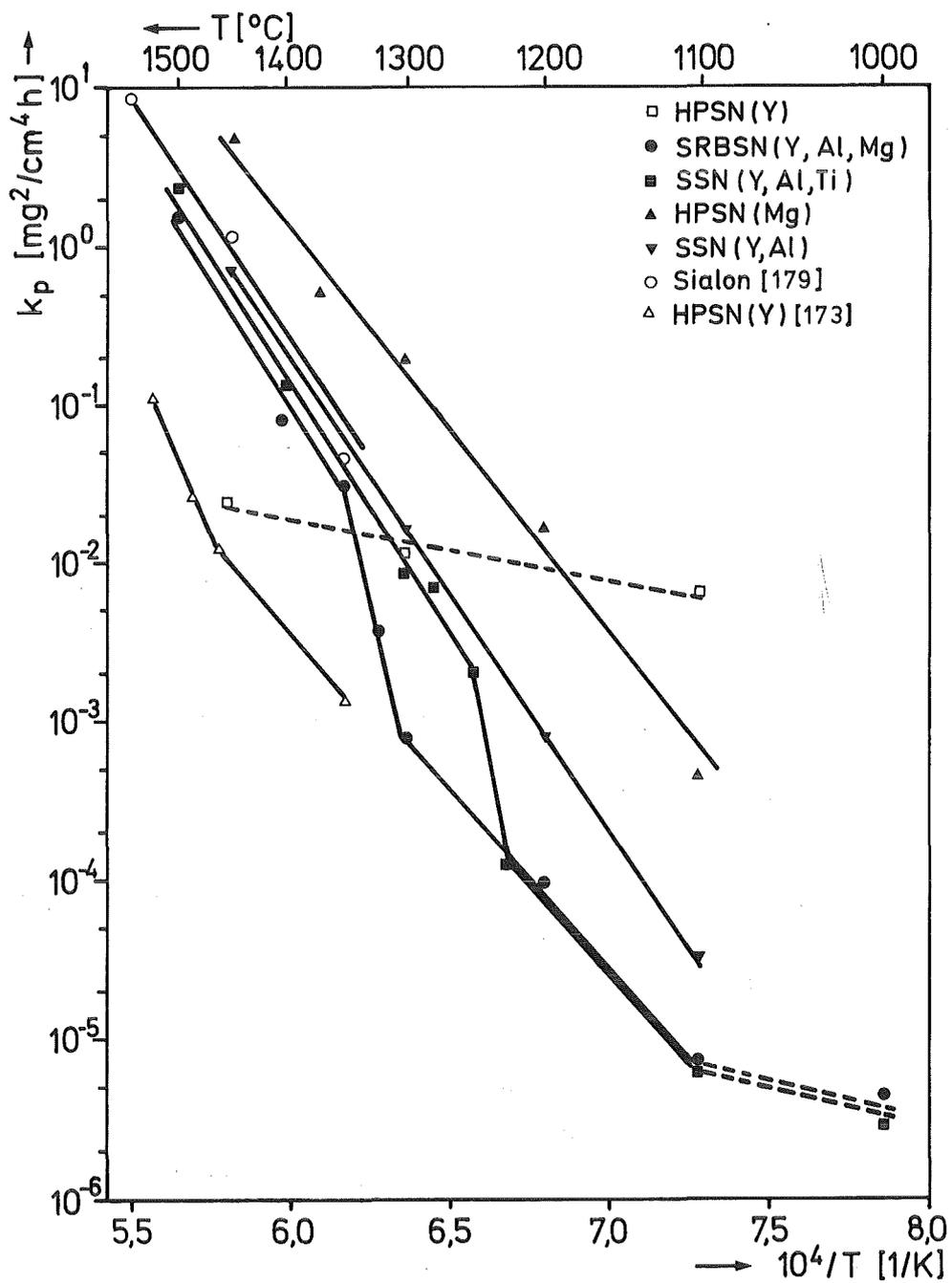


Abb. 4.22.: Temperaturabhängigkeit der parabolischen Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten.

4.3. Diskussion

Wie die vorangegangenen Messungen zeigen, treten bei dichten technischen Siliziumnitridwerkstoffen abhängig von der Korngrenzenphasenzusammensetzung unterschiedliche Oxidationsmechanismen auf; zum einen können Diffusionsprozesse in der Korngrenzenphase des Grundmaterials unterhalb der Oxidschicht auf die Oxidationsreaktion Einfluß nehmen, zum anderen können Diffusionsvorgänge in der Oxidschicht selbst oxidationsgeschwindigkeitsbestimmend werden. Die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht (Ausbildung lokaler Eutektika), als auch deren physikalische Struktur (Ausbildung von Poren und Rissen) können dann für die Oxidationskinetik von großer Bedeutung werden. Hier soll nun das parabolische Gesetz eines Materials mit einer Magnesiumsilikatkorngrenzenphase, das seltenere, logarithmische Gesetz bei einem Y_2O_3 -heißgepressten Material, sowie das parabolische Gesetz bei Flüssigphasenbildung in Materialien mit vielkomponentigen Korngrenzenphasen auf Y_2O_3 -Basis, näher erläutert werden.

4.3.1. Oxidationsmechanismus dichter Siliziumnitridwerkstoffe ----- mit einer Magnesiumsilikat-Korngrenzenphase -----

Das in den vergangenen Jahren in der Literatur hauptsächlich untersuchte Material war das mit MgO-Zusatz heißgepresste Siliziumnitrid. In die Gruppe dieser Materialien ist auch das hier untersuchte HPSN(Mg) einzuordnen. Wie in Abschnitt 4.1.3.2. berichtet, wurden viele unterschiedliche Oxidationsmechanismen vorgeschlagen. Zusammenfassend betrachtet stellt sich das Oxidationsverhalten von MgO-heißgepresstem Si_3N_4 wie folgt dar:

- Die Oxidationskinetik ist im Temperaturbereich 1100^0-1450^0C zunächst parabolisch, erst bei größeren Massenzunahmen bei hohen Temperaturen und langen Zeiten weicht sie davon ab.
- Die Oxidschicht ist aber nicht schützend, wie Reoxidationsexperimente gezeigt haben.

- Die Massenzunahmen sind in weiten Grenzen unabhängig vom Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck.
- Aktivierungsenergien werden in der Größenordnung $370-440 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gemessen, beim hier untersuchten HPSN(Mg) sogar $\sim 500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. (Dieses Material enthält erhebliche Verunreinigungsanteile (z.B. Fe).)
- Die Oxidschicht besteht aus kristallinen (Cristobalit und Enstatit), wie auch aus amorphen Phasen (Magnesiumsilikatgläser).
- Die Auflösung des Si_3N_4 an der Grenzfläche Oxidschicht/Grundmaterial erfolgt durch ein magnesiumsilikatisches, viskoses Glas.
- Es bilden sich Magnesiumkonzentrationsprofile unterhalb der Oxidschicht aus (vgl. Kap. 6).
- Über die geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsschritte besteht kein einheitliches Bild.

Betrachtet man die einzelnen Argumente der verschiedenen Autoren, sowie die hier durchgeführten Messungen, so kristallisiert sich der folgende Mechanismus heraus:

Zunächst kann davon ausgegangen werden, daß ein Diffusionsvorgang in der Oxidschicht nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, da diese, wie Reoxidationsexperimente gezeigt haben, keinen Einfluß auf die Kinetik und nicht schützenden Charakter hat. Die Auflösung des Si_3N_4 an der Grenzfläche Oxid/Grundmaterial erfolgt durch eine magnesiumsilikatische Glasschmelze - es kann also der Nachtransport von MgO geschwindigkeitsbestimmend sein. Als schneller Diffusionsweg steht die magnesiumsilikatische Korngrenzenphase zur Verfügung, wobei jedoch offen ist, welche Ionenart bevorzugt diffundiert.

Vom Element Magnesium wurden deutliche Konzentrationsgradienten unterhalb der Oxidschicht festgestellt. Für magnesiumsilikatische Gläser liegen zwar keine Daten vor, aber in MgO und Magnesiumsilikaten liegt die Mg-Diffusion um viele Größenordnungen über der Sauerstoffdiffusion. Die Aktivierungsenergie für die Mg^{2+} -Diffusion in z.B. MgO beträgt $371 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und kommt somit in die Größenordnung gemessener Oxidationsaktivierungsenergien. Aber auch die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion in einfachen mehrkomponentigen Silikatgläsern liegt schon bei $250-300 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, sodaß sie bei komplexeren Magnesiumsilikatgläsern

durchaus noch höher liegen könnte (z.B. Sauerstoffdiffusion in MgO $\sim 370 \pm 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$); die hohe Aktivierungsenergie wäre also kein Widerspruch für eine Sauerstoffdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Deshalb kann von der beobachteten Oxidationsaktivierungsenergie weder auf eine Ausdiffusion des Magnesiums aus, noch auf eine Eindiffusion des Sauerstoffs in die Korngrenzenphase als geschwindigkeitsbestimmender Schritt geschlossen werden. Auch daß der Oxidationsvorgang in weiten Grenzen nicht vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist, stellt keinen Widerspruch für eine Sauerstoffdiffusion dar, da die Sauerstoffdiffusion in mehrkomponentigen Silikatgläsern sauerstoffpartialdruckunabhängig ist.

Es bleibt festzuhalten, daß bei Siliziumnitridmaterialien mit einer Magnesiumsilikatkorngrenzenphase nur ein Diffusionsprozess in der Korngrenzenphase des Grundmaterials als oxidationsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt in Frage kommt; ob es sich dabei jeoch um die nach außen gerichtete Diffusion des Magnesiums, oder um die nach innen gerichtete Diffusion des Sauerstoffs handelt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Bei Mikrosondenmessungen konnten jedoch nur Mg- Konzentrationsgradienten, aber keine Sauerstoffkonzentrationsgradienten unterhalb der Oxidschicht nachgewiesen werden (vgl. 6.1.); die in /169/ röntgenographisch nachgewiesenen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Gradienten könnten ebenso auch nach den in Abb. 4.5.(A) beschriebenen Mechanismen entstanden sein. Da außerdem die Mg-Diffusion z.B. in MgO oder Magnesiumsilikaten um viele Größenordnungen über der Sauerstoffdiffusion liegt, wird hier die Diffusion des Mg^{2+} -Ions, nach dem in Abb. 4.5.(A) beschriebenen Mechanismus, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für wahrscheinlicher gehalten.

4.3.2. Logarithmischer Oxidationsmechanismus dichter Silizium- nitridwerkstoffe mit Y_2O_3 als Heißpresshilfsmittel

Beim in Abschnitt 4.2.2. untersuchten HPSN(Y) wurde eine logarithmische Massenzunahme gemessen. Erst bei Temperaturen oberhalb 1450°C wurde parabolische Oxidation festgestellt; dieser Wechsel des Oxidationsmecha-

nismus wird auf eine bei diesen Temperaturen einsetzende Flüssigphasenbildung zurückgeführt.

Der Transport der diffundierenden Spezies läuft dann analog wie bei den Materialien SSN(Y,Al,Ti) bzw. SRBSN(Y,Al,Mg) oberhalb deren Flüssigphasenbildungstemperatur ab (vgl. 4.3.3.). Bei Temperaturen unterhalb 1450°C führt die logarithmische Kinetik zusammen mit der Unterdrückung der von Y₂O₃ verdichteten Materialien oft berichteten 1000°C Instabilität, zu einem ausgezeichneten Oxidationsverhalten dieses Materials.

Bei Mikroanalysen konnten keine Yttrium- oder Sauerstoffprofile unterhalb der Oxidschicht nachgewiesen werden; diese Oxidschicht besteht weitgehend aus SiO₂ (vgl. Kap. 6) und durch Reoxidationsexperimente konnte die schützende Funktion der Oxidschicht nachgewiesen werden. Da die ersten Stunden der Oxidationsversuche auch durch parabolische Geschwindigkeitskoeffizienten mit einer Aktivierungsenergie von $\sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ angenähert werden können, wird vermutet, daß hier, wie bei der Sauerstoffdiffusion durch reines SiO₂, der geschwindigkeitsbestimmende Grundmechanismus der Sauerstofftransport von der Grenzfläche Luft/Oxid zur Grundfläche Oxid/Grundmaterial über interstitiell gelösten, molekularen Sauerstoff ist.

Durch die Aufoxidation des Si₃N₄-Grundmaterials wird Stickstoff freigesetzt; dieser bildet in der SiO₂-Deckschicht Blasen mit einem hohen Stickstoffpartialdruck. Das bedeutet aber, daß der für die Diffusion des interstitiellen Sauerstoffs zur Verfügung stehende Oxidschichtquerschnitt verringert wird. Wäre ohne Blasenbildung ein parabolisches Oxidschichtwachstum ($Q \sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) zu erwarten, so wird, wie in 4.1.1. beschrieben, bei Blasenbildung eine logarithmische Kinetik erreicht.*)

Mit großer Wahrscheinlichkeit läuft der Oxidationsmechanismus auf die oben beschriebene Art und Weise ab, jedoch könnte man nach Abb. 4.14. das Abknicken vom anfänglichen parabolischen Wachstum zu noch geringeren Massenzunahmen auch wie folgt erklären (diese Erklärung birgt allerdings nicht direkt die logarithmische Kinetik in sich): Wenn zu Beginn die Diffusion von molekularem Sauerstoff durch die Oxidschicht ($\sim 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) geschwindigkeitsbestimmend ist, kann ein durch die hohen Eisengehalte hervorgerufener Stabilisierungsprozess in der Oxidschicht das Abknicken

*) Der wirksame Querschnitt für die Sauerstoffdiffusion kann auch durch Kristallisationsprozesse in der Oxidschicht verringert werden (vgl. 4.1.1.).

der Kinetik zu sehr geringen Massenzunahmen bewirkt haben. Eine geringe Dichteänderung der Oxidschicht, die möglicherweise durch eine durch Eisen verursachte Stabilisierung oder Kristallisation hervorgerufen werden kann, vermag um Größenordnungen kleinere Diffusionskoeffizienten des molekularen Sauerstoffs zu bewirken. Der Molekulardurchmesser des molekularen Sauerstoffs liegt nämlich mit 3 \AA am oberen Rand der Maschenöffnungsverteilung im SiO_2 . Eine kleine Verschiebung der Verteilung zu kleineren Maschenöffnungen kann dann eine weitgehende Blockierung der Sauerstoffbewegung hervorrufen und die Massenzunahme fast zum Erliegen bringen.

4.3.3. Oxidationsmechanismus dichter Siliziumnitridwerkstoffe
mit einer vielkomponentigen Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis

Weitaus weniger Daten als über das MgO-heißgepresste Si_3N_4 liegen über Siliziumnitridmaterialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis vor. Das in dieser Arbeit untersuchte HPSN(Y), das einen besonderen Oxidationsmechanismus aufweist (vgl. 4.2.2., 4.3.2.), wird hier ausgeklammert. Hier soll der Oxidationsmechanismus der Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) erläutert werden; zusätzlich reiht sich recht gut ein in der Literatur untersuchtes HPSN(Y) /173/ in dieses Bild ein. Das HPSN(Y) /173/ wies im Gegensatz zum hier untersuchten HPSN(Y) mit logarithmischer Kinetik, eine parabolische Kinetik auf (Abb. 4.22.); ein deutlicher Wechsel im Oxidationsmechanismus wurde jedoch bei beiden Materialien bei $\sim 1460^\circ\text{C}$ festgestellt. Die Aktivierungsenergie des HPSN(Y) /173/ unterhalb dieser Temperatur ($\sim 1460^\circ\text{C}$), bewegt sich mit $\sim 450 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in der gleichen Größenordnung, wie die hier gemessenen Aktivierungsenergien ($425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) der Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg), unterhalb deren jeweiliger Übergangstemperatur; auch schließen sich die absoluten Beträge der parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten des HPSN(Y) /173/ direkt an die, der Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) an (vgl. Abb. 4.22.). Man kann daher erwarten, daß bei diesen Materialien, unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen verschiedenen Übergangstemperatur, in den entsprechenden Abschnitten (Abb. 4.22.) die gleichen Oxidationsmechanismen vorherrschen.

Wie schon in /174/ vermutet, kann auch hier für die vielkomponentigen Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) bestätigt werden, daß offensichtlich die Zugabe kleiner Anteile an Zweit- bzw. Drittsinterhilfsmitteln (Al_2O_3 , MgO/TiO_2) das Auftreten der 1000°C Oxidationsinstabilität verhindert. Bei rein Y_2O_3 -haltigem Si_3N_4 wurde die, durch Aufoxidation quarternärer Phasen verursachte, 1000°C Instabilität wiederholt aufgezeigt - im Gegensatz dazu konnte diese katastrophale Oxidationsreaktion bei den Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg), trotz Auftreten quarternärer Verbindungen (vgl. Kap. 3), offensichtlich durch Ausbildung einer dichten, die Reaktionspartner trennenden, Oxidschicht, völlig unterdrückt werden.

Bei Mikrosondenuntersuchungen (vgl. Kap. 6) konnten keine Gradienten unterhalb der Oxidschicht festgestellt werden; Reoxidationsexperimente (Abb. 4.20.) bestätigen den schützenden Charakter der Oxidschicht. Es werden daher für die in Abb. 4.22. ersichtlichen Temperaturabschnitte der Materialien SSN(Y,Al,Ti), SRBSN(Y,Al,Mg) und bedingt auch HPSN(Y) /173/ folgende Oxidationsmechanismen vorgeschlagen:

Unterhalb $\sim 1100^\circ\text{C}$ werden nur sehr geringe Massenzunahmen gemessen und es bildet sich auf dem größten Teil der Probenoberfläche eine weitgehend reine SiO_2 -Deckschicht, die dominierend für die Gesamtmassenzunahme ist, aus. Die Aktivierungsenergie zwischen 1000° und 1100°C beträgt etwa $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; dies entspricht der Diffusion molekularen Sauerstoffs durch SiO_2 nach dem in Abschnitt 4.1.2.1. beschriebenen Mechanismus. Zwischen 1100°C und der jeweiligen Flüssigphasenbildungstemperatur (beim SSN(Y,Al,Ti) etwa 1240°C , beim SRBSN(Y,Al,Mg) etwa 1310°C und beim HPSN(Y) etwa 1460°C) bildet sich eine mehrkomponentige Silikatglasdeckschicht aus und die Aktivierungsenergie beträgt etwa $425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, bzw. beim HPSN(Y) etwa $450 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Bindefestigkeit einer Si-O-Einzelbindung beträgt $\sim 444 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ /181/. Es könnte somit die Diffusion von nicht-brückenbildendem Netzwerksauerstoff geschwindigkeitsbestimmend sein. Hierbei kann dem Gehalt polyvalenter Kationen, die hauptsächlich durch Verunreinigungen in die Oxidschicht eingebracht werden, bzw. dem so chemisch gelösten Sauerstoff gemäß 4.1.3.1. große Bedeutung zukommen. Bei Sauerstoff-Tracerdiffusionsmessungen an mehrkomponentigen Silikatgläsern beteiligen sich haupt-

sächlich die beweglichsten, nicht-brückenbildenden Netzwerksauerstoffe; die Aktivierungsenergie für die Sauerstoff-Tracerdiffusion in einem 40 CaO-20 Al₂O₃-40 SiO₂-Glas wird z.B. in /165/ mit $398 \pm 85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ angegeben.

In den Übergangstemperaturbereichen, wo, abhängig von der Korngrenzenphasenzusammensetzung, die Flüssigphasenbildung einsetzt und sich somit die Oxidationsraten in einem engen Temperaturintervall drastisch erhöhen, ergibt die Berechnung eines Temperaturinkrements ($\sim 1200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) keinen Sinn.

Oberhalb dieses Übergangstemperaturbereichs, wo ein Teil der Oberflächenoxidschicht im flüssigen Zustand vorliegt, wird natürlich ein vollkommen anders gearteter Oxidationsmechanismus vorliegen; für die Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) läßt sich dort ein Temperaturinkrement von $\sim 620 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ berechnen. Diese berechnete Energie kann aber wahrscheinlich nicht einem einzelnen atomaren Prozeß zugeschrieben werden. Einen Teilenergiebetrag erfordert die Verflüssigung immer größerer Volumenanteile der Oxidschicht mit steigender Temperatur. Außerdem wird wahrscheinlich der Sauerstofftransport in diesem oberen Temperaturbereich dahingehend abgewandelt sein, daß sich hier viskose Fließeinheiten in Form von SiO₄-Komplexen bewegen; d.h. der SiO₄-Transport ist dann schneller als der Transport von Netzwerksauerstoff (vgl. /157/).

Viskositätsaktivierungsenergien von refraktären SiO₂-Gläsern liegen zum Vergleich zwischen $500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $700 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

5. DAS KRIECHVERHALTEN

Um Beziehungen zwischen der Mikrostruktur, dem Oxidationsverhalten und den mechanischen Hochtemperaturlangzeiteigenschaften dieser Materialien herstellen zu können, wurden 4-Punkt-Biegekrechversuche im Temperaturbereich 900° - 1480° C durchgeführt. Der untere Auflagerabstand betrug 40 mm, der obere 20 mm; es wurden polierte Normproben der Größe 3,5 mm X 4,5 mm X 45 mm verwendet. Eine genauere Darstellung der Versuchsanordnung, der Versuchsauswertung, sowie der Auflager- und Probengeometrie wird in /188/ gegeben.

Die Interpretation, der sich hieraus ergebenden Meßdaten, erfordert die Zuordnung des Verformungsvorgangs zu einem bestimmten Kriechmechanismus; aus diesem Grunde sollen im Folgenden zunächst die bekannten Kriechmechanismen kurz erläutert und die in der Literatur zum Kriechverhalten von technischem Siliziumnitrid vorhandenen Veröffentlichungen diskutiert werden.

5.1. Grundlagen und Literaturlauswertung

5.1.1. Kriechmechanismen

In der vorliegenden Arbeit sollen nur solche Prozesse, die zum Hochtemperaturkriechen führen, berücksichtigt werden. Bei all diesen Prozessen laufen Diffusionvorgänge ab, die jedoch nicht immer geschwindigkeitsbestimmend sind. Grundsätzlich kann man eine Unterteilung der Kriechmechanismen in Korngrenzen- und Gittermechanismen vornehmen /189/. Bei der Kriechverformung mehrphasiger keramischer Werkstoffe spielen Vorgänge an den Korngrenzen eine bedeutendere Rolle als etwa bei der Verformung von Metallen; Vorgänge im Korninnern (z.B. Versetzungsbeuugungen) sind demgegenüber oft bedeutungslos. Das Gefüge der hier untersuchten Materialien mit seiner zusätzlichen, herstellungsbedingten Korngrenzenphase (vgl. Abschnitt 3.3.) ist für das viskose Abgleiten

von Körnern entlang den Korngrenzen besonders geeignet. Die hier wichtigeren Korngrenzenmechanismen können nochmals weiter unterteilt werden (Abb. 5.1.), und zwar in Prozesse, die zu einer Kornverformung führen und in Prozesse, die eine Bewegung von benachbarten Körnern relativ zueinander ohne Kornverformung bewirken /190/; der eine Vorgang wird Lifshitz-Gleiten /191/, der andere Rachinger-Gleiten /192/ genannt.

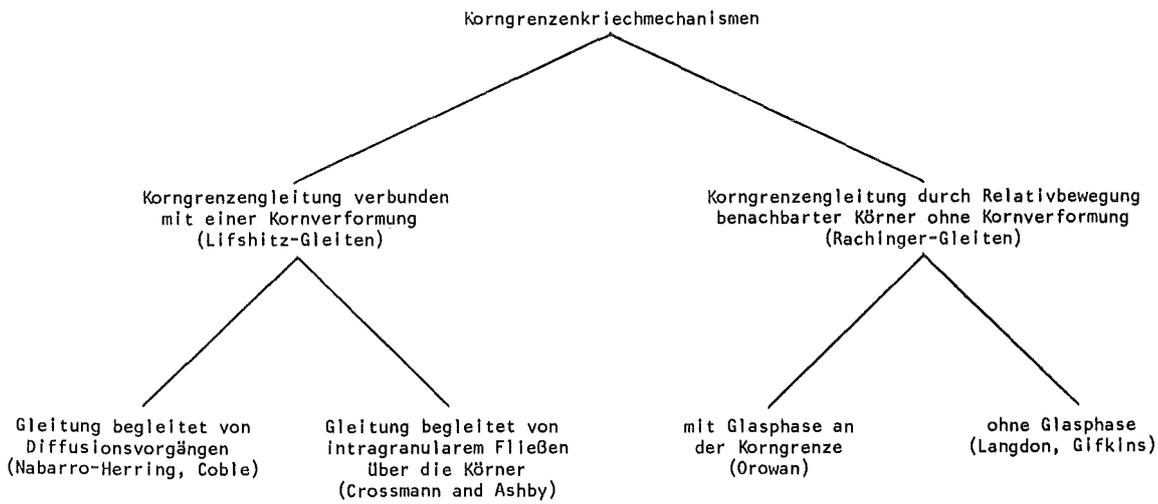


Abb. 5.1.: Einteilung der Korngrenzenkriechmechanismen.

Das Lifshitz-Gleiten erfordert eine vollständige Akkomodation, die entweder durch einen gerichteten Leerstellenstrom, oder durch vollkommen über die Körner ausgedehntes, intragranulares Fließen erreicht werden kann. Laufen beim Gleiten mit Kornverformung die Leerstellendiffusionsprozesse im Gitter ab, so ergeben sich die von Nabarro und Herring beschriebenen Abhängigkeiten /193,194/. Diffundieren die Leerstellen dagegen entlang der Korngrenzen, so sind die von Coble gefundenen Zusammenhänge anwendbar /195/. Crossman und Ashby haben gezeigt, daß die Akkomodation auch durch plastisches Fließen zwischen den Tripelpunkten an unterschiedlichen Seiten der Körner erreicht werden kann /196/.

Das nicht von einer Kornverformung begleitete Korngrenzengleiten (Rachinger-Gleiten) kann, abhängig davon, ob eine glasige Korngrenzphase vorhanden ist oder nicht, in zwei verschiedenen Varianten auftreten. Das Gleiten von starren Körnern auf einer kontinuierlichen

Glasphase hat Orowan in /197/ beschrieben. Diese Situation tritt zwar bei Metallen gewöhnlich nicht auf, kommt aber den Verhältnissen bei Keramiken, wie z.B. technischem Si_3N_4 , wo zwischen den Körnern eine dünne, amorphe Korngrenzenphase vorliegt (vgl. Abschnitt 3.3.), sehr nahe. Es wird somit deutlich, daß die Anwesenheit dieser Korngrenzenphase einen gravierenden Einfluß auf die mechanischen Hochtemperatureigenschaften hat. Dieses Orowan-Modell wird also auch als ein Grenzfall bei der Diskussion des Verformungsverhaltens technischer Siliziumnitridmaterialien auftreten (vgl. Abschnitt 5.3.3.). Es bleibt aber festzuhalten, daß das Orowan-Modell keine Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismen, wie sie unter mechanischem Druck zwischen Si_3N_4 -Körnern und der Korngrenzenphase ablaufen können /211/, berücksichtigt. Treten Korngrenzengleitvorgänge ohne eine Verformung der Körner bei Materialien ohne eine Korngrenzenphase auf, so bilden sich entweder Poren /198/ oder Tripelpunktsaufbrüche /199/. Eine Interpretation des Kriechverhaltens keramischer Stoffe wird besonders dadurch erschwert, daß die makroskopische Verformung der Proben oft durch eine Überlagerung verschiedener Kriechprozesse zustande kommt und nur beim Herantasten an Spannungs- oder Temperaturgrenzwerte ein Mechanismus dominierend zu Tage tritt (vgl. 5.2.). Eine nähere Erläuterung oder gar eine mathematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Kriechgeschwindigkeit, Spannung, Korngröße und Zeit dieser hinreichend bekannten Kriechmechanismen wird hier nicht gegeben, da diese Überlegungen mit Ausnahme des Orowan-Modells /197/ nicht in direktem Bezug zum Kriechverhalten des hier untersuchten Siliziumnitrids mit deutlichem Korngrenzenphasenanteil gesehen werden.

5.1.2. Das Kriechverhalten von Siliziumnitrid mit deutlichen
Korngrenzenphasenanteilen

Viele Untersuchungen zum Kriechverhalten technischer Siliziumnitridwerkstoffe wurden an MgO -heißgepressten Si_3N_4 -Materialien durchgeführt /200-205/; hierbei muß allerdings beachtet werden, daß eine gravierende

Änderung der Korngrenzenphasenzusammensetzung (Ausdiffundieren von Mg, vgl. Kap. 6) die Hochtemperaturverformung stark beeinflusst. Die Kriechkinetik wird also stark von chemischen Effekten überlagert sein.

Nur sehr wenige Veröffentlichungen liegen zum Kriechverhalten Y_2O_3 -verdichteter Si_3N_4 -Qualitäten vor /206-208/. Der Beitrag einer Hohlvolumenbildung zur Kriechverformung von Keramiken wurde vielfach diskutiert (z.B. auch beim Aluminiumoxid /209,210/). Grundsätzliche Überlegungen zu Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgängen beim Kriechen von Glaskeramiken und MgO-heißgepresstem Si_3N_4 wurden nur von einem Autor angestellt /204,211,212, 217,218/.

Bei fast allen Untersuchungen wird eine stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$ konstatiert; die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ wird nach dem Norton'schen Kriechgesetz

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \sigma^n \quad (5.1.)$$

ausgewertet und die Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ durch eine Aktivierungsenergie Q gekennzeichnet. Die stationäre Kriechgeschwindigkeit wird hier nach abhängig von Spannung und Temperatur dargestellt.

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/RT) \quad (5.2.)$$

Sehr viele Untersuchungen wurden, wohl auch aus meßtechnischen Gründen, in einem Last- oder Temperaturbereich durchgeführt, in dem große Probenverformungen und früher oder später auch Probenbrüche auftreten. Hierbei wurde meist die Bildung und das Wachstum von Poren an den Korngrenzen beobachtet.

Die für den Probenbruch ursächlichen Porenbildungs- bzw. -wachstumsmechanismen und deren Einfluß auf die Kriechverformung in diesen Spannungs- und Temperaturbereichen wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht (z.B. /213,214,210/). Hier lassen sich auch unmittelbar bruchmechanische Ribwachstumsuntersuchungen anwenden /215/. Die gemessenen Lebensdauern wurden oftmals durch die Monkman-Grant Beziehung (Gl. 5.3.) oder die Orr-Sherby-Dorn Beziehung (Gl. 5.4.) angenähert /214/.

$$t_f \cdot \dot{\epsilon}_s = \text{const.} \quad (5.3.)$$

$$t_f \cdot \exp(-Q/RT) = f(\sigma) \quad (5.4.)$$

In zweiphasigen Materialien mit einer kontinuierlichen Korngrenzenphase, wie z.B. den hier untersuchten Si_3N_4 -Qualitäten, haben Materialvariablen, wie die Dicke der Korngrenzenphase und deren Viskosität, einen sehr großen Einfluß auf die Lebensdauer wie auch auf die Verformung. Erwartungsgemäß fördern große amorphe Korngrenzenphasendicken und niedrige Viskositäten die Verformungsfähigkeit und die Ausbildung von Kriechporosität. Ein zentraler Punkt für das Kriechverhalten dieser Materialien ist daher die chemische Zusammensetzung sowie der Kristallisationsgrad dieser Korngrenzenphase.

Bei bisherigen Untersuchungen wurden in der Regel die Versuche an dichten Siliziumnitridqualitäten durchgeführt, von denen oft noch nicht einmal die Mikrostruktur hinreichend bekannt war; außerdem wurden die Versuche, wie schon erwähnt, meist in einem Spannungs- und Temperaturbereich durchgeführt, in dem früher oder später der Probenbruch zu erwarten war. Es ergaben sich somit meist Veröffentlichungen, die die beobachtete Poren- und Ribbildung mit der stationären Kriechgeschwindigkeit und der Lebensdauer dieses bestimmten Siliziumnitridmaterials korrelierten.

Bei niedrigeren Spannungen und Temperaturen tritt meist ein rein transientes Kriechen auf; dieses kann beschrieben werden durch eine Beziehung:

$$\dot{\epsilon} = a \cdot t^{-c} \quad (5.5.)$$

In diesen Bereichen, wo keine stationären Kriechgeschwindigkeiten, keine Poren oder Risse und keine Probenbrüche auftreten, werden gänzlich andere Mechanismen bei der Kriechverformung dominierend sein. Da für unterschiedliche Temperaturen verschiedene c -Werte auftreten, wie in Abschnitt 5.2. gezeigt wird, lassen sich dann nicht einfach nach Gl. 5.2. Kriechaktivierungsenergien ausrechnen. Hieraus ergeben sich nämlich verschiedene Aktivierungsenergien für unterschiedliche Versuchszeiten. Bezüglich der Kriechaktivierungsenergien in diesen Bereichen kam es somit zu wenig hilfreichen Aussagen; so wurde z.B. aus der berechneten Aktivierungsenergie nach 10 h Versuchszeit ($439 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und der nach 100 h ($498 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) einfach eine Kriechaktivierungsenergie von $\sim 460 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ festgesetzt /207/.

Leider gibt es in der Literatur kaum Untersuchungen der Kriechkinetik von Siliziumnitrid mit deutlichem Korngrenzenphasengehalt, die den transienten Bereich berücksichtigen. Ebenso wenig gibt es Veröffentlichungen zum Kriechverhalten technischer, dichter Siliziumnitridmaterialien mit ähnlichem Gefügebau aber stark variiertem chemischer Zusammensetzung der Korngrenzenphase. Im Folgenden soll daher im 4-Punkt-Biegekriechversuch die Kriechkinetik über einen weiten Temperaturbereich (900°C - 1480°C) bei verschiedenen Lasten ($\sigma^* = 70\text{-}200\text{ MPa}$) an dichten Siliziumnitridmaterialien mit verschiedenen Korngrenzenphasenzusammensetzungen systematisch untersucht werden. Es wird somit versucht einen direkten Bezug zwischen Mikrostruktur einerseits und Kinetik der Kriechverformung andererseits herzustellen.

5.2. Meßergebnisse

Im allgemeinen wird bei 4-Punkt-Biegekriechversuchen die Mittendurchbiegung f_m unter einer konstanten Last P bei einer konstanten Temperatur T über der Zeit t gemessen. Nach Umrechnung ergibt sich somit eine Registrierung der Kriechdehnung ϵ bei konstanter Nennspannung σ_n und konstanter Temperatur T über der Zeit t /188/. Um eine breite Datenbasis anzulegen, wurden die hier untersuchten Materialien HPSN(Mg), HPSN(Y), SSN(Y,Al), SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) einem analogen Versuchsprogramm unterworfen. Hierbei wurde neben dem Einfluß der Mikrostruktur auf das Gesamtkriechverhalten, die Abhängigkeit der Kriechkinetik von Temperatur und Spannung, sowie der Einfluß von Glühbehandlungen, vor allem am Beispiel der Materialien HPSN(Y), SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) untersucht.

5.2.1. Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Kriechens

Schon die Versuche bei relativ niedrigen Temperaturen (1100°C) weisen analog zum Oxidationsverhalten grundsätzlich verschiedene Ergebnisse

zweier Materialtypen auf: zum einen von Materialien mit einer Magnesiumsilikat-Korngrenzenphase, zum andern von solchen mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis. Während die Materialien HPSN(Y), SSN(Y,Al), SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) durchweg ein reines, logarithmisches Kriechverhalten aufweisen, sind beim HPSN(Mg) bei längeren Zeiten (> 1 h) deutliche Abweichungen vom logarithmischen Gesetz festzustellen (Abb. 5.2.). Bei doppellogarithmischer Auftragung der Kriechgeschwindigkeit über der Zeit ergibt ein logarithmisches Kriechgesetz, gemäß

$$\epsilon \sim \ln t \quad (5.6.)$$

$$\dot{\epsilon} \sim a \cdot t^{-1}; c = 1 \quad (5.7.)$$

$$\lg \dot{\epsilon} \sim -1 \cdot \lg t + \lg a \quad (5.8.)$$

eine Gerade mit der Steigung -1 (vgl. Abb. 5.2.).

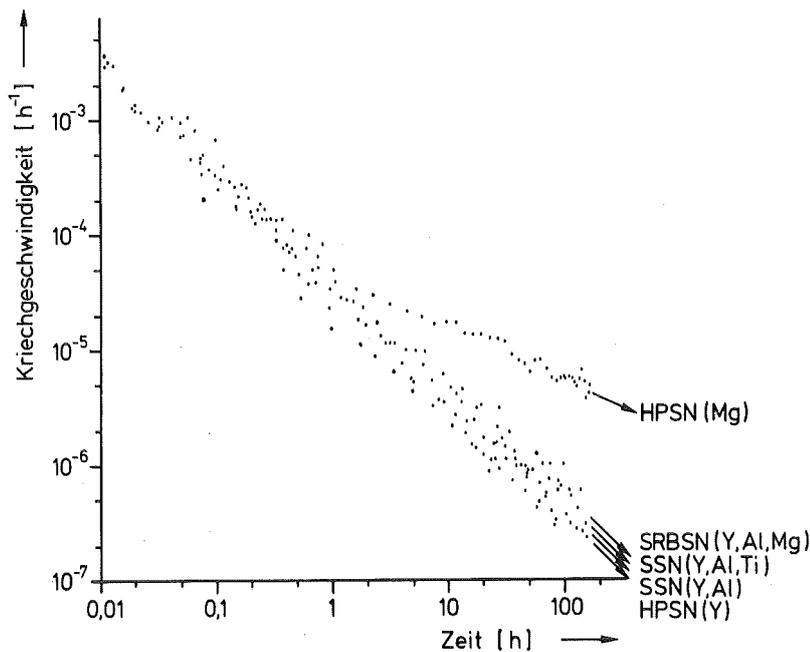


Abb. 5.2.: Kriechverhalten aller untersuchten Materialien bei $1100^{\circ}C$ und $\sigma_n = 160$ MPa.

5.2.1.1. Si_3N_4 mit einer Magnesiumsilikatkorngrenzenphase

Wie schon in Kapitel 4 und 6 gezeigt, weisen die Magnesiumionen in der magnesiumsilikatischen Korngrenzenphase heißgepresster Siliziumnitridmaterialien bei hohen Temperaturen eine große Beweglichkeit auf; dies führt zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der Korngrenzenphase im Probeninnern, die nicht ohne Auswirkungen auf die Kriecheigenschaften bleiben können. Als komplizierte Funktion von Temperatur, Spannung und Zeit treten daher sehr starke Schwankungen im Kriechverhalten auf (vgl. Abb. 5.3.); so kann z.B. die Kriechgeschwindigkeit zunächst stark absinken, beschleunigen, erneut deutlich absinken und wiederum beschleunigen um dann zum Probenbruch zu führen. Diese Diskontinuitäten sind so stark ausgeprägt, daß sie die eigentliche Kinetik nahezu verdecken; nur beim Vergleich mit den chemisch stabileren Si_3N_4 -Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis (vgl. 5.2.1.2.) kann man auch beim HPSN(Mg) die Grundtendenz zum logarithmischen Kriechen ($c = 1$) bei tiefen Temperaturen (1000°C) erkennen. Bei höheren Temperaturen vor Erreichen "stationärer" Geschwindigkeiten strebt auch hier der c -Wert gegen 0,5.

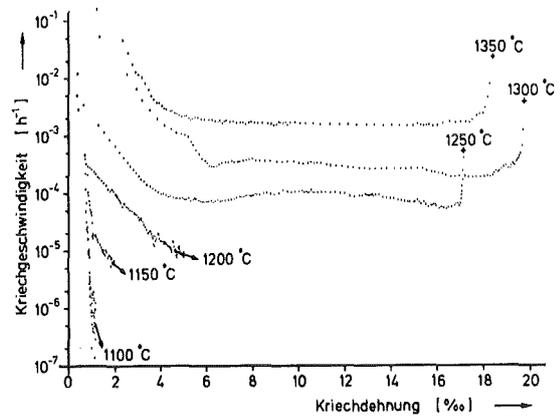
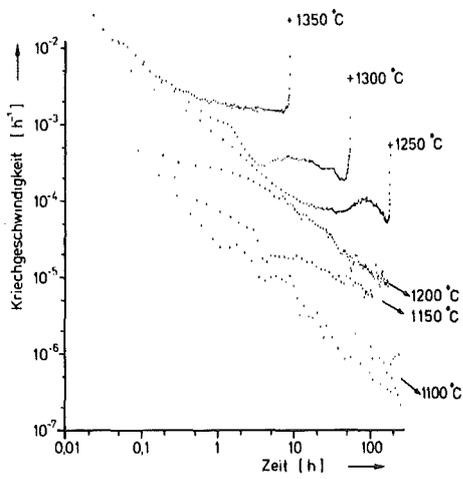
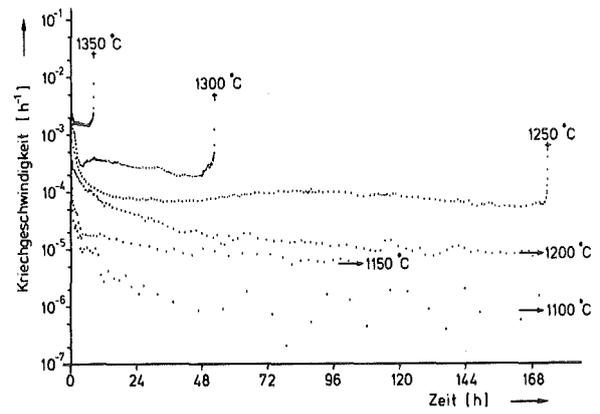
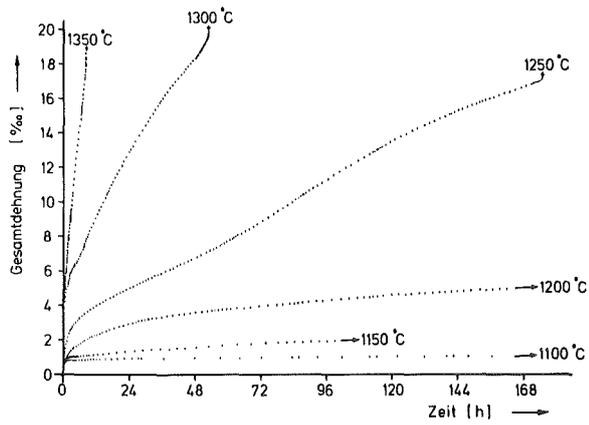


Abb. 5.3.: Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik des Materials HPSN(Mg) bei $\sigma_n = 100$ MPa.

5.2.1.2. Si_3N_4 mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis

Da sich in den Siliziumnitridmaterialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis keine Konzentrationsgradienten in der Korngrenzenphase ausbilden (vgl. Kap. 6), werden hier Diffusionsvorgänge auf Grund chemischer Potentialdifferenzen zwischen Probenmitte und Oxidschicht die Kriechkinetik nicht merklich beeinflussen. Dementsprechend treten die in 5.2.1.1. beschriebenen Diskontinuitäten in der Kriechverformung bei diesen Werkstoffen nicht in Erscheinung. Werden beim SSN(Y,Al,Ti) auch noch die amorphen Tripelpunktsbereiche vor den Kriechversuchen durch eine gezielte Glühbehandlung ($1200^\circ\text{C}/1000 \text{ h/Luft}$) auskristallisiert (vgl. 3.3.3.1.), so sind sich die Materialien HPSN(Y), SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) von ihrem Gefügebau her sehr ähnlich; alle weisen ein stark ineinander verkeiltes "Streichholzgefüge" der Si_3N_4 -Körner mit einer kontinuierlichen Korngrenzenphase auf. Die Korngrenzenphase besteht zum einen aus auskristallisierten Tripelpunktsbereichen und zum anderen aus sehr dünnen amorphen Schichten ($10-50 \text{ \AA}$) zwischen den Si_3N_4 -Körnern bzw. Si_3N_4 -Körnern und kristallinen Tripelpunktsbereichen. Der hier für das Kriechen wesentliche Unterschied zwischen diesen drei Materialien, ist lediglich die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphasen. Dieser ähnliche Gefügebau führt zu einem prinzipiell gleichen Kriechverhalten dieser Si_3N_4 -Werkstoffe; am besten ist dies in der doppeltlogarithmischen Darstellung ($\lg \dot{\epsilon}$ vs. $\lg t$) sichtbar (vgl. Abb. 5.4., 5.5., 5.6.).

Bei tiefen Temperaturen ($< 1100^\circ\text{C}$) weisen alle drei Materialien ein rein logarithmisches Kriechgesetz auf ($c = 1$). Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, können durch die vielkomponentigen Sinterhilfsmittel und die Verunreinigungen lokal in der Korngrenzenphase Zusammensetzungen sehr niedrig schmelzender Eutektika erreicht werden; da durch das Auskristallisieren der Tripelpunktsbereiche der restliche amorphe Korngrenzenfilm sehr stark mit Verunreinigungen (hier vor allem Kalzium) angereichert sein wird, wird der Erweichungsbereich dieses amorphen Films bei entsprechend niedrigen Temperaturen liegen.

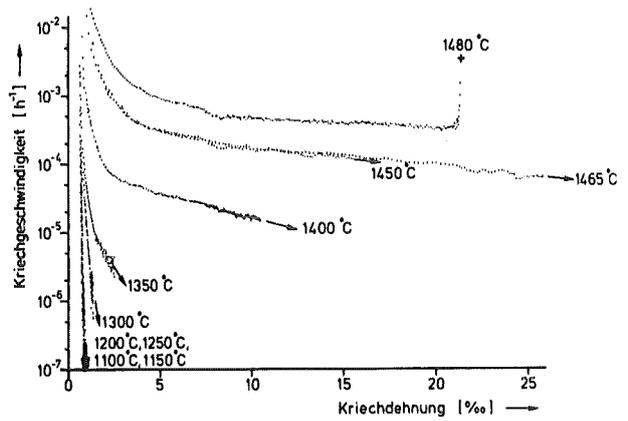
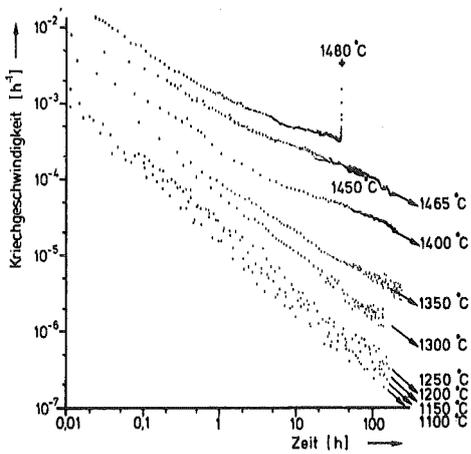
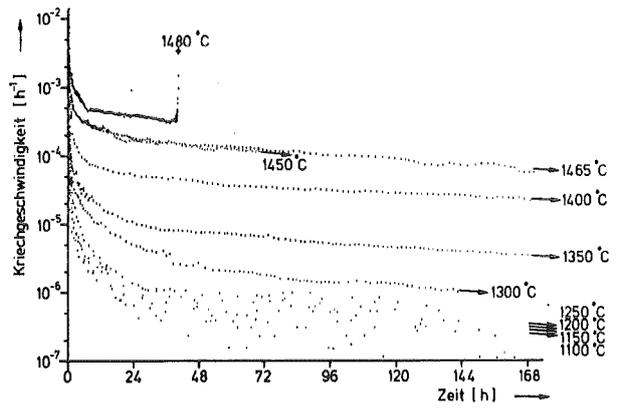
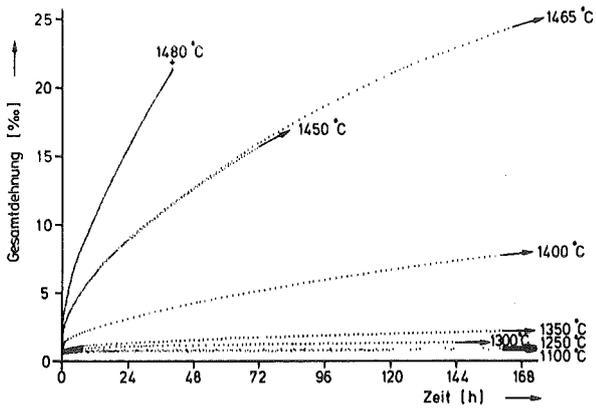


Abb. 5.4.: Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik des Materials HPSN(Y) bei $\sigma_n = 160$ MPa.

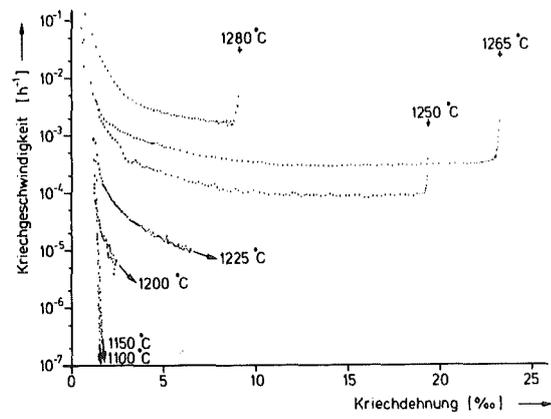
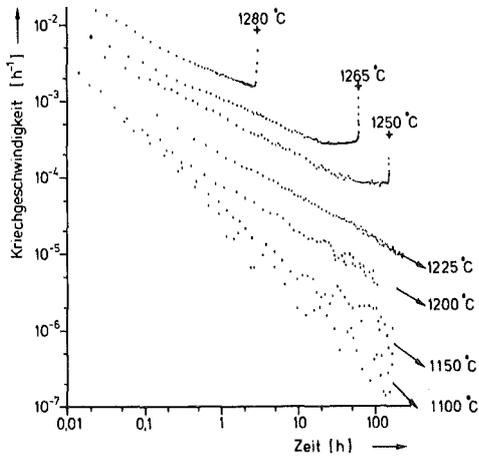
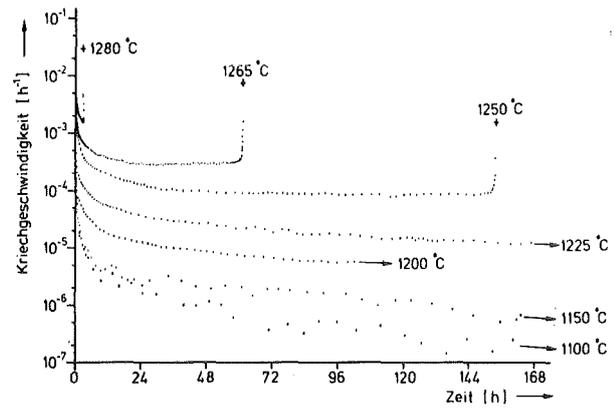
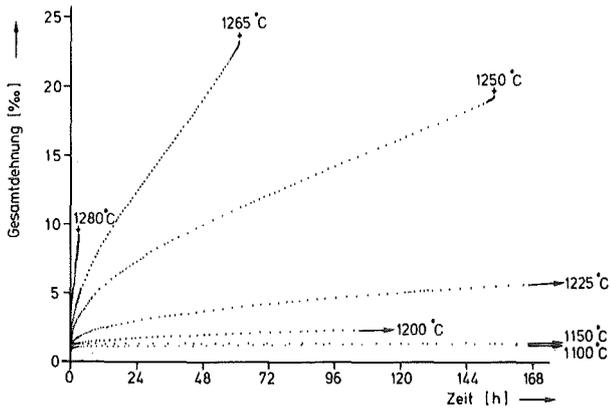


Abb. 5.5. Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik des Materials SSN(Y,Al,Ti) bei $\sigma_n = 160$ MPa.

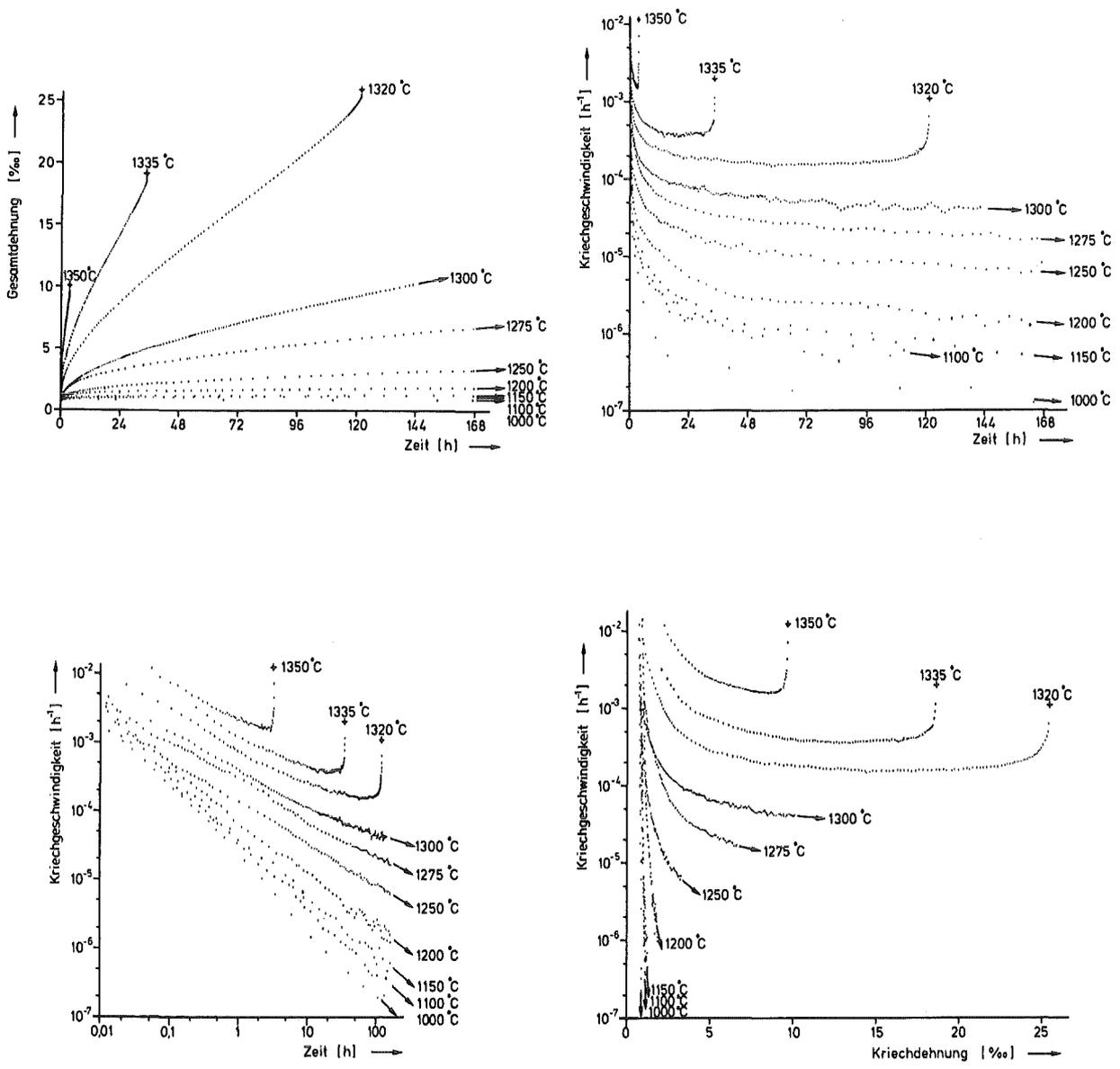


Abb. 5.6.: Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik des Materials SRBSN(Y,Al,Mg) bei $\sigma_n = 160$ MPa.

Diese liegen, wie auch schon beim Oxidationsverhalten gezeigt, beim HPSN(Y) bei $\sim 1460^{\circ}\text{C}$, beim SSN(Y,Al,Ti) bei $\sim 1240^{\circ}\text{C}$ und beim SRBSN(Y,Al,Mg) etwa bei $\sim 1310^{\circ}\text{C}$; bei genau diesen Temperaturen verschlechtern sich auch die Kriecheigenschaften dieser Materialien stark. Es kann somit ein direkter Bezug zwischen der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphase und einem ab diesen bestimmten Temperaturen drastisch verschlechtertem Oxidations- wie auch Kriechverhalten hergestellt werden.

Zwischen den tiefen Temperaturen bei denen ein logarithmisches Kriechgesetz ($c = 1$) auftritt und dieser zusammensetzungsspezifischen, so benannten "Übergangstemperatur" sinkt der c -Wert kontinuierlich von 1 auf 0,5 (vgl. Abb. 5.7.). Die Kriechkurven wurden hierbei mittels eines Rechenprogramms /188/ gemäß folgender Beziehung analysiert:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^m + \dot{\epsilon}_s \cdot t \quad (5.9.)$$

Erst ab Erreichen der Übergangstemperaturbereiche konnten hierbei nennenswerte stationäre Kriechgeschwindigkeitsanteile ausgewiesen werden; nur dann trat lastabhängig ein Kriechbruch der Probe auf. Ermittelt man aus den so berechneten stationären Kriechgeschwindigkeiten ein Temperaturinkrement, so ergibt sich ein sehr hoher Wert von ungefähr $1225 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Bei tieferen Temperaturen ergab sich lediglich, wie beschrieben, eine Änderung des m -Wertes, der direkt mit dem c -Wert aus Gl. 5.5. verbunden ist:

$$c = 1 - m \quad (5.10.)$$

Prinzipiell weisen also alle hier untersuchten Si_3N_4 -Werkstoffe eine ähnliche Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Kriechens auf (vgl. Abb. 5.8.).

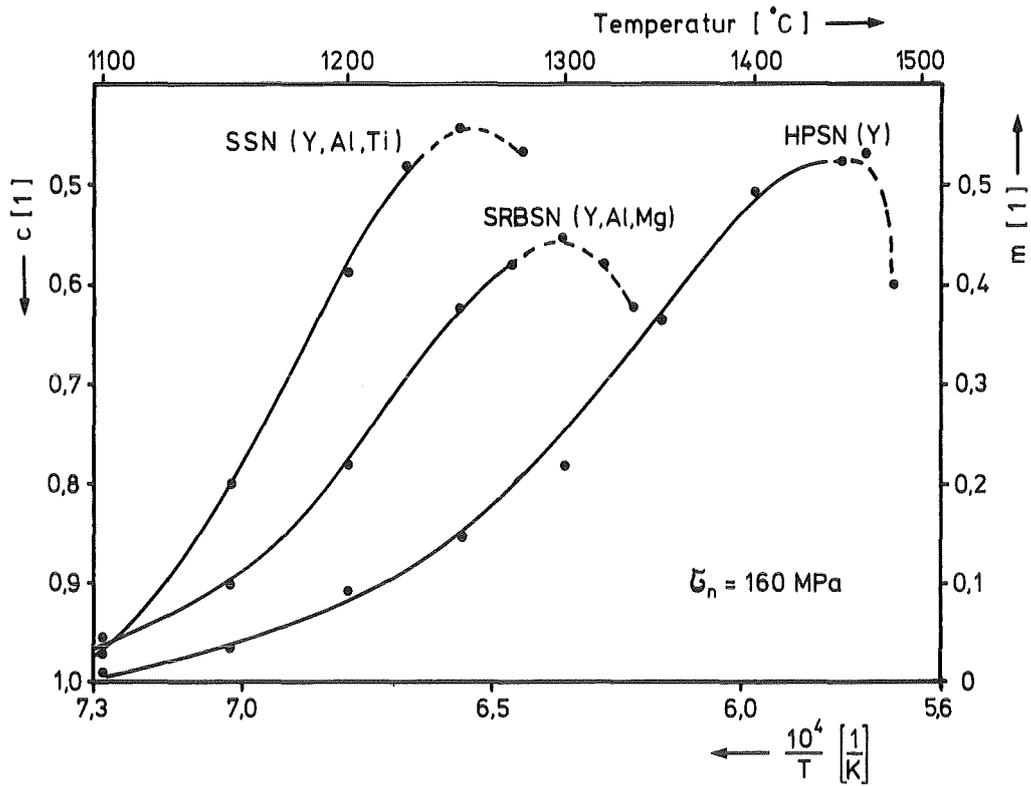


Abb. 5.7.: Änderung des c -Wertes über der Temperatur bei den hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis.

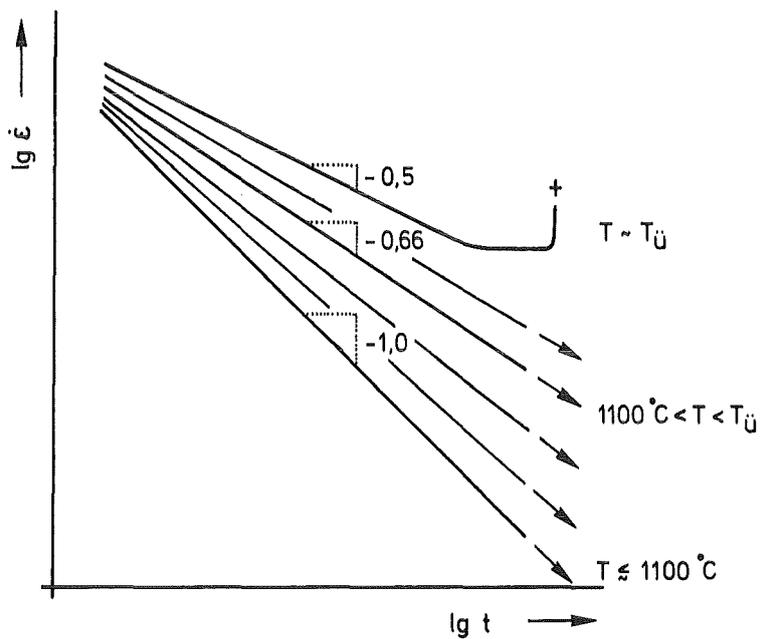


Abb. 5.8.: Prinzipieller Zusammenhang zwischen Kriechkinetik und Temperatur bei Si_3N_4 -Materialien mit hohem Korngrenzenphasenanteil.

5.2.2. Spannungsabhängigkeit des Kriechens

In Abb. 5.9. ist die Spannungsabhängigkeit im Temperaturbereich des logarithmischen Kriechens am Beispiel des SRBSN(Y,Al,Mg) dargestellt. Eine doch recht deutliche Variation der Nennspannung zwischen 70 und 200 MPa ändert den c -Wert nach Gl. 5.5., der in der doppellogarithmischen Darstellung $\lg \dot{\epsilon}$ vs $\lg t$ die Steigung charakterisiert, praktisch nicht. Es verschieben sich lediglich die Kriechgeschwindigkeiten ein wenig zu höheren bzw. niedrigeren Werten.

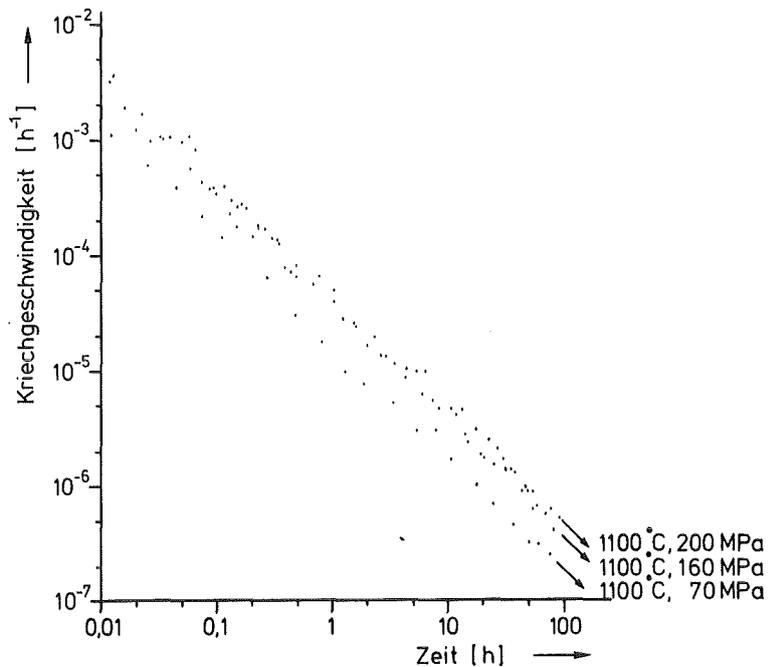


Abb. 5.9.: Spannungsabhängigkeit des Kriechens im Falle des logarithmischen Kriechens am Beispiel des SRBSN(Y,Al,Mg).

Auch bei mittleren Temperaturen, also c -Werten zwischen 0,5 und 1, ist das gleiche Verhalten festzustellen. Die Nennspannungsunabhängigkeit des c -Wertes bei mittleren Temperaturen zeigt Abb. 5.10. am Beispiel des HPSN(Y).

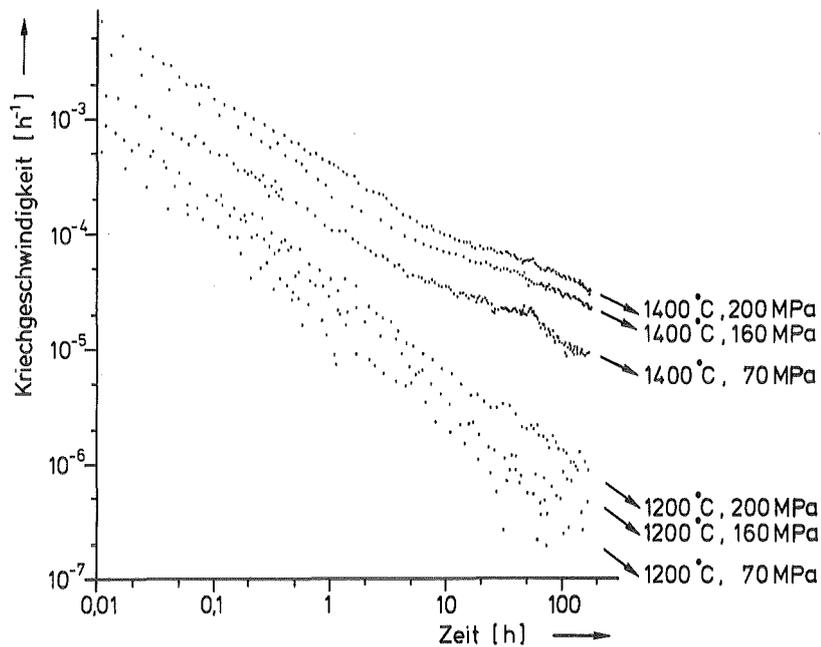


Abb. 5.10.: Spannungsabhängigkeit des Kriechens bei mittleren Temperaturen ($0,5 < c < 1$) am Beispiel des HPSN(Y).

Selbst oberhalb der materialspezifischen Übergangstemperatur ändert eine Variation der Nennspannung den c -Wert nicht; dort hat aber die Nennspannung einen sehr starken Einfluß auf die sich ausbildenden stationären Kriechgeschwindigkeiten und damit natürlich auch auf die Lebensdauern der getesteten Proben (Abb. 5.11.).

Zur Auswertung der gemessenen Spannungsabhängigkeiten wurden bei Versuchsbedingungen, bei denen zeitweise stationäre Zustände erreicht wurden, die stationären Kriechgeschwindigkeitsanteile mittels am Institut vorhandener Computerprogramme /188/ berechnet. Durch eine Auswertung mit dem Norton'schen Kriechansatz

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \sigma^n \quad (5.1.)$$

ergab sich z.B. für die in Abb. 5.11. gezeigten 1320°C-Kurven ein Spannungsexponent von $n \sim 5$. Der gleiche n -Wert ergab sich bei scharfen Testbedingungen auch für ein Silizium-infiltriertes Siliziumkarbidmaterial (SiSiC) /188/. Dieses extrem nichtlineare Werkstoffverhalten

wird hier wie dort Gefügeschädigungen, hier speziell der festgestellten Kriechporosität, zugeschrieben (vgl. Kap. 6). Auch am Beispiel des Al_2O_3 wurde für das sogenannte "elastische Kriechen", dem die Bildung und das Wachstum von Poren zu Grunde liegt, ein Spannungsexponent von $n > 3$ ermittelt /209,210/.

Bei mittleren und tiefen Temperaturen, wo keine messbaren stationären Kriechanteile auftreten, kann auch nicht mit dem Nortonansatz ein Spannungsexponent n ermittelt werden. Wird dieser Ansatz dennoch verwendet, indem man die nahezu konstanten Kriechgeschwindigkeiten nach sehr langen Zeiten (z.B. 100 h) als stationäre Geschwindigkeiten einsetzt, so ergeben sich n -Werte zwischen 1 und 2. Für die in Abb. 5.11. gezeigten 1250°C -Kurven errechnet sich somit ein Spannungsexponent von $n \approx 1,5$.

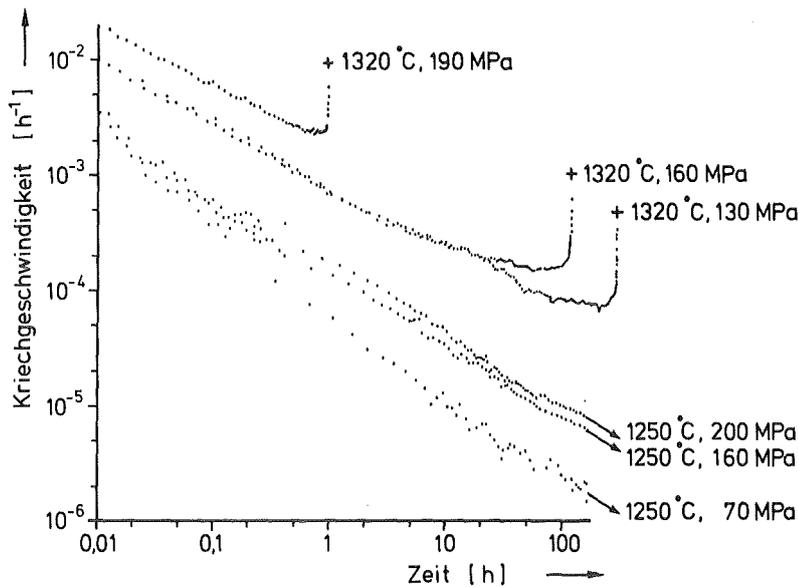


Abb. 5.11.: Spannungsabhängigkeit des Kriechens oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur am Beispiel des SRBSN(Y,Al,Mg).

Werte dieser Größenordnung findet man des öfteren in der Literatur; man muß sich jedoch fragen, inwiefern diese wirklich unter stationären Bedingungen bestimmt wurden. Gerade bei so niedrigen n -Werten kann die Spannungsabhängigkeit der gemessenen Kriechgeschwindigkeiten mit gleicher Berechtigung auch mit einem Exponentialansatz der Form

$$\dot{\epsilon} \sim (e^{k_1 \cdot \sigma_{n-1}}) \quad (5.11.)$$

anstelle des Norton'schen Ansatzes beschrieben werden (vgl. Abb. 5.12.); dieser Ansatz führt in der Abb. 5.12. zu Geraden, wohingegen der Norton Ansatz leicht gekrümmte Kurven ergibt.

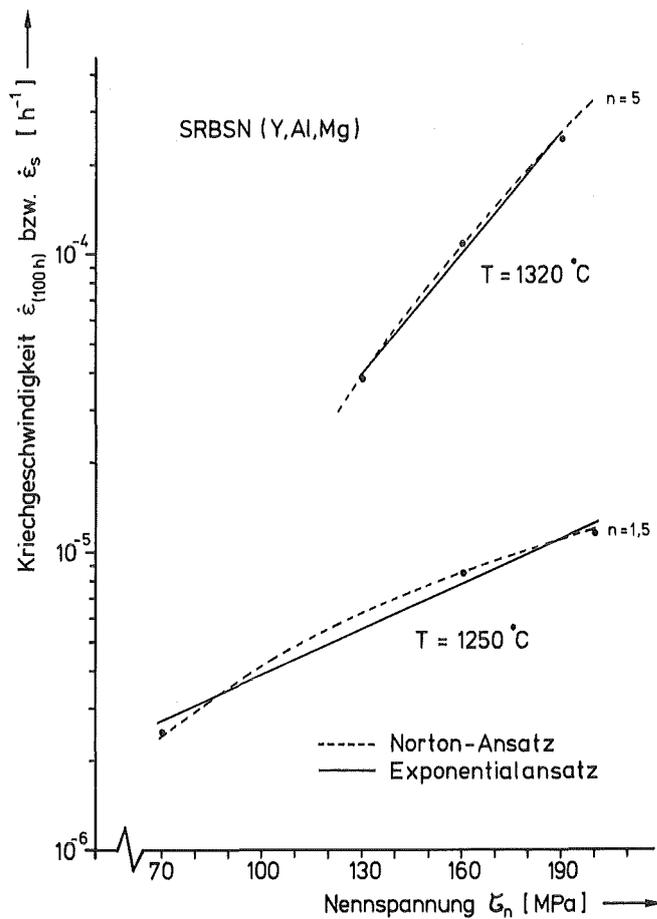


Abb. 5.12.: Auswertung der Spannungsabhängigkeiten der Kriechversuche aus Abb. 5.11. zum einen mittels des Norton Ansatzes, zum anderen mittels eines Exponentialansatzes.

Der Term -1 hinter der e-Funktion muß hinzugefügt werden, da bei einer Nennspannung $\sigma_n = 0$ (die e-Funktion hätte dann den Wert 1) die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ null werden muß; bei den hier durchgeführten Versuchen muß der Exponentialterm immer wesentlich größer als 1 sein, so daß ein Weglassen des Terms -1 bei der graphischen Annäherung der Meßwerte (Abb. 5.12.) nicht ins Gewicht fällt.

Da aus experimentellen Gründen die Nennspannung nicht über deutlich größere Bereiche variiert werden kann, sollten sowohl Norton- als auch Exponentialansatz zunächst einmal gleichberechtigt nebeneinander stehen bleiben. Gleich welcher der beiden Ansätze zur Beschreibung der Spannungsabhängigkeit verwendet wird, bleibt festzuhalten, daß bei allen hier untersuchten Materialien, die Spannungsabhängigkeit gekennzeichnet durch n - oder k_1 -Werte oberhalb der Übergangstemperatur, wo Poren- und Ribbildung auftritt, deutlich größer ist als darunter; diese Übergangstemperatur ist direkt mit der Zusammensetzung der Korngrenzenphase korrelierbar.

Natürlich können die hier untersuchten Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis auch unterhalb der jeweiligen Übergangstemperatur brechen; hierzu sind jedoch wesentlich höhere Belastungen erforderlich, als bei reinen Kriechversuchen üblich. Diese Bruchvorgänge sind aber ganz anderer Natur, als der Kriechbruch oberhalb der Übergangstemperatur, dessen Ursprung eine ausgeprägte Poren- und Ribkeimbildung in der gesamten intergranularen Phase ist (vgl. 6.2.). Am Beispiel des HPSN(Y) wurde bei $1300^{\circ}C$ in Luft bei relativ hohen Spannungen an nicht vorgeschädigten Proben ein Zeitstandverhalten gemessen, das durch einen n_{SCG} -Wert für das langsame Ribwachstum von etwa 30 gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 5.13.). Von der Probengeometrie her sind die so gebrochenen Proben eher typischen Raumtemperaturfestigkeitsbrüchen vergleichbar, als typischen Kriechbrüchen. Aus diesem Grunde wurde eine Probe bis kurz vor das Erreichen der Zeitstandgerade gekrochen (in Abb. 5.13. durch ein Kreuz dargestellt), dann unter Last abgekühlt und aus der Zugseite der Biegeprobe eine TEM-Probe herauspräpariert. Im Transmissionselektronenmikroskop war bei dieser Probe keine Kriechporosität und auch keine Ausbildung von Mikrorissen sichtbar. Es muß also davon ausgegangen werden, daß hier an einem kritischen Fehler die Spannungsintensität so groß war, daß die Probe nach einiger Zeit und damit einiger Kriechverformung, ähnlich den Kurzzeit-Festigkeitsproben, an einem vorhandenen kritischen Gefügefehler bricht. Bei einem typischen Kriechbruch im Übergangstemperaturbereich entwickelten sich dagegen in der intergranularen Korngrenzenphase an der Zugseite der Probe etwa 20 bis 30 Mikrorisse, von denen wiederum einer schließlich kritisch wird und zum Bruch der Probe führt.

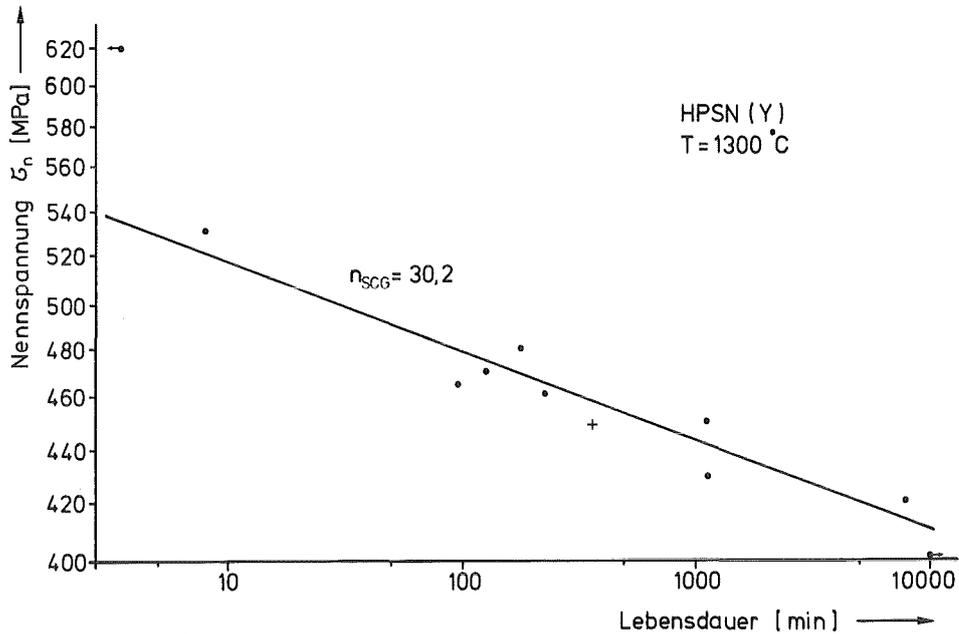


Abb. 5.13.: Zeitstandverhalten des Materials HPSN(Y) bei 1300°C an Luft.

5.2.3. Einfluß von Glühbehandlungen

In der Literatur wurde wiederholt berichtet, daß eine gezielte Glühbehandlung das mechanische Hochtemperaturverhalten einzelner Si_3N_4 -Qualitäten deutlich verbessern kann. Es bleibt festzustellen, welche Phänomene hierbei auftreten und welche Veränderungen in der Mikrostruktur dieser Materialien eine Verbesserung oder Verschlechterung der Eigenschaften bewirken können.

Hierzu wurden die Materialien SSN(Y,Al,Ti) und SRBSN(Y,Al,Mg) verschiedenen Glühbehandlungen unterworfen und anschließend ein Kriechversuch im jeweiligen Übergangstemperaturbereich, wo eine Verbesserung am besten erkennbar ist, durchgeführt; die Abb. 5.14. und 5.15. zeigen die Ergebnisse.

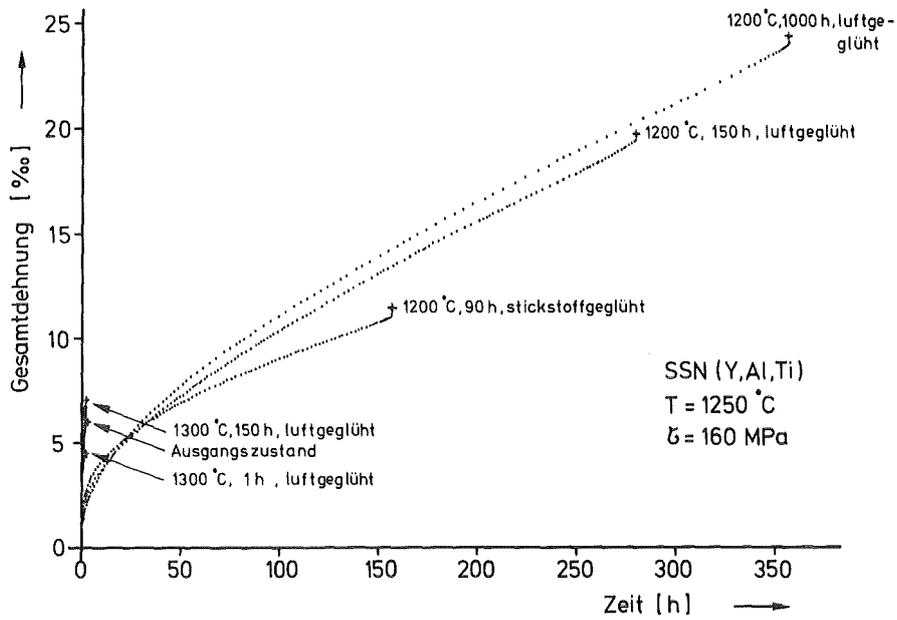


Abb. 5.14.: Einfluß von verschiedenen Glühbehandlungen auf das Kriechverhalten des Materials SSN(Y,Al,Ti).

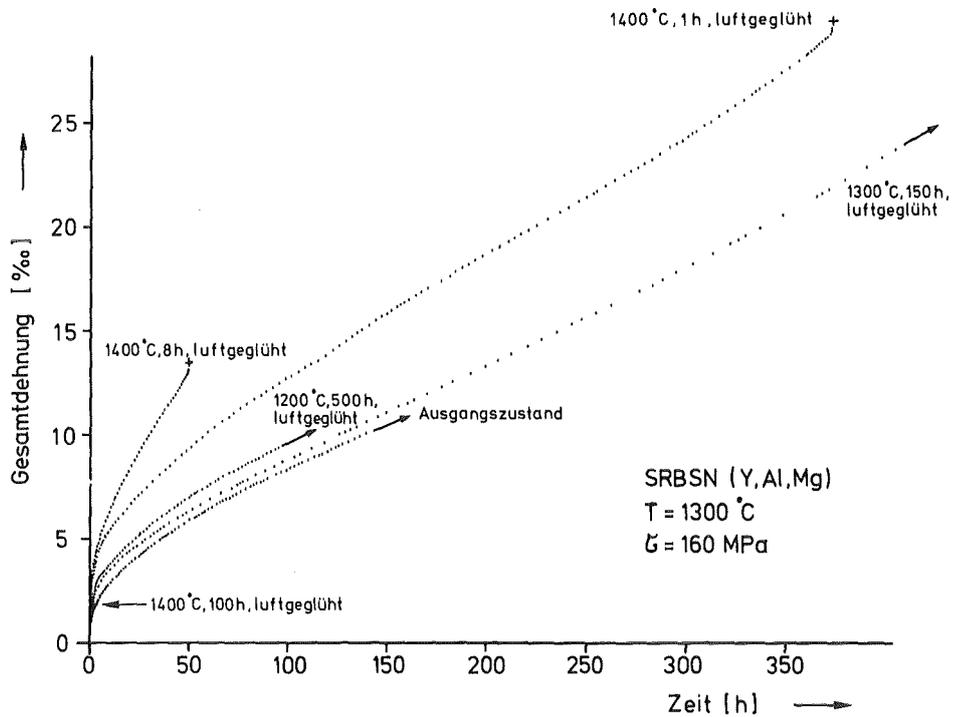


Abb. 5.15.: Einfluß von verschiedenen Glühbehandlungen auf das Kriechverhalten des Materials SRBSN(Y,Al,Mg).

Während das Material SSN(Y,Al,Ti) durch langzeitige Glühbehandlungen unterhalb der Übergangstemperatur eine deutliche Verbesserung erfährt, ändert eine Glühbehandlung unterhalb der Übergangstemperatur beim SRBSN(Y,Al,Mg) nichts an den Eigenschaften. Dieses Verhalten ist relativ leicht zu erklären; wie gesehen (vgl. 3.3.), liegt beim SSN(Y,Al,Ti) die ganze Korngrenzenphase (auch die Tripelpunktsbereiche) im Anlieferungszustand in amorpher Form vor. Die langzeitige Glühbehandlung unterhalb der Übergangstemperatur führt zu einer Auskristallisation der Tripelpunktsbereiche; dadurch wird das amorphe Korngrenzenphasenvolumen auf die 10-50 Å dünnen Korngrenzenglasfilme reduziert, was natürlich eine Verbesserung der Kriecheigenschaften bewirkt. Beim SRBSN(Y,Al,Mg) kann eine Glühbehandlung unterhalb des Übergangstemperaturbereiches keine Verbesserung der Materialeigenschaften bewirken, da schon im Anlieferungszustand alle Tripelpunktsbereiche in kristalliner Form vorlagen (vgl. 3.3.); die 10-50 Å dünnen Korngrenzenglasfilme können jedoch offenbar nicht durch eine Glühbehandlung auskristallisiert werden.

Glühbehandlungen oberhalb der jeweiligen Übergangstemperatur haben bei beiden Materialien eine drastische Verschlechterung der Kriecheigenschaften zur Folge. Diese Verschlechterung wird nicht durch eine Oberflächenschädigung (z.B. Pitbildung) verursacht, da sie auch zu Tage tritt, wenn die Oxidschicht nach der Glühbehandlung abgeschliffen und die Oberfläche erneut 1 µm-feinpoliert wurde. Trotz intensiver Untersuchungen am TEM konnten keine, auf den ersten Blick sichtbaren, Veränderungen der Mikrostruktur (z.B. Ausbildung von Rissen, Kornvergrößerungen o.ä.) festgestellt werden; durch den Vergleich vieler Übersichtsaufnahmen im Anlieferungszustand und im übergelühten Zustand der Proben ist zu vermuten, daß viele der hexagonalen Kornecken im übergelühten Zustand deutlich abgerundet sind. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß bei für diese Materialien hohen Temperaturen (1400°C) Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge zwischen Si₃N₄-Körnern und Korngrenzenphase in merklichem Ausmaß abgelaufen sind. Daß diese Abrundung der Kornecken allerdings die alleinige Ursache für die beobachtete drastische Verschlechterung der Kriecheigenschaften ist wird für unwahrscheinlich gehalten; es wird vielmehr vermutet, daß, die aus starken Glühungen

folgende Aufnahme weiteren Siliziumnitrids in die Korngrenzenphase, die ja eine andere Dichte hat, zur Ausbildung deutlicher innerer Spannungen führt. Wird durch den Kriechversuch dann noch eine äußere Last aufgegeben, so könnten größere Risse initiiert werden, die durch starke Spannungsintensitätsfaktoren nach den Gesetzen der klassischen Bruchmechanik sehr schnell zum Bruch führen würden. Dieser Bruchvorgang hat dann nichts gemein mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Kriechbruch, der durch Porenbildung, Porenwachstum, Zusammenschluß dieser zu Mikrorissen und deren Wachstum, nach verhältnismäßig langer Zeit auftritt.

5.3. Diskussion

5.3.1. Einfluß der Korngrenzenphasenzusammensetzung auf das Kriechverhalten

Prinzipiell weisen Si_3N_4 -Materialien mit hohen Korngrenzenphasenanteilen auf Y_2O_3 -Basis die gleiche, in Abb. 5.8. schematisch dargestellte Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik auf. Die Diskussion soll hier auf Y-haltige Materialien beschränkt werden, da die sich ausbildenden Mg-Konzentrationsgradienten bei MgO-heißgepresstem Si_3N_4 , die Kriechverformung stark beeinflussen.

Bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine rein logarithmische Kriechkinetik ($c = 1$), über mittlere Temperaturen bis hin zu korngrenzenphasenspezifischen Übergangstemperatur sinkt der c -Wert nach Gl. 5.5. von 1 auf 0,5 und bei Erreichen des Übergangstemperaturbereiches stellt sich, nach anfänglichem Kriechen nach Gl. 5.5. mit einem c -Wert von $\sim 0,5$ lastabhängig eine scheinbar stationäre Kriechgeschwindigkeit und der Kriechbruch der Probe ein. Oberhalb und unterhalb der korngrenzenphasenspezifischen Übergangstemperatur liegt, wie in 5.2.2. beschrieben, eine unterschiedliche Spannungsabhängigkeit vor; nach dem Norton Ansatz ergibt sich oberhalb $T_{\text{Ü}}$ aus den scheinbar stationären Kriechgeschwindigkeiten ein n -Wert von ungefähr 5, unterhalb $T_{\text{Ü}}$ ein n -Wert zwischen 1 und 2.

Transmissionselektronenmikroskopische Nachuntersuchungen der gekrochenen, unter Last abgekühlten Proben ergaben, daß erst ab dem Auftreten von c -Werten von etwa 0,5 ($\sim T_{\text{Ü}}$) und dem damit verbundenen lastabhängig früheren oder späteren Auftreten von scheinbar stationären Kriechgeschwindigkeiten, eine Porenbildung in der intergranularen Korngrenzphase einsetzt (vgl. Kap. 6). Diese Poren weiten sich mit zunehmender Kriechdehnung zu Mikrorissen aus, von denen schließlich einer kritisch wird und zum Kriechbruch der Probe führt. Bei größeren c -Werten, also mittleren und tieferen Temperaturen, konnten trotz großer Kriechdehnungen keine Poren oder crack-like cavities in der Korngrenzphase festgestellt werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die lastabhängig recht unterschiedlich stark ausgeprägten Bereiche scheinbar stationärer Kriechgeschwindigkeit nicht durch einen bestimmten Verformungsmechanismus zustande kommen, sondern durch eine Überlagerung der Kriechkinetik mit einem c -Wert von 0,5 einerseits und der dehnungserzeugenden Porenvolumenzunahme andererseits entstehen.

Wie TEM-Nachuntersuchungen gezeigt haben (Kap. 6), entstehen die im Übergangstemperaturbereich auftretenden Poren und Mikrorisse meistens an Stellen großer Verformungsbehinderung (z.B. querliegenden Riesenkörnern) und senkrecht zur anliegenden Zugspannung. Die Bildung der Kriechporosität kommt wahrscheinlich durch das Zusammenwirken mehrerer Mechanismen zu Stande. Zum einen sinkt im Übergangstemperaturbereich die Viskosität der Korngrenzphasen drastisch ab, wodurch das Gleiten der Si_3N_4 -Körner auf dem Korngrenzenfilm deutlich erleichtert wird. An solchen Stellen, wo die Verformung behindert ist, werden sich dann schneller größere Spannungskonzentrationen aufbauen. Zum anderen erhöhen sich bei diesen Temperaturen auch die Diffusionskoeffizienten stark, wodurch die spannungsgerichtete Leerstellendiffusion hin zu solchen verformungsbehinderten Stellen wesentlich erhöht wird. Nimmt man weiter an, daß die Oberflächenenergie γ sich bei diesen Temperaturen in die gleiche Richtung bewegt, wie die Viskosität η , so wird der durch Leerstellenkondensation wachstumsfähige Porenradius r nochmals abgesenkt. Für das Wachstum einer Pore ist nämlich die Einwirkung einer äußeren Zugspannung $\sigma_z > \sigma_p$ notwendig, wobei $\sigma_p = 2\gamma/r$ einer Druckspannung entspricht, der eine kugelförmige Pore unterworfen ist.

Nur der, bei Überschreiten der Übergangstemperatur vollzogene, starke physikalische Wandel der Korngrenzenphase ermöglicht durch das Zusammenwirken der oben beschriebenen Mechanismen die Ausbildung von Kriechporosität und damit die Einleitung des Kriechbruchs. Diese Temperaturen, bei denen sich die Kriecheigenschaften deutlich verschlechtern, liegen beim HPSN(Y) etwa bei $\sim 1460^{\circ}\text{C}$, beim SSN(Y,Al,Ti) bei $\sim 1240^{\circ}\text{C}$ und beim SRBSN(Y,Al,Mg) etwa bei $\sim 1310^{\circ}\text{C}$. Es sind dies die gleichen Temperaturen, bei denen auch das Oxidationsverhalten sich deutlich ändert (vgl. Abb. 4.14. und 4.22.). Vergleicht man die STEM-Analysen der Korngrenzenphasen (Abschnitt 3.3.3.2.) mit den für die entsprechenden Materialien gültigen Flüssigphasenbildungsmöglichkeiten (Abschnitt 2.2.3.2. bzw. 2.2.3.6.), so stellt man eine direkte Korrelation zwischen der Korngrenzenphasenzusammensetzung einerseits und den Oxidations- sowie Kriecheigenschaften andererseits fest.

5.3.2. Ein Verformungsmodell unter Berücksichtigung von
Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgängen

Treten unterhalb der Übergangstemperatur, wie in 5.3.1. beschrieben, keine Kriechporen oder -risse in Erscheinung, sondern sind diese lediglich für die Ausbildung scheinbar stationärer Kriechgeschwindigkeiten verantwortlich, so stellt sich die Frage, warum sich die c -Werte nach Gl. 5.5. zwischen tiefen Temperaturen ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$) und der material-spezifischen Übergangstemperatur von 1 auf 0,5 absenken. Zur Erklärung der temperaturabhängigen Änderung der Kriechkinetik, sowie der Spannungsabhängigkeit in diesem Bereich wird ein Verformungsmodell unter Berücksichtigung von Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgängen vorgeschlagen. Daß solche Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge zwischen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und einem Magnesiumsilikatglas, drucklos schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (1300°C) stattfinden können, wurde in /211/ gezeigt; für die Aktivierungsenergie, der dort für geschwindigkeitsbestimmend gehaltenen Auflösung des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der Glasphase, wurden $621 \pm 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ermittelt.

Kann ein solcher Mechanismus bei diesen Temperaturen bereits drucklos ablaufen, so gewinnt er stark an Bedeutung, wenn starke Spannungsgradienten vorhanden sind; als Beispiel könnte man sich zwei verhakte Körner, die lokal unter Druckspannung stehen, in der Zugfaser einer Biegeprobe vorstellen.

Als Grundverformungseinheit wird zunächst die relative Bewegung harter, vorerst plastisch nicht deformierbarer Si_3N_4 -Körner zueinander in einer weicheren Korngrenzenphase angesehen. Diese Annahme führt zunächst ähnlich dem Orowan-Modell /197/ zum rein logarithmischen Kriechen, wie dies hier bei tiefen Temperaturen aufgetreten ist. Die Änderung der aktivierten Bewegungsmöglichkeiten $d n_b$ in einem Zeitraum dt soll nach einer e-Funktion proportional der Dehnung abnehmen.

$$\frac{d n_b}{dt} = a_1 \cdot e^{-\epsilon}; \quad a_1 = \text{const.} \quad (5.12.)$$

Die Absenkung der Bewegungsmöglichkeiten wird im Orowan-Modell in der Abnahme, der durch thermische Spannungsschwankungen aktivierbaren Bewegungsmöglichkeiten, gesehen. Man kann dies allerdings auch so betrachten, daß von anfänglich durch die Lastaufgabe allen in der Korngrenzenphase bewegten Körner immer mehr, nach Gesetzen der Statistik, durch eine gegenseitige Blockierung oder Verhakung zum Stillstand kommen. Eine jede Bewegungsmöglichkeit soll hierbei einen mittleren, konstanten Dehnungsbeitrag δ liefern.

$$\frac{d n_b}{dt} \cdot \delta \sim \frac{d\epsilon}{dt} = a_2 \cdot e^{-\epsilon} \quad (5.13.)$$

$$\int_0^\epsilon e^\epsilon d\epsilon = a_2 \cdot \int_0^t dt \quad (5.14.)$$

$$e^\epsilon = a_2 \cdot t \quad (5.15.)$$

$$\epsilon = a_2 \cdot \ln t \quad (5.16.)$$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = a_2 \cdot \frac{1}{t} = a_2 \cdot t^{-1} \quad (5.17.)$$

$$\lg \dot{\epsilon} = \lg a_2 - 1 \cdot \lg t \quad (5.18.)$$

Das reine "strain-hardening"-Gesetz mit einer exponentiellen Abnahme der Bewegungsmöglichkeiten konstanten, mittleren Dehnungsbeitrags liefert somit ein rein logarithmisches Kriechen (die Geradensteigung bei doppelt-

logarithmischer Auftragung $\lg \dot{\epsilon}$ vs $\lg t$ beträgt -1).

Bei der Verformung des Si_3N_4 -Gefüges ergibt sich ein solches "strain-hardening"-Gesetz bei etwa 1100°C , einer Temperatur also, bei der wahrscheinlich auch unter Druck noch keine Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge der Si_3N_4 -Körner in die Korngrenzenphase ablaufen. Beim logarithmischen Kriechen laufen in diesem Gefüge nur Umlagerungsvorgänge (rearrangements) ab. Werden die Proben bei etwas höheren Temperaturen belastet, werden die Dehnungen, die beim logarithmischen Kriechen nach hunderten von Stunden erreicht werden, bereits in den ersten Minuten erreicht; d.h nahezu alle Verformungselemente des rearrangement-Vorgangs sind sehr schnell erschöpft, sodaß die weitere, geschwindigkeitsbestimmende Verformung durch einen anderen Mechanismus bewerkstelligt werden muß (dieser hat dann natürlich auch eine andere Kinetik).

Treten nun bei höheren Temperaturen, wie auf Grund der Korngrenzenphasenzusammensetzung festgestellt, niedrigviskose (amorphe) Korngrenzenfilme oder bei $T_{\text{Ü}}$ gar lokale Flüssigphasenanteile auf, so herrschen in der sich unter Last verformenden Kriechprobe ähnliche Verhältnisse wie beim Flüssigphasensintern. Denn selbst an der Zugseite der Biegekriechprobe stehen durch die Verschachtelung der hexagonal gestreckten Körner ein Teil der Partikelkontaktstellen, wie beim Sintern, durch Verhakungen lokal unter Druckspannung. Körner, die nicht genau senkrecht zur wirkenden Zugspannung stehen, können nämlich durch Schubkräfte so in der Korngrenzenphase verschoben werden, daß sie an ein anderes querliegendes Korn anstoßen; die Kontaktstelle steht dann unter Druckspannung. An solchen Partikelkontaktstellen laufen nun analog dem Flüssigphasensintern Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge ab, die zwei an sich blockierten Körnern trotzdem erlauben durch Annäherung der Teilchenmittelpunkte Relativbewegungen zueinander zu vollführen und somit eventuell zu einer Remobilisierung anderer blockierter Verformungseinheiten führen zu können. Die Kinetik dieses Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgangs bestimmt dann die anlaufende Kriechverformung.

Solche druckinduzierten Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge setzen aber einen nicht hydrostatischen Spannungszustand in der viskosen Korngrenzenphase voraus. Normalerweise erwartet man jedoch in einem unter Last

stehenden kontinuierlichen Fluid einen hydrostatischen Spannungszustand; inwieweit allerdings fluidmechanische Zusammenhänge auf nur wenige Atomabstände (10-50 Å) dicke, viskose Korngrenzenfilme übertragen werden dürfen, ist fraglich. Da auch von Geologen von druckinduzierten Lösungsvorgängen von Mineralien im Erdinnern unter nichthydrostatischem Druck berichtet wird /216/, wird auch im hier vorliegenden Si_3N_4 -Gefüge eine nicht hydrostatische Spannungsverteilung zwischen Partikelkontaktbereichen und daran angrenzenden Tripelpunktsbereichen der viskosen Korngrenzenphase für möglich gehalten.

Da in den betrachteten Si_3N_4 -Materialien die Körner vollkommen in die amorphen Korngrenzenfilme eingebettet sind, kann die unter Druckspannung stehende Kontaktstelle zwischen 2 Körnern analog dem Kingery-Zweiteilchenmodell des Flüssigphasensinterns angesehen werden. Für prismatische Si_3N_4 -Körner ergeben sich zwei überwiegend vorkommende Kontaktmöglichkeiten: es können zwei Flächen in Kontakt stehen ($A\sqrt{h}^0$ und $V\sqrt{h}$) oder es können Ecken mit Flächen in Kontakt stehen ($A\sqrt{h}^2$ und $V\sqrt{h}^3$).

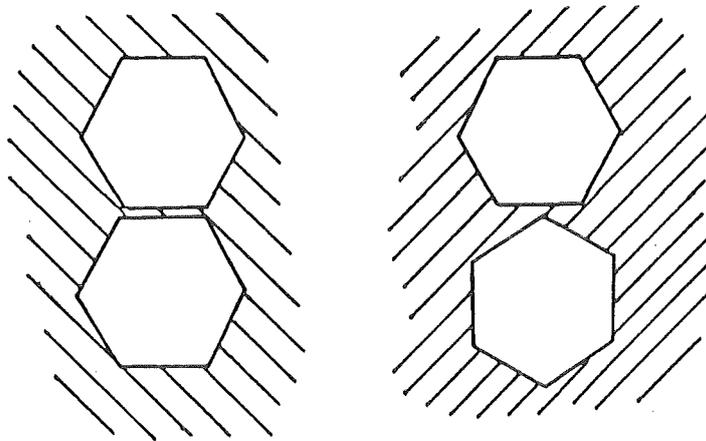


Abb. 5.16.: Hauptkontaktmöglichkeiten zwischen prismatischen Si_3N_4 -Körnern.

Da im Realgefüge beides vorkommt, nimmt man als Mittelwert die Kontaktfläche $A\sqrt{h}$ und das zu beseitigende Volumen $V\sqrt{h}^2$; durch diese Näherung kann man die im Si_3N_4 -Realgefüge vorkommenden Kontaktmöglichkeiten analog dem von Kingery /48/ erläuterten 2-Kugelteilchensintermodell behandeln.

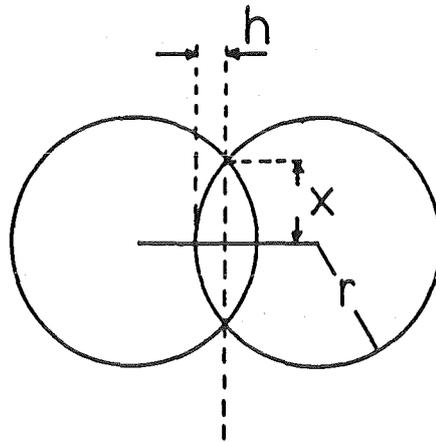


Abb. 5.17.: Annäherung kugelförmiger Teilchen durch Lösungsvorgänge an der Kontaktfläche.

Kingery hatte für das Flüssigphasensintern aus diesem 2-Teilchenmodell einen kinetischen Zusammenhang zwischen Schwindung $\frac{\Delta L}{L_0}$ und Zeit t für verschiedene Geometrien und geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge hergeleitet. Beim Kriechverformungsvorgang interessiert nun nicht wie beim Flüssigphasensintern die Schwindung, sondern die aus der Annäherung der Teilchen erwachsende Relativbewegung zwischen zwei Teilchen; dies ändert jedoch an der Kinetik nichts - die Schwindung $(\frac{\Delta L}{L_0} \sim \frac{\Delta V}{V_0})$ entspricht direkt der Kriechverformung ($\epsilon \sim \frac{\Delta V}{V_0}$).

Beim Flüssigphasensintern ist das Absinken der freien Oberfläche der Poren die treibende Kraft für die Verdichtung; beim Kriechen von Si_3N_4 -Gefügen senken die lokal unter Druckspannung stehenden Partikelkontaktstellen durch Mittelpunktsannäherung und damit Kontaktflächenvergrößerung die Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ zwischen Kontaktfläche und unbelasteter Fläche eines Kornes.

Der Beweglichkeitsunterschied oder die Aktivitätsdifferenz ist dann analog dem Kingerymodell:

$$\mu - \mu_0 = RT \cdot \ln \frac{a}{a_0} = \Delta\sigma \cdot V_0 \quad (5.19.)$$

oder:
$$\ln \frac{a}{a_0} = \frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} \quad (5.20.)$$

k_{10} ist hierbei eine Konstante, die die Differenz zwischen maximaler Kontaktflächenspannung σ_{\max} und Spannung in Tripelpunktsbereichen der viskosen Phase σ_{Tr} auf die aussen angelegte Nennspannung σ^* bezieht.

$$k_{10} = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{Tr}}{\sigma^*} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma^*} \quad (5.21.)$$

Die maximale Kontaktflächendruckspannung σ_{\max} und die Spannung in den Tripelpunktsbereichen der viskosen Phasen σ_{Tr} sind proportional der außen angelegten Nennspannung σ^* .

Formt man die Gl. 5.20. entsprechend um, so erhält man

$$\frac{a}{a_0} = e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} \quad (5.22.)$$

$$a - a_0 = a_0 \cdot \left(e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \right) \quad (5.23.)$$

Es gibt nun zwei Teilvorgänge, die für die Annäherung der beiden Teilchenmittelpunkte geschwindigkeitsbestimmend werden können:

zum einen der Abtransport des gelösten Materials aus der Kontaktzone und zum anderen der Lösungsvorgang des Siliziumnitrids in der Korngrenzphase selbst.

Nehmen wir zunächst an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Annäherung der beiden Teilchenmittelpunkte die Phasengrenzreaktion sei, die zur Lösung der Si_3N_4 -Körner führt. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit des Materialvolumentransports $\frac{dV}{dt}$ direkt proportional der Kontaktfläche πx^2 mal einer Geschwindigkeitskonstanten k_3 für die Phasengrenzreaktion mal dem Anwachsen der Aktivität des Festpartikels $(a - a_0)$, verursacht durch den Kontaktdruck.

Somit ergibt sich

$$\frac{dV}{dt} = k_3 \cdot \pi x^2 \cdot (a - a_0) \quad (5.24.)$$

$$\text{mit } h = \frac{x^2}{2r} \quad (5.25.)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \cdot k_3 \cdot r \cdot h \cdot (a - a_0) \quad (5.26.)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \cdot k_3 \cdot r \cdot h \cdot (a - a_0) = 2\pi \cdot k_3 \cdot r \cdot h \cdot a_0 \cdot e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} - 1} \quad (5.27.)$$

$$\text{mit } dV = \pi x^2 \cdot dh \quad (5.28.)$$

und 5.25. und 5.27. folgt weiter

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot h \cdot dh}{dt} = 2\pi \cdot k_3 \cdot r \cdot h \cdot a_0 \cdot e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} - 1} \quad (5.29.)$$

Die e-Funktion läßt sich gemäß Gl. 5.30. zu einer Potenzreihe umformen

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots \quad (5.30.)$$

entsprechend ergibt sich hier

$$e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} = 1 + \frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT \cdot 1!} + \dots \quad (5.31.)$$

$= 0$

eingesetzt in 5.29. folgt:

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot h \cdot dh}{dt} = 2\pi \cdot k_3 \cdot r \cdot h \cdot a_0 \cdot \frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} + 1 - 1 \quad (5.32.)$$

$$dh = k_3 \cdot a_0 \cdot \frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} dt \quad (5.33.)$$

Die Druckspannungserhöhung $\Delta\sigma$ der Kontaktfläche ist aber umgekehrt proportional zu dem Verhältnis Partikelkontaktfläche zu projektierter Partikelfläche

$$\Delta\sigma = k_4 \cdot \frac{\pi r^2}{\pi x^2} = k_4 \cdot \frac{\pi r^2}{2\pi \cdot r \cdot h} = k_4 \cdot \frac{r}{2} \cdot \frac{1}{h} \quad (5.34.)$$

mit 5.19., 5.20. und $\Delta\sigma = k_{10} \cdot \sigma^*$

ist also

$$\sigma^* = \frac{k_4}{k_{10}} \cdot \frac{r}{2} \cdot \frac{1}{h} \quad (5.35.)$$

oder
$$\sigma^* = \frac{k_6}{k_{10} \cdot h} ; k_6 = \frac{k_4 \cdot r}{2} \quad (5.36.)$$

eingesetzt in Gl. 5.33. ergibt sich

$$h \cdot dh = \frac{k_3 \cdot a_0 \cdot k_6 \cdot V_0}{RT} \cdot dt \quad (5.37.)$$

$$\frac{1}{2} h^2 = \frac{k_3 \cdot a_0 \cdot k_6 \cdot V_0}{RT} \cdot t \quad (5.38.)$$

also
$$h = \left(\frac{2 \cdot k_3 \cdot a_0 \cdot k_6 \cdot V_0}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (5.39.)$$

und da
$$\frac{h}{r} = \frac{\Delta L}{L_0} \sim \epsilon \quad (5.40.)$$

$$\epsilon \sim \left(\frac{2 \cdot k_3 \cdot a_0 \cdot k_6 \cdot V_0}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r^{-1} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (5.41.)$$

abgeleitet ist dann
$$\dot{\epsilon} \sim t^{-\frac{1}{2}} \quad (5.42.)$$

Dies ist die sich bei Erreichen der Übergangstemperatur einstellende Kinetik mit einem c-Wert nach Gl. 5.5. von 0,5. Wie in Gl. 5.11. gezeigt, läßt sich die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit auch durch einen Exponentialansatz beschreiben. Auch diese Spannungsabhängigkeit läßt sich an Hand des hier vorgeschlagenen Modells zeigen:

Entspricht die Mittelpunktsannäherung h bezogen auf den Radius r der Teilchen einer Verformung ϵ gemäß Gl. 5.43.

$$\frac{h}{r} \sim \epsilon \quad (5.43.)$$

so ist
$$\frac{dh}{r} \sim d\epsilon \quad (5.44.)$$

und
$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dh}{dt} \sim \frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} \quad (5.45.)$$

ist dann mit Gl. 5.29.

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{1}{r} \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{1}{r} \cdot k_3 \cdot a_0 \cdot e^{\frac{k_{10} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \quad (5.46.)$$

oder auch
$$\dot{\epsilon} \sim (e^{k_1 \cdot \sigma^*} - 1) \quad (5.47.)$$

Hierin ist der e-Term > 1 ; ist die Spannungsdifferenz $\Delta\sigma = k_{10} \cdot \sigma^*$ zwischen Kontaktflächenbereichen und Tripelpunktsbereichen der viskosen Korngrenzenflächen gleich Null, so ergibt sich auch keine Teilchenmittelpunktsannäherung und damit auch keine Kriechgeschwindigkeit aus diesem Mechanismus. Graphisch dargestellt ergibt die Gl. 5.47. folgendes:

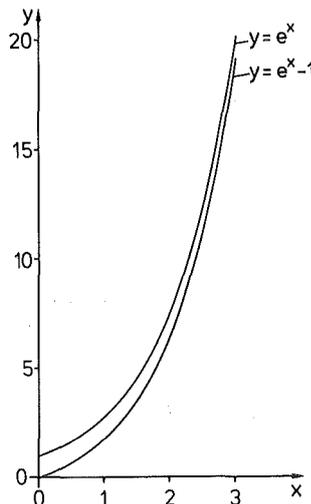


Abb. 5.18.: Schematische Darstellung der Gleichung 5.47.

Die in Gl. 5.11. empirisch aus Meßdaten für die Spannungsabhängigkeit aufgestellte Beziehung $\dot{\epsilon} \sim (e^{k_1 \cdot \sigma^*} - 1)$ läßt den direkten Zusammenhang mit der sich aus der Modellvorstellung ergebenden Spannungsabhängigkeit (Gl. 5.47.) erkennen.

Wie schon vorne erwähnt, kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Annäherung der beiden Teilchenmittelpunkte auch die Diffusion des gelösten Materials aus dem Kontaktbereich heraus sein. In diesem Fall muß die Volumenabnahme der spärlichen Partikel gleich dem Materialfluß aus der kreisrunden Kontaktzone heraus sein. Wenn der Diffusions-

fluß durch die Lösung für radialen Wärmefluß von einem geheizten Zentrum zu einer gekühlten Oberfläche eines zylindrischen Testkörpers angenähert wird, so ist der Diffusionsfluß pro Einheitsdicke von der Grenzfläche weg gegeben durch:

$$J = 4\pi \cdot D \cdot \Delta C \quad (5.48.)$$

Wenn die Dicke der Grenzfläche δ ist, so ergibt sich

$$\frac{dV}{dt} = \delta \cdot J = 4\pi \cdot \delta \cdot D \cdot (C - C_0) \quad (5.49.)$$

Steht die Kontaktfläche unter Druckspannung, so erhöht sich das chemische Potential gemäß

$$\mu - \mu_0 = RT \cdot \ln \frac{C}{C_0} = \Delta\sigma \cdot V_0 \quad (5.50.)$$

Wird die Spannungsdifferenz zwischen Kontaktfläche und Außenbereich auf die angelegte Nennspannung bezogen

$$\Delta\sigma = k_{50} \cdot \sigma^* \quad (5.51.)$$

so ergibt sich

$$C - C_0 = C_0 \cdot \left(e^{\frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \right) \quad (5.52.)$$

Setzt man dies in Gl. 5.49. ein, so wird

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi \cdot \delta \cdot D \cdot C_0 \cdot \left(e^{\frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \right) \quad (5.53.)$$

$$\text{setzt man } dV = \pi x^2 \cdot dh \quad (5.28.)$$

$$\text{und } h = \frac{x^2}{2r} \quad (5.25.)$$

in Gl. 5.53. ein, so ergibt sich

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot h \cdot dh}{dt} = 4\pi \cdot \delta \cdot D \cdot C_0 \cdot \left(e^{\frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \right) \quad (5.54.)$$

Entwickelt man die e-Funktion analog Gl. 5.30. zu einer Potenzreihe, so verkürzt sich die Gl. 5.54. auf

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot h \cdot dh}{dt} = 4\pi \cdot \delta \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} + 1 - 1 \quad (5.55.)$$

$$h \cdot dh = 2 \cdot \frac{\delta}{r} \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT} \cdot dt \quad (5.56.)$$

Setzt man analog Gl. 5.36. hier

$$\sigma^* = \frac{k_7}{k_{50} \cdot h} \quad (5.57.)$$

so verkürzt sich Gl. 5.56. zu

$$h^2 \cdot dh = 2 \cdot \frac{\delta}{r} \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{k_7 \cdot V_0}{RT} \cdot dt \quad (5.58.)$$

Integriert man diese Gleichung, so ergibt sich

$$\frac{1}{3} h^3 = 2 \cdot \frac{\delta}{r} \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{k_7 \cdot V_0}{RT} \cdot t \quad (5.59.)$$

oder

$$h = \left(6 \cdot \frac{\delta}{r} \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{k_7 \cdot V_0}{RT} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (5.60.)$$

Setzt man auch hier die Teilchenmittelpunktsannäherung bezogen auf den Teilchenradius proportional der Verformung

$$\frac{h}{r} = \frac{\Delta L}{L_0} \sim \epsilon \quad (5.40)$$

so ist hier

$$\epsilon \sim \left(6 \cdot \frac{\delta}{r} \cdot D \cdot \frac{C_0 \cdot k_7 \cdot V_0}{RT} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot r^{-1} \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (5.61.)$$

Leitet man dies nach der Zeit ab, so erhält man:

$$\dot{\epsilon} \sim t^{-\frac{2}{3}} \quad (5.62.)$$

Dies ist bei den hier untersuchten Materialien ein möglicher Zwischenzustand bei mittleren Temperaturen (c-Wert nach G. 5.5. wäre dann 0,66). Auch hier läßt sich der in Gl. 5.11. vorgeschlagene Exponentialansatz zur Beschreibung der Spannungsabhängigkeit an Hand des Modells nachvollziehen.

Analog ergibt sich mit

$$\frac{h}{r} \sim \epsilon \quad (5.43.)$$

sowie
$$\frac{dh}{r} \sim d\epsilon \quad (5.44.)$$

und
$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dh}{dt} \sim \frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} \quad (5.45.)$$

durch Einsetzen in Gl. 5.54.

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{1}{r} \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{1}{r} \cdot \frac{4\pi \cdot \delta \cdot D \cdot C_0}{2 \cdot rh} \left(e^{\frac{k_{50} \cdot \sigma^* \cdot V_0}{RT}} - 1 \right) \quad (5.63.)$$

oder verkürzt
$$\dot{\epsilon} \sim (e^{k_2 \cdot \sigma^*} - 1) \quad (5.64.)$$

Die in Gl. 5.11. empirisch aus Meßdaten für die Spannungsabhängigkeit abgeleitete Beziehung steht in direktem Zusammenhang mit der hier aus dem Modell abgeleiteten Gleichung 5.64.

Erinnert man sich nun des in Abb. 5.8. gezeigten prinzipiellen Zusammenhangs zwischen Kriechkinetik und Temperatur bei den hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien mit hohem Korngrenzenphasenanteil, so lassen sich die einzelnen, dort ausgewiesenen Bereiche mit der oben erläuterten Modellvorstellung wie folgt erklären:

Bei Temperaturen $< 1100^\circ\text{C}$ und c -Werten von ~ 1 laufen keine Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismen ab und die Körner in der Korngrenzenphase können sich nur so weit verschieben, bis sie an ein anderes Korn des verschachtelten "Streichholzgefüges" anstoßen und damit immobil werden. Die aktivierten Verformungseinheiten konstanten mittleren Dehnungsbeitrages nehmen mit zunehmender Verformung exponentiell ab, sodaß sich analog dem Orowan-Modell eine logarithmische Kriechkinetik einstellt.

Im Bereich der korngrenzenphasenzusammensetzungsspezifischen Übergangstemperatur und c -Werten von $\sim 0,5$ laufen an verhakten Si_3N_4 -Körnern druckinduzierte Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge zwischen Korn und Korngrenzenphase ab; diese führen zu einer Annäherung der Teilchen-

mittelpunkte der verhakten Körner und ermöglichen so eine Remobilisierung von blockierten (auch umliegenden) Verformungseinheiten. Die Kinetik der Teilchenmittelpunktsannäherung bestimmt dann die Kriechkinetik; ein c -Wert von 0,5 ergibt sich, wenn im Modell der Lösungsvorgang des Si_3N_4 in der Korngrenzenphase als langsamster und damit geschwindigkeitsbestimmender Teilvorgang angenommen wird. Diese Annahme ist im Bereich der Übergangstemperatur, wo sich die Diffusionskoeffizienten deutlich erhöhen, auch sinnvoll, da dann sicher nicht mehr der Abtransport des gelösten Materials aus dem Kontaktbereich heraus geschwindigkeitsbestimmend sein wird. Die Ausbildung von scheinbar stationären Kriechgeschwindigkeiten bei späteren Versuchszeiten, die wie in 5.3.1. beschrieben, vor allem der dann auftretenden Poren- und Ribbildung zugeschrieben wird, macht sich bei kürzeren Zeiten, wo die c -Werte von 0,5 auftreten, noch nicht bemerkbar.

Betrachtet man nun mittlere Temperaturen und damit c -Werte zwischen 0,5 und 1, so liegt die Vermutung nahe, daß hier noch ein weiterer, dazwischenliegender Mechanismus abläuft. Nimmt man bei den druckinduzierten Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgängen statt des Lösungsvorganges an der Phasengrenze, den Abtransport des gelösten Materials aus dem Partikelkontaktbereich als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt an, so ergibt sich ein c -Wert von $\frac{2}{3}$. Da unterhalb der Übergangstemperatur die Diffusionskoeffizienten deutlich absinken, ist es durchaus möglich, daß dann der Abtransport des gelösten Materials für die Partikelannäherung geschwindigkeitsbestimmend ist.

Daß keine diskreten Schritte ($c = 0,5$, $c = \frac{2}{3}$, $c = 1$) auftreten, sondern daß sich die c -Werte eher kontinuierlich ändern (Abb. 5.7.), wird Inhomogenitäten in der Korngrenzenphasenzusammensetzung zugeschrieben. Während so z.B. an manchen Partikelkontaktstellen schon Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismen ablaufen können, ist dies bei anderen noch nicht der Fall; es kommt so gerade bei mittleren Temperaturen zu einer Überlagerung der verschiedenen Mechanismen und damit einer Verwischung der diskreten c -Werte. Lediglich bei tiefen Temperaturen und bei Erreichen der Übergangstemperatur treten die beiden Grenzwerte $c = 1$ und $c = 0,5$ deutlich zu Tage.

6. MIKROSTRUKTURELLE VERÄNDERUNGEN NACH OXIDATIONS- UND
KRIECHVERSUCHEN

Zur Stützung der vorgeschlagenen Oxidations- und Kriechmechanismen wurden Untersuchungen der Mikrostruktur vor und nach den verschiedenen Oxidations- bzw. Kriechversuchen durchgeführt. Hierbei wurden vor allem auch verschiedene Proben der gleichen Si_3N_4 -Sorte, die aber in unterschiedlichen Temperaturbereichen getestet wurden, berücksichtigt. Im Folgenden werden zum einen Ergebnisse aus den Nachuntersuchungen oxidierter Proben mittels der wellenlängendispersiven Mikrosonde (WDX) gezeigt, zum anderen wird an Hand von transmissionselektronenmikroskopischen Gefügebildungen (TEM) die Poren- und Rißbildung in der intergranularen Phase gekrochener Proben aufgezeigt. Auch das Auftreten druckinduzierter Lösungs-Wiederausscheidungs Vorgänge an verhakten Körnern wird in TEM-Aufnahmen sichtbar.

6.1. Veränderungen der Mikrostruktur der verschiedenen
 Si_3N_4 -Materialien durch Oxidationsprozesse

Gemäß Kapitel 4 treten deutliche Unterschiede im Oxidationsverhalten von MgO-heißgepressten Si_3N_4 -Materialien einerseits, und dichten Siliziumnitrid-Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis andererseits, auf. Auf der Probenoberfläche des Si_3N_4 -Werkstoffs, der mit MgO als Heißpresshilfsmittel verdichtet wurde, bildet sich eine magnesiumsilikatische Deckschicht (Abb. 6.1.), die jedoch nicht schützenden Charakter hat (vgl. Abb. 4.9.). Je nach Oxidationstemperatur und -zeit ist diese Schicht auch teilweise zu Enstatit bzw. Forsterit auskristallisiert. Unterhalb der Oxidschicht, in der vollkommen amorphen, magnesiumsilikatischen Korngrenzenphase, bildet sich, ebenfalls temperatur- und zeitabhängig, ein deutlicher Magnesiumkonzentrationsgradient aus (Abb. 6.2.).

Die Ausbildung eines solchen Konzentrationsprofils hat einen gravierenden Einfluß auf den Oxidationsmechanismus der Si_3N_4 -Materialien, die eine magnesiumsilikatische Korngrenzenglasphase besitzen (vgl. 4.3.1.).

Wie gesehen, nimmt das hier untersuchte Material HPSN(Y) im Oxidationsverhalten eine Sonderstellung ein - es weist eine logarithmische Kinetik auf (vgl. 4.3.2.). Auf der Probenoberfläche dieses mit Y_2O_3 als Heißpresshilfsmittel verdichteten Si_3N_4 -Werkstoffs bildet sich eine relativ reine SiO_2 -Deckschicht (Abb. 6.3.) mit schützendem Charakter. In dieser Schicht sind nur vereinzelt $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle eingebettet. Auch ist unterhalb der Oxidschicht keine Ausbildung eines Yttrium-Konzentrationsgradienten in der weitgehend auskristallisierten Korngrenzenphase dieses Materials festzustellen (Abb. 6.4.). Dementsprechend wird bei diesem Material eher ein Prozess in der Oxidschicht den Oxidationsmechanismus kontrollieren (vgl. 4.3.2.).

Einen wesentlich komplizierteren Aufbau der Oxidschicht weisen die Si_3N_4 -Materialien mit einer vielkomponentigen Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis auf. Dies wird hier am Beispiel des SRBSN(Y,Al,Mg) verdeutlicht; um die verschiedenen Phasen besser erkennen zu können, wurde für die Mikrosonden-Untersuchungen zunächst eine bei 1400°C oxidierte Probe gewählt ($T > T_{ij}$). Neben vielen unterschiedlichen Phasen treten zwei Hauptphasen in der Oxidschicht deutlich hervor (Abb. 6.5.); zum einen, eine im ae-Bild dunkler erscheinende Phase, die hauptsächlich Silizium und Sauerstoff, sowie wenig Aluminium, Kalzium und Eisen enthält und zum anderen, eine im ae-Bild heller erscheinende Phase, die weniger Silizium, aber deutliche Mengen Yttrium, Aluminium, Magnesium, Kalzium und Eisen enthält. Es wird vermutet, daß diese zweite, hellere Phase bei der hier gewählten Oxidationstemperatur von 1400°C im flüssigen Zustand vorliegt. Diese Mehrphasigkeit der Oxidschicht ist auch unterhalb der Übergangstemperatur gegeben, einfach dadurch, daß die Nitridkörner wegoxidieren, und so Teile der Korngrenzenphase in die aufwachsende Oxidschicht eingebettet werden. Da auch bei diesem Material der schützende Charakter der Oxidschicht nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.20.) und keine Gradienten unterhalb der Oxidschicht entstanden (Abb. 6.6.), werden hier gravierende Änderungen in der Struktur der Oxidschicht, wie etwa bei der Flüssigphasenbildungstemperatur, auch einen abgeänderten Oxidationsmechanismus zu Folge haben (vgl. 4.3.3.).

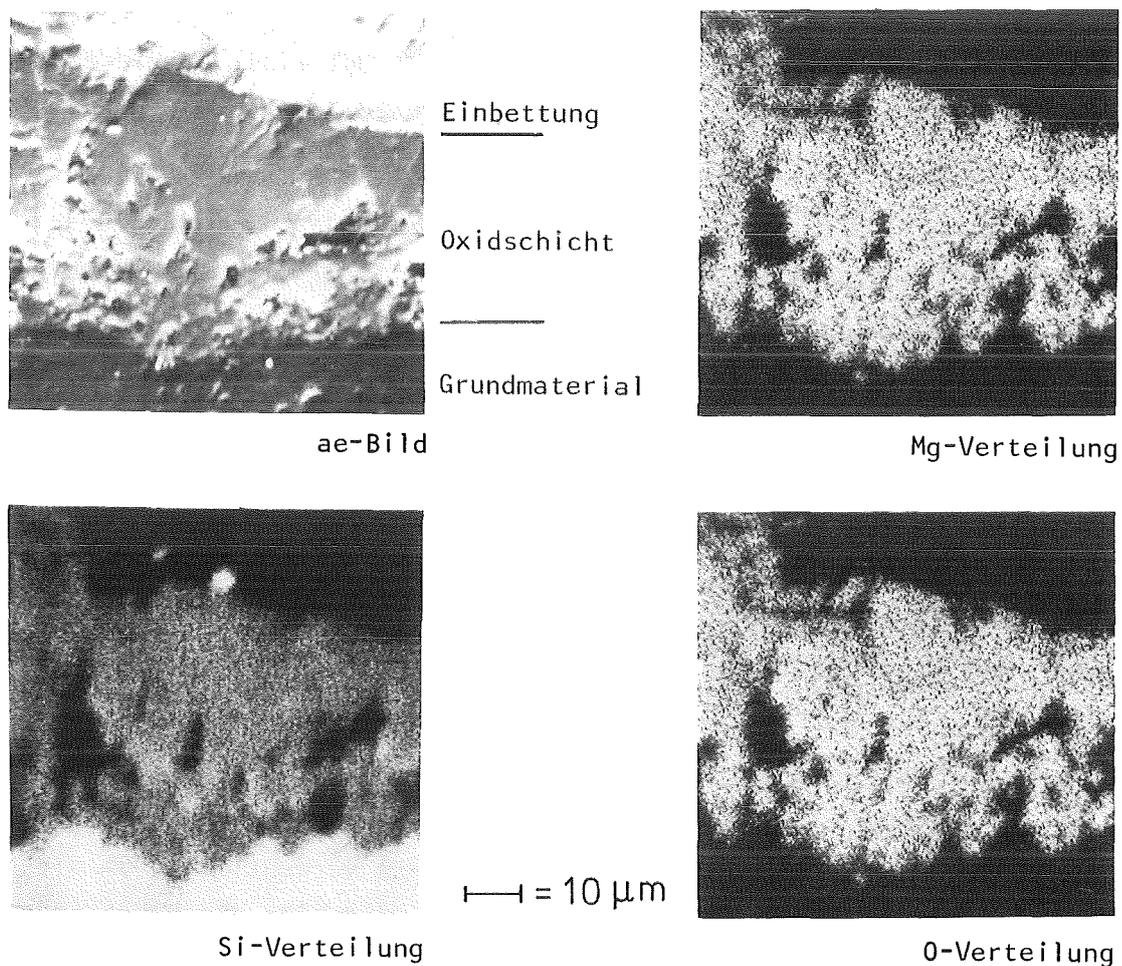


Abb. 6.1.: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder (WDX) des Materials HPSN(Mg).
Oxidationsbedingungen: 1300⁰C, 72 h, Luft.

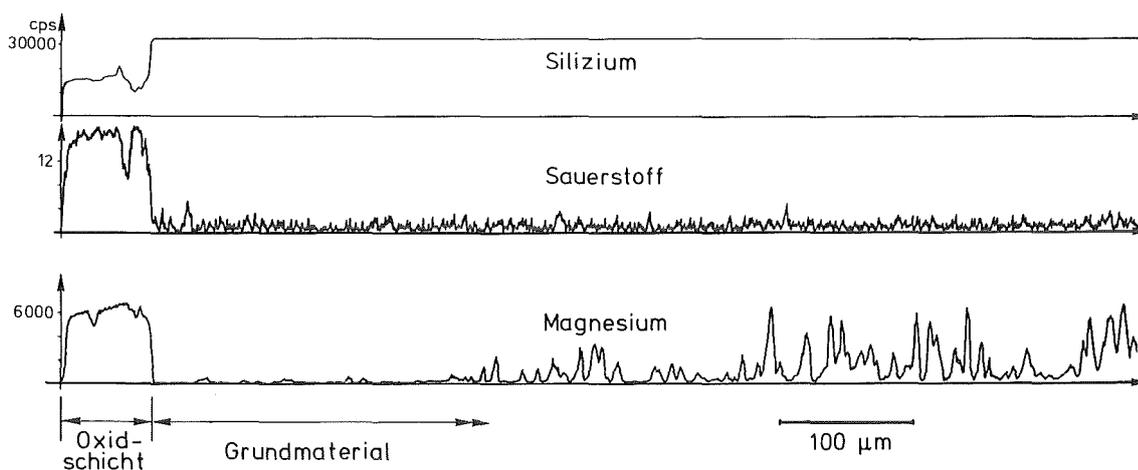


Abb. 6.2.: Mikrosonden-line-profiles (WDX) des Materials HPSN(Mg).
Oxidationsbedingungen: 1300⁰C, 72 h, Luft.

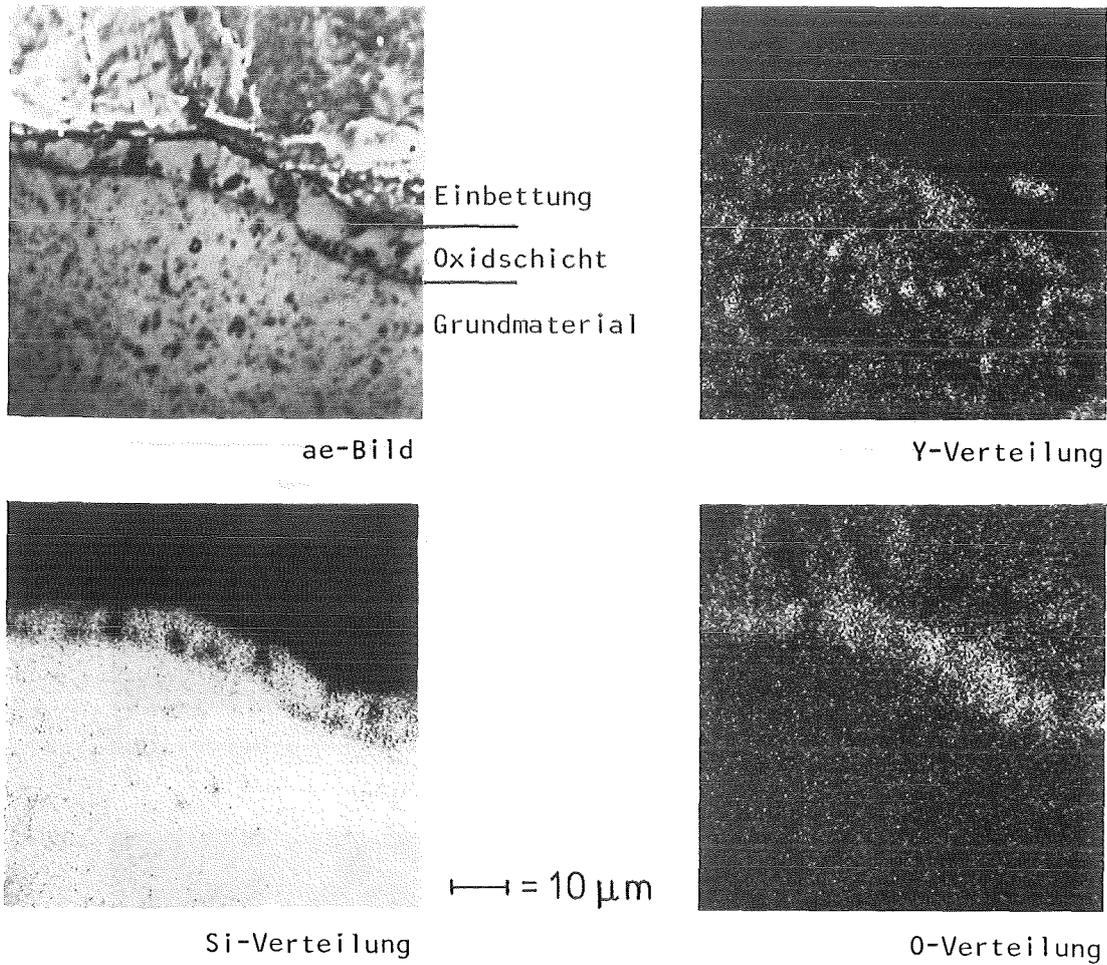


Abb. 6.3.: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder (WDX) des Materials HPSN(Y).
Oxidationsbedingungen: 1300⁰C, 72 h, Luft.

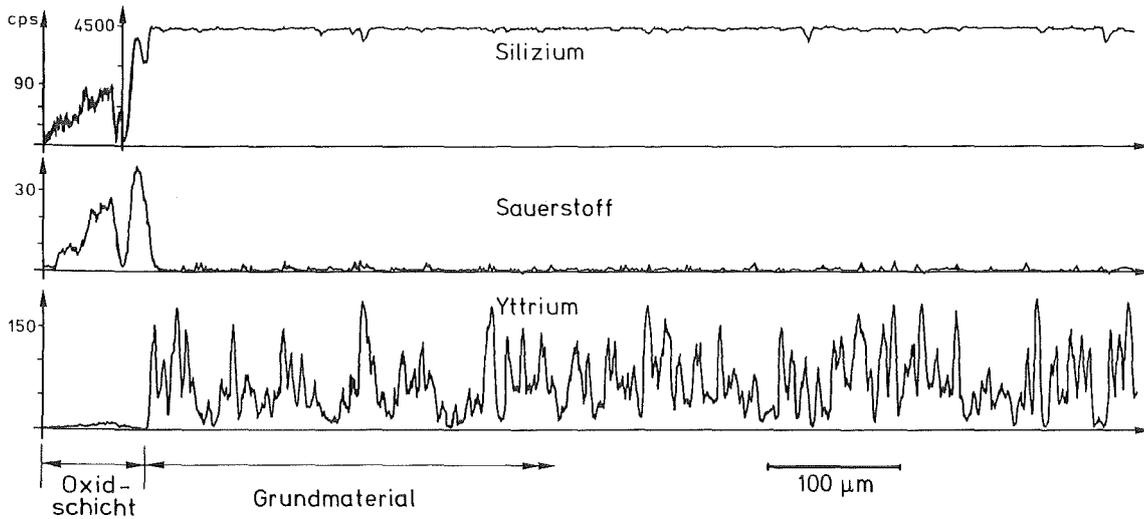
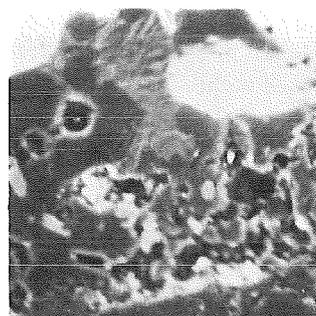


Abb. 6.4.: Mikrosonden-line-profiles (WDX) des Materials HPSN(Y).
Oxidationsbedingungen: 1300⁰C, 72 h, Luft.

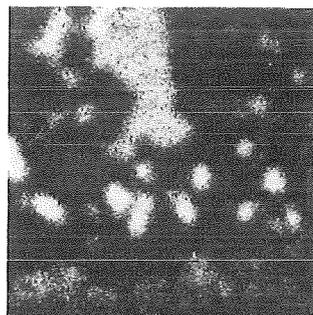


Einbettung

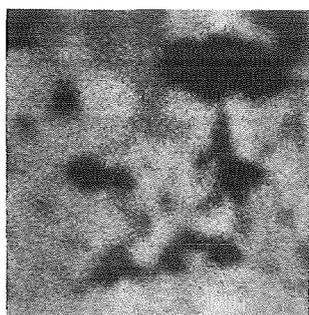
Oxidschicht

Grundmaterial

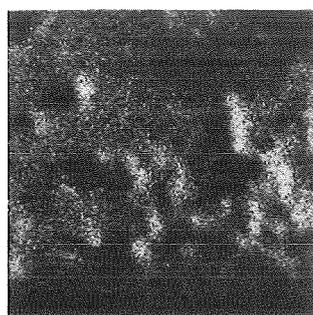
ae-Bild



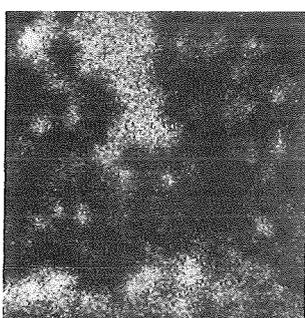
Y-Verteilung



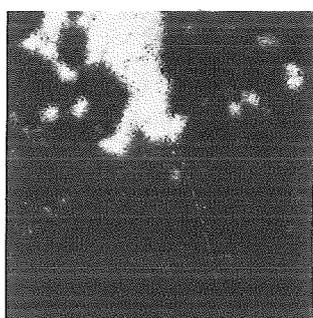
Si-Verteilung



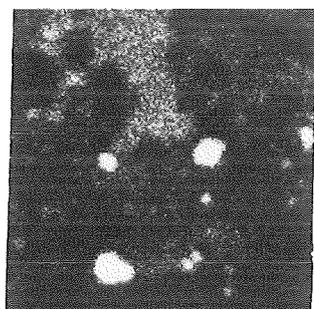
O-Verteilung



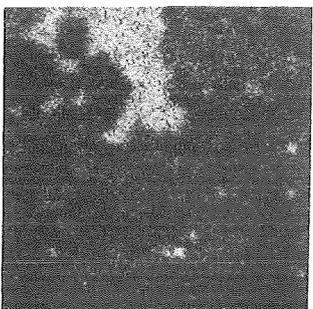
Al-Verteilung



Mg-Verteilung



Ca-Verteilung



Fe-Verteilung

— = 20 μm

Abb. 6.5 : Mikrosonden-Elementverteilungsbilder (WDX) des Materials SRBSN(Y,Al,Mg). Oxidationsbedingungen: 1400^oC, 72 h, Luft.

Während unterhalb der Übergangstemperatur die Sauerstoffdiffusion vor allem durch die flächenmäßig größeren dunkleren Oxidzonen dominierend sein wird, ist dagegen oberhalb der Übergangstemperatur, bei Verflüssigung der helleren Phasen, der Sauerstofftransport durch diese Phasen dominierend.

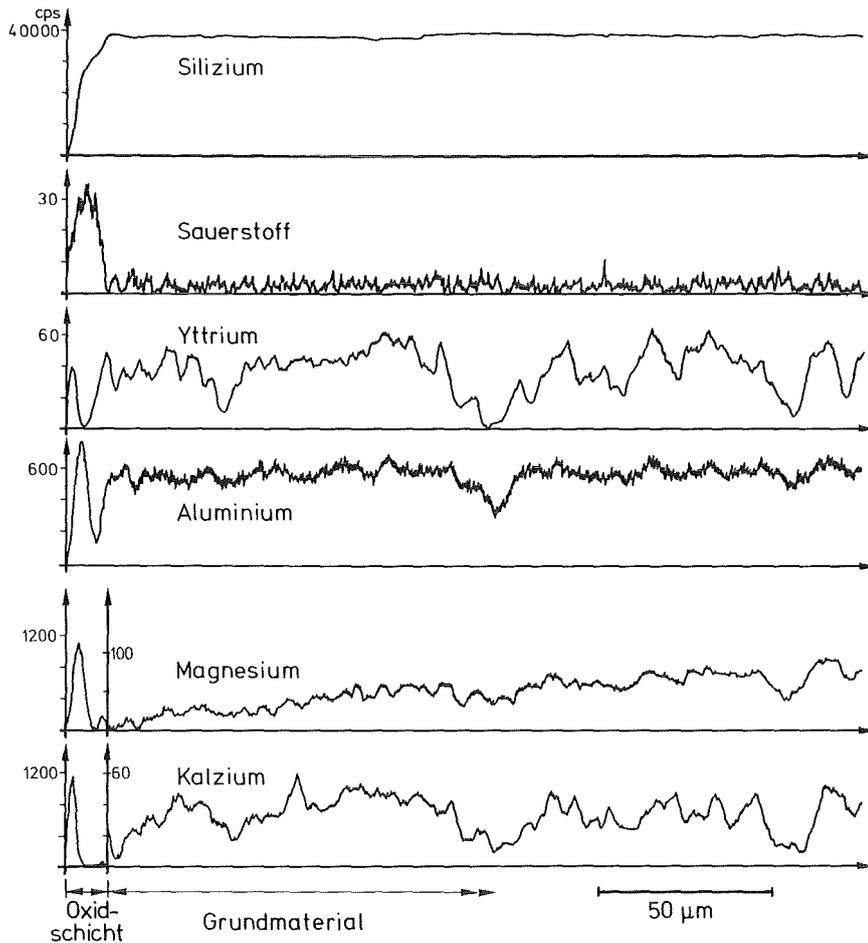


Abb. 6.6.: Mikrosonden-line-profiles (WDX) des Materials SRBSN(Y,Al,Mg).
Oxidationsbedingungen hier: 1300⁰C, 72 h, Luft.

Sehr ähnlich dem hier vorgestellten SRBSN(Y,Al,Mg) verhält sich auch das Material SSN(Y,Al,Ti), lediglich, daß in der heller erscheinenden Phase zusätzlich noch Titan vorhanden ist. In lichtmikroskopischen Gefügeaufnahmen erscheinen die Oxidschichten der beiden Materialien praktisch identisch (Abb. 6.7.).

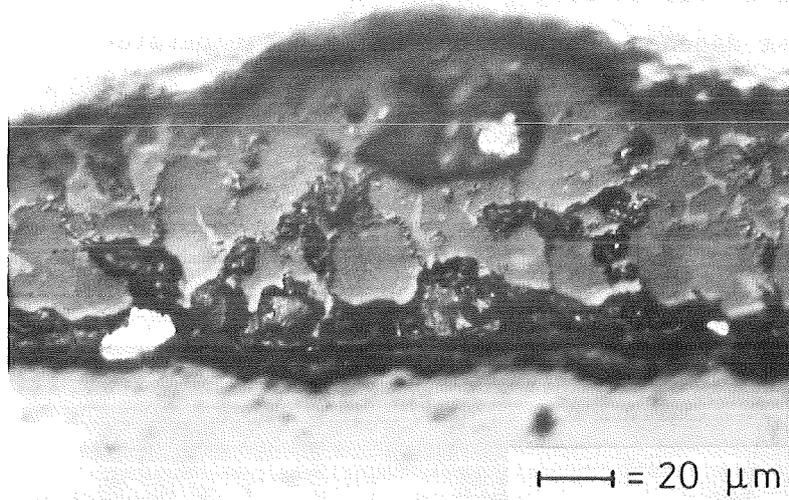


Abb. 6.7.: Lichtmikroskopische Gefügebildungen der Oxidschicht des Materials SSN(Y,Al,Ti); Oxidationsbedingungen: 1400°C, 72 h, Luft .

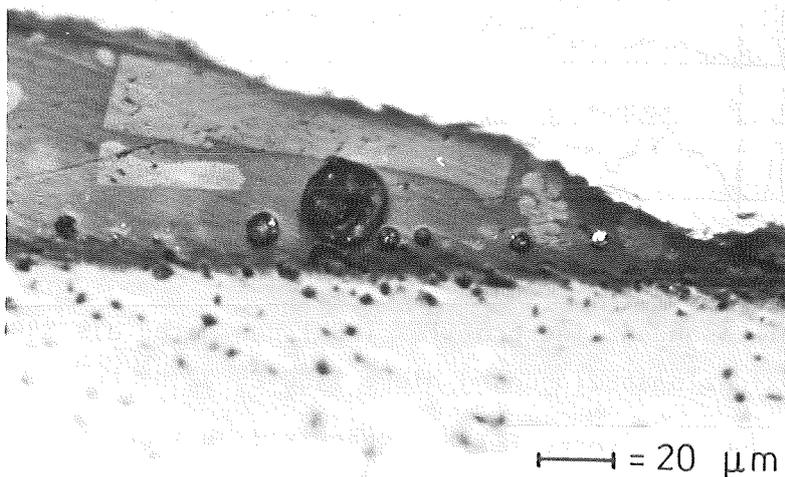


Abb. 6.8.: Lichtmikroskopische Gefügebildungen der Oxidschicht des Materials SSN(Y,Al); Oxidationsbedingungen: 1300°C, 72 h, Luft .

Die eher mit SiAlONen vergleichbaren Oxidationseigenschaften des Materials SSN(Y,Al) (vgl. 4.2.4.), weisen demgegenüber auch etwas andere Oxidschichtstrukturen auf (Abb. 6.8.). Bei Si₃N₄-Materialien mit einer Korngrenzephase auf Y₂O₃-Basis ist also die physikalische und chemische Struktur der Oxidschicht von dominierender Bedeutung. Abhängig von der Struktur der Oxidschicht können sich unterschiedliche Übergangstemperaturen, wie im Falle des SRBSN(Y,Al,Mg) und des SSN(Y,Al,Ti), ausbilden, es kann aber auch zu einer gänzlich anderen Kinetik, wie im Falle des HPSN(Y), kommen.

6.2. Veränderungen der Mikrostruktur auf Grund von Kriechverformungsprozessen

Wie in Kap. 5 beschrieben, tritt bei tiefen Temperaturen (< 1100°C) ein rein logarithmisches Kriechen auf. Die Körner bewegen sich in der Korngrenzephase nur so weit, bis sie sich gegenseitig behindern und verhaken. Entsprechend weisen bei TEM-Nachuntersuchungen in diesem Temperaturbereich gekrochene Proben keine Veränderungen der Kornform, oder gar eine Poren- oder Ribbildung in der intergranularen Phase auf. Vereinzelt sind jedoch in unter Last abgekühlten Proben in den Si₃N₄-Körnern sogenannte "strain-whorls" /219/ sichtbar (vgl. Abb. 6.9.). Die hell-dunkel Kontrastlinien rühren von Verzerrungen des Kristallgitteraufbaues her; es entstehen an der Verhakungsstelle hohe Spannungskonzentrationen, die zu derartigen Verzerrungen des Kristallgitters führen können.

Die beschriebenen druckinduzierten Lösungs-Wiederausscheidungsprozesse an verhakten Körnern ermöglichen es, daß sich zwei lokal unter Druckspannung stehende Körner deutlich ineinander eingraben können. Abb. 6.10. zeigt dies am Beispiel eines nahe der Übergangstemperatur gekrochenen SSN(Y,Al,Ti); an der Stelle der maximalen Spannungskonzentration treten sogar intragranulare Risse in dem querliegenden Si₃N₄-Korn auf. Auffallend ist auch eine deutliche Abrundung des sonst in diesem Material typischen, sechseckigen Kornquerschnitts. Diese Aufnahmen stammen aus der Zugseite eines drucklos gesinterten Siliziumnitridmaterials.

Man kann also davon ausgehen, daß derartige druckinduzierte Lösungs-
Wiederausscheidungsprozesse eine wichtige Rolle bei der Kriechverfor-
mung technischer Siliziumnitridwerkstoffe spielen.

Ab Erreichen der korngrenzenphasenspezifischen Übergangstemperatur ist, auf Grund der drastischen Änderung der Viskosität bzw. gar lokaler Flüssigphasenbildung der Korngrenzenphase, die Möglichkeit zur Entstehung von Poren in dieser intergranularen Korngrenzenphase gegeben (vgl. Abb. 6.11.). Diese Kriechporosität führt bei weiterer Verformung zu vielen intergranularen Mikrorissen (Abb. 6.12.), die senkrecht zur angelegten Zugspannung verlaufen und von welchen wiederum einer den Kriechbruch der Probe verursacht. Die Poren- und Rißkeimbildung setzt in der Regel entweder in Bereichen besonders hohen Korngrenzenphasenvolumens (Abb. 6.11.), oder in Bereichen besonders großer Verformungsbehinderung, z.B. neben einzelnen Riesenkörnern (Abb. 6.12.), ein. Im einen Fall verursacht eine besonders starke Verformbarkeit des Gefüges ein Aufreißen der Korngrenzenphase, während im anderen Fall eher eine besonders hohe Spannungskonzentration, neben solchen quer im Gefüge liegenden Riesenkörnern, die Ursache ist. Der Einfluß dieser zusätzlich dehnungserzeugenden Hohlvolumenbildung auf die Ausprägung scheinbar stationärer Kriechgeschwindigkeiten, wurde in Abschnitt 5.3.2. beschrieben.

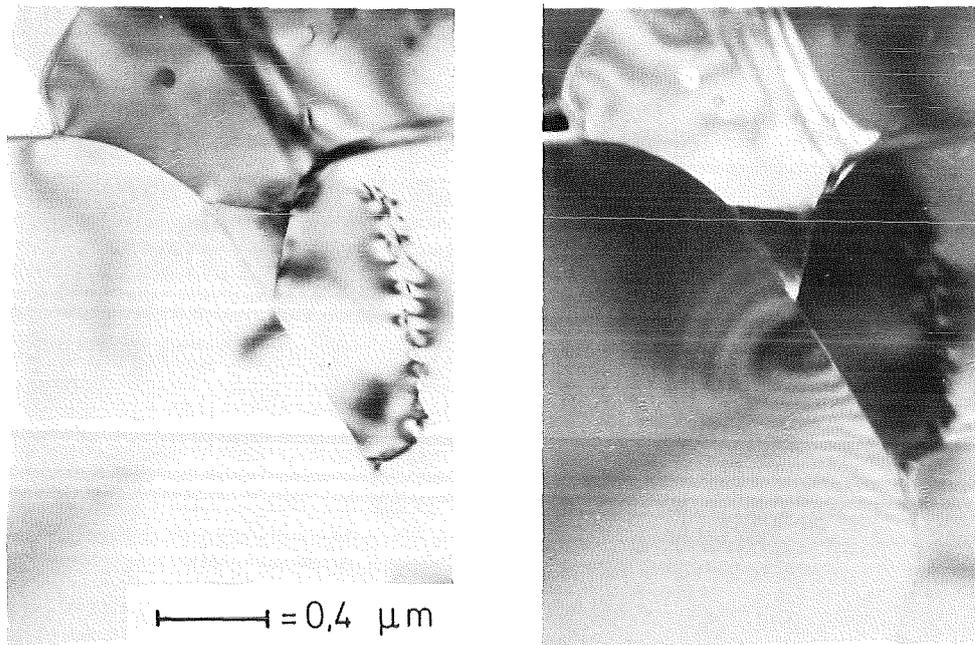


Abb. 6.9.: Verhakungsstelle zweier Si_3N_4 -Körner in einer gekrochenen Probe des Materials SRBSN(Y,Al,Mg).
Kriechbedingungen: 1100°C , 200 MPa, 168 h, Luft.

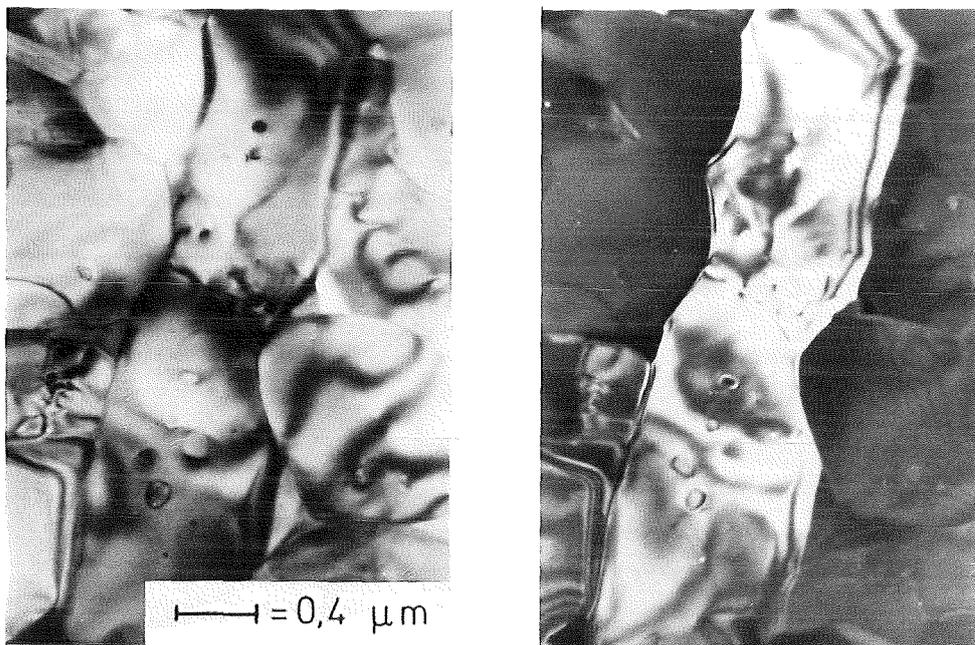


Abb. 6.10.: Druckinduzierte Lösungs-Wiederausscheidungsprozesse in der Zugseite des drucklos gesinterten SSN(Y,Al,Ti).
Kriechbedingungen: 1250°C , 130 MPa, 870 h, Luft.

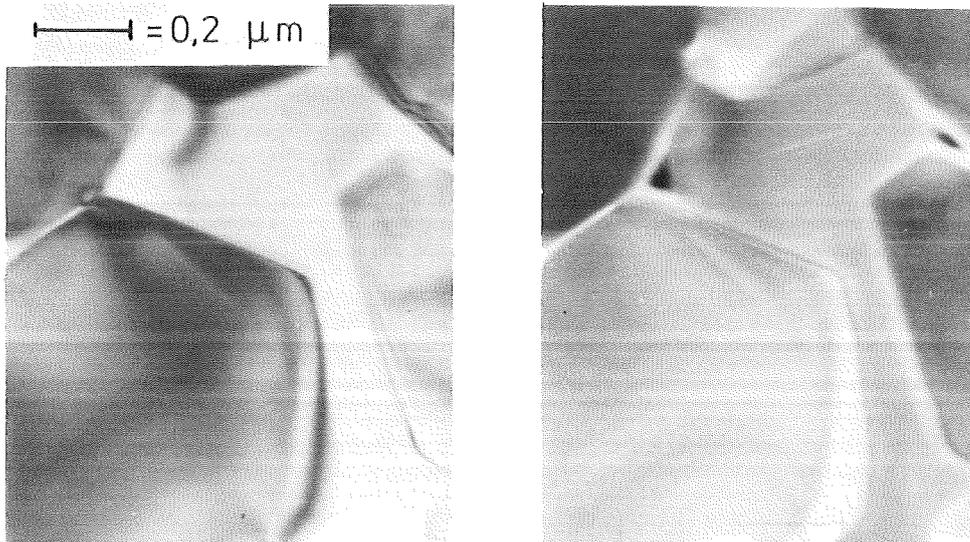


Abb. 6.11.: Porenbildung in der intergranularen Korngrenzenphase der Zugseite des Materials SSN(Y,Al,Ti).
Kriechbedingungen: 1250⁰C, 160 MPa, t = 85 h, $\epsilon \approx 12\%$.

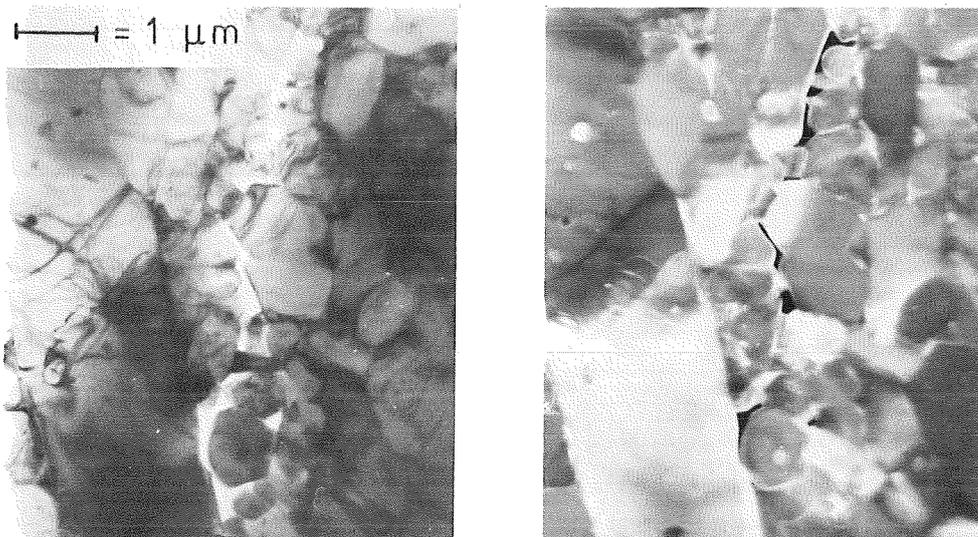


Abb. 6.12.: Mikrorißbildung in der intergranularen Korngrenzenphase der Zugseite des Materials SSN(Y,Al,Ti).
Kriechbedingungen: 1250⁰C, 160 MPa, t = 85 h, $\epsilon \approx 12\%$.

7. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an verschiedenen Si_3N_4 -Materialien unterschiedlicher Herstellung, Zusammensetzung und Mikrostruktur, das Oxidations- und Kriechverhalten zu untersuchen und zu beschreiben.

Es wurden daher in weiten Temperatur- und Lastbereichen entsprechende Versuche durchgeführt, wobei sich als Schlüsselparameter für die Hochtemperatureigenschaften die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphase herausgestellt hat. Zwischen Oxidations- und Kriechverhalten einerseits, sowie zwischen beiden und der Mikrostruktur andererseits, konnten wichtige Beziehungen festgestellt werden. Im Einzelnen ergab sich:

- Bei MgO-heißgepressten Materialien treten kaum größere Tripelpunktsbereiche auf und nahezu die komplette Korngrenzenphase liegt als 10-50 Å dicker, magnesiumsilikatischer Korngrenzenglasfilm vor. Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis bedingen größere Zusatzmengen an Sinterhilfsmitteln und weisen daher auch wesentlich größere Tripelpunktsbereiche auf. Diese können im Anlieferungszustand sowohl im amorphen $[\text{SSN}(\text{Y},\text{Al}), \text{SSN}(\text{Y},\text{Al},\text{Ti})]$, wie auch im kristallinen Zustand $[\text{HPSN}(\text{Y}), \text{SRBSN}(\text{Y},\text{Al},\text{Mg})]$ vorliegen. Durch geeignete Glühbehandlungen kann aber, bei allen hier untersuchten Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis, eine Auskristallisation der Tripelpunktsbereiche erreicht werden; es bleibt dann lediglich, ähnlich den MgO-heißgepressten Materialien, ein, die Si_3N_4 -Körner und die auskristallisierten Tripelpunktsbereiche kontinuierlich umgebender, amorpher, 10-50 Å dicker Korngrenzenfilm zurück. Alle untersuchten Materialien enthalten so etwa gleiche Volumina an amorpher Korngrenzenphase; diese unterscheiden sich nur durch ihre chemische Zusammensetzung.
- Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphasen besteht, unter Mitwirkung von Verunreinigungen, bei teilweise relativ niedrigen Temperaturen die Möglichkeit, daß sich lokal flüssige Phasen bilden. Oberhalb diesen kritischen Temperaturbereichen sinken sowohl die Oxidations- als auch die Kriecheigenschaften rapide ab; sie liegen

beim SSN(Y,Al,Ti) bei ungefähr 1240°C, beim SRBSN(Y,Al,Mg) bei etwa 1300°C und beim HPSN(Y) bei etwa 1460°C.

- In technisch dichten Siliziumnitridwerkstoffen treten, abhängig von der Korngrenzenphasenzusammensetzung, unterschiedliche Oxidationsmechanismen auf. Bei Si_3N_4 -Werkstoffen mit einer magnesiumpulverischen Korngrenzenphase [z.B. HPSN(Mg)] sind Diffusionsprozesse in der Korngrenzenphase unterhalb der Oxidschicht oxidationsgeschwindigkeitsbestimmend; es wird angenommen, daß die Diffusion des Magnesiums aus dem Probeninnern heraus an die Grenzfläche Oxidschicht/Grundmaterial die Oxidationsreaktion bei diesen Materialien kontrolliert.

Für Si_3N_4 -Werkstoffe mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis wurden in verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Oxidationsmechanismen vorgeschlagen, die aber alle von einer Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht an die Grenzfläche Oxid/Grundmaterial als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgehen. Die physikalische und chemische Struktur der Oxidschicht ist hier von entscheidender Bedeutung. So kann, z.B. durch Blasenbildung in der relativ reinen SiO_2 -Deckschicht des HPSN(Y), eine logarithmische Kinetik erreicht werden. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Korngrenzenphasen, können auch in der Oxidschicht oberhalb der entsprechenden Übergangstemperatur flüssige Phasen gebildet werden; dies führt zu einer, in einem engen Temperaturbereich fast sprunghaft ablaufenden, Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit.

- Anhand von Mikrosondenuntersuchungen konnten bei MgO-heißgepressten Materialien im Grundmaterial unterhalb der Oxidschicht deutliche Magnesium-Konzentrationsgradienten nachgewiesen werden; bei Si_3N_4 -Materialien mit einer Korngrenzenphase auf Y_2O_3 -Basis wurden keine entsprechenden Yttrium-Gradienten festgestellt.
- Prinzipiell weisen alle hier untersuchten Si_3N_4 -Materialien eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Kriechverhaltens auf. Die Temperaturen, bei denen sich das Kriechverhalten dramatisch verschlechtert, liegen entsprechend denen bei der Oxidation und sind ebenfalls abhängig von der Korngrenzenphasenzusammensetzung.

- Es wurde ein neues Verformungsmodell für eine Werkstoffklasse vorgeschlagen, bei der in einer viskosen Korngrenzenphase starre, aber unter Druck in dieser zweiten Phase lösliche, Körner den Gefügebau bilden. Auf Grund der Kriechkinetik wurden drei Bereiche mit verschiedenen dominierenden Verformungsmechanismen herausgestellt. Als Verformungseinheit wird hierbei die Bewegung zunächst starrer Si_3N_4 -Körner in der viskosen Korngrenzenphase angesehen. Bei tiefen Temperaturen ergaben die Messungen ein reines "strain-hardening" Verhalten; dieses wird durch eine mit der Dehnung exponentiell abnehmende Zahl mobiler Verformungseinheiten erreicht. Mit zunehmender Dehnung blockieren und verhaken sich gegenseitig immer mehr der in der viskosen Phase beweglichen Körner und können somit keinen Dehnungsbeitrag mehr liefern. Dieses Verhalten wird mit einem dem Orowan-Modell /197/ ähnlichen Ansatz beschrieben und führt zu einer rein logarithmischen Kriechkinetik. Bei mittleren Temperaturen, bis hin zur korngrenzenphasenspezifischen Übergangstemperatur, ergaben die Messungen ein Absinken des c -Wertes (Gl. 5.5.) von 1 auf 0,5; dies wurde mit einer Remobilisierung eigentlich blockierter Verformungseinheiten erklärt. An Verhakungsstellen zweier Körner können druckinduzierte Lösungs-Wiederausscheidungsprozesse ablaufen, die eine weitere Relativbewegung zwischen den Körnern ermöglichen. Die Kinetik dieses mikrostrukturellen Vorgangs kontrolliert dann schließlich die makroskopisch messbare Verformungskinetik der Probe. Da nahe den Übergangstemperaturen sehr ähnliche Verhältnisse in der Probe vorliegen wie beim Flüssigphasensintern, kann die Relativbewegung zwischen den Teilchenmittelpunkten an solchen Verhakungsstellen entsprechend beschrieben werden.

Ähnlich dem von Kingery /48/ für das Flüssigphasensintern entwickelten Modell, ergibt sich für die Relativbewegung zwischen verhakten Körnern, eine vom geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Lösungs-Diffusions-Wiederausscheidungsprozesses abhängige Kinetik. Kontrolliert der Diffusionsvorgang des gelösten Materials in der viskosen Phase aus dem Kontaktbereich heraus die Relativbewegung der Körner, so ergibt sich ein c -Wert von $\frac{2}{3}$. Dies wird als Zwischenzustand bei mittleren Temperaturen angesehen, wo der druckinduzierte Lösungsvorgang schneller ab-

laufen kann als der diffusionsgesteuerte Abtransport des gelösten Materials. Ist jedoch die Diffusion in der Zweitphase bei Erreichen der Übergangstemperatur durch Flüssigphasenbildung wesentlich schneller, als der druckinduzierte Lösungsvorgang der Körner in dieser Probe, so ergibt sich ein c -Wert von 0,5; geschwindigkeitsbestimmend für die Relativbewegung der Teilchenmittelpunkte verhakter Körner ist dann der druckinduzierte Auflösungsprozeß der Körner in der Korngrenzenphase. Ab Erreichen der Übergangstemperatur wurden auch stark lastabhängige, scheinbar stationäre Kriechgeschwindigkeiten ermittelt; diese wurden einer, der eigentlichen Kriechkinetik überlagerten, Hohlvolumenbildung in der intergranularen Phase zugeschrieben.

- Die den Kriechbruch einleitende Poren- und Mikrorißbildung konnte bei TEM-Untersuchungen an im Übergangstemperaturbereich gekrochenen Proben deutlich nachgewiesen werden. Bei Proben, die unterhalb des jeweiligen Übergangstemperaturbereiches gekrochen waren, wurden keine so gearteten Kriechschädigungen festgestellt; es ergaben sich lediglich Anzeichen für das Abfließen von druckinduzierten Lösungs-Wiederausscheidungs-vorgängen.

Die Siliziumnitridwerkstoffe wurden bezüglich ihres mikrostrukturellen Gefügebau und der damit erreichbaren Hochtemperatureigenschaften verglichen. Durch umfangreiche Nachuntersuchungen der Mikrostruktur, der in verschiedenen Last- und Temperaturbereichen getesteten Oxidations- und Kriechproben, konnten sowohl Unterschiede, als auch prinzipielle Gemeinsamkeiten der einzelnen Si_3N_4 -Materialien herausgestellt bzw. zusätzlich untermauert werden. Hierbei wurden, abhängig von Temperatur und Korngrenzenphasenzusammensetzung, unterschiedliche Oxidations- und Kriechmechanismen festgestellt. Als dominierender Verknüpfungspunkt zwischen Herstellung, Zusammensetzung und Gefüge einerseits und den resultierenden Hochtemperatureigenschaften andererseits, ist die Zusammensetzung der Korngrenzenphase anzusehen. Werden Bauteiltemperaturen von nur 1200-1300°C angestrebt, so können durchaus unter Verwendung von Zweit- und Drittsinterhilfsmitteln drucklos gesinterte oder nachgesinterte, dichte Si_3N_4 -Werkstoffe hergestellt werden, die unterhalb ihrer kritischen Temperaturen sehr gute Hochtemperaturlangzeiteigenschaften aufweisen. Sollen allerdings

Bauteiltemperaturen von 1400°C und mehr erreicht werden, so sind annehmbare Hochtemperatureigenschaften nur noch unter alleiniger Verwendung von Y_2O_3 als Verdichtungshilfsmittel zu erreichen; Si_3N_4 -Werkstoffe mit derart refraktären Korngrenzenphasen sintern allerdings nicht drucklos zu hohen Dichten, sondern erfordern das deutlich kostenintensivere Heiß- oder Heißisostatisch-Pressen.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Rahmenprogramm: Rohstoffforschung 1976-1979. Der Bundesminister für Forschung und Technologie, Bonn 1976, JSBN 3-811 35-020-9.
- /2/ G.O. Barney, Ed.: The global 2000 report of the president. Vol. 1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., (1980), 2.
- /3/ J.B. Wachtmann, Jr.: National materials policy: critical materials and opportunities. Am. Ceram. Soc. Bull. 61, (1982), 214-220.
- /4/ P. Walzer: Warum keramische Kraftfahrzeug-Gästurbine ? in /23/, 35-52.
- /5/ P. Popper: The joining of Industrial Ceramics to Metals. in /26/, 569-581.
- /6/ M. Ho-Cho, C. Chia-Bao, L. Yuan-Ho, C. Tso-Chao, L. Kuo-Liang, T. Chen-Huei: Studies on the application of hot-pressed silicon-nitride ceramics as cutting tools. Ceramurgia Int. 6, (1980), 36-39.
- /7/ D. Ward: Ceramic insert cuts much faster than carbide. The Engineer 253, (1981), 15.
- /8/ J. Johnson: Silicon-nitride ceramics for bearings. Mater. Engineering 91, (1980), 45f.
- /9/ D.N. Taylor: Silicon nitride, a material for the future. Chartered Mech. Eng. 25, (1978), 44-46.
- /10/ S.R. Schindler, A. Krauth: Beitrag der Keramik zur besseren Energienutzung. cfi/Ber. DKG 58, (1981), 75-84.
- /11/ M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, R. Watanabe: Silicon nitride coatings on molybdenum by RF reactive ion plating. J. Electrochem. Soc. 124, (1977), 1420-1424.
- /12/ R. Kamo, M.E. Woods, W.C. Geary: Ceramics for adiabatic diesel engine. in /26/, 468-487.
- /13/ H.J. Förster, B.E. Lübbling: Die Zukunft der Hubkolbenmotoren und anderer alternativer Antriebssysteme. Automobil Industrie 25, (1980), 83-92.
- /14/ R.N. Katz: Ceramics for vehicular engines: State-of-the-Art. in /26/, 449-467.
- /15/ F.C. Moore, Ed.: Proc. Workshop on ceramics for advanced heat engines, Orlando, FL, (1977), CONF-770110.
- /16/ G. Willman: Keramische Werkstoffe für Solarerhitzer. cfi/Ber. DKG 58, (1981), 153-156.
- /17/ F. Boese, U. Leuchs, W. Meinecke, D. Stahl: Vergleich von Solar-Turm-Kraftwerken mit unterschiedlichen Kühlmedien. In: Tagungsber. des 3. Int. Sonnenforums, Hamburg, 1980, DGS-Sonnenenergieverlags GmbH, München (1980), 50-57.

- /18/ F.W. Clinard, Jr.: Ceramics for applications in fusion systems. *J. Nucl. Mater.* 85/86, (1979), 393-404.
- /19/ J.T.A. Roberts: Review 12: Ceramic Utilization in the Nuclear Industry: Current Status and Future Trends (Part III). *Powder Metallurgy International* 11, (1979), 125-129.
- /20/ J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications. Brook-Hill, Chestnut Hill (1974).
- /21/ J.J. Burke, E.N. Lenoë, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications II. Brook-Hill, Chestnut Hill (1978).
- /22/ E.M. Lenoë, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications III. Plenum Press, im Druck.
- /23/ W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- /24/ W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
- /25/ M. Langer, P. Rottenkolber: Integrales Axialturbinenrad aus Reaktionsgebundenem Siliziumnitrid. in /24/, 227-241.
- /26/ P. Vincenzini, Ed.: Energy and Ceramics. Elsevier Scientific Company, Amsterdam (1980).
- /27/ J.W. Fairbanks: The navy interests in the development of ceramics for gas turbine engine applications. in /15/, 37-48.
- /28/ C. Müller: Silizium-Nitrid und Zirconoxid, die neuen Werkstoffe für Anlagen-, Maschinen- und Motorenbau. *Sprechsaal* 116, (1983), 915-920.
- /29/ D.J. Godfrey: The Use of Ceramics for Engines. In *Science of Ceramics* 12, (1983), 27-38.
- /30/ G. Wötting: Untersuchung des Sinterverhaltens von Siliziumnitridpulvern. Diss. D83, TU Berlin (1983).
- /31/ C. Glemser, K. Beltz, P. Naumann: Zur Kenntnis des Systems Silizium-Stickstoff. *Z. anorg. allg. Chemie* 291, (1957), 51-56.
- /32/ S.N. Ruddlesden, P. Popper: On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium. *Acta Cryst.* 11, (1958), 465-468.
- /33/ D. Hardie, K.H. Jack: Crystal structures of silicon nitride. *Nature* 180, (1957), 332f.
- /34/ H.M. Jennings, J.O. Edwards, M.H. Richman: Molecular structure, microstructure, macrostructure and properties of silicon nitride. *Inorg. Chim. Acta* 20, (1976), 167-181.
- /35/ P.E.D. Morgan: Study of π -bonding in silicon nitride and related compounds. Report F-C2429, The Franklin Institute Research Laboratories, Philadelphia PA 19103, AD 784997, (1974).
- /36/ H. Salmang, H. Scholze: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968), 8f.

- /37/ B.J. Wuensch, T. Vasilos: Self-diffusion in Silicon-nitride Final report. Avco. Corp. Lowell, Mass. AD A021175 (1975).
- /38/ J.B. Cutler, W.J. Croft: Silicon nitride (Part 1). Powder Met. Int. 6, (1974), 92-96; (Part 2) *ibid.* 144-148.
- /39/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: The crystal structures of alpha and beta silicon and germanium nitrides. Special Ceramics 5, (1972), 385-395.
- /40/ H. Feld, P. Ettmayer, J. Petzenhauser: Sauerstoffstabilisierung von α - Si_3N_4 . Ber. dt. Keram. Ges. 51, (1974), 127-131.
- /41/ C.M.B. Henderson, D. Taylor: Thermal expansion of the nitrides and oxynitride of silicon in relation to their structures. Tans. J. Brit. Ceram. Soc. 74, (1975), 49-53.
- /42/ R. Grün: The crystal structure of β - Si_3N_4 ; structural and stability considerations between α - and β - Si_3N_4 . Acta Cryst. 35, (1979), 800-804.
- /43/ D.R. Messier, F.L. Riley, R.J. Brook: The α/β silicon nitride phase transformation. J. Mater. Sci. 13, (1978), 1199-1205.
- /44/ D.S. Thompson, P.L. Pratt: The structure of silicon-nitride. In G.H. Stewart, Ed.: Science of ceramics 3. Academic Press, London, New York, (1967), 33-51.
- /45/ W.P. Clancy: A limited crystallographic and optical characterization of alpha and beta silicon nitride. Microscope 22, (1974), 279-315.
- /46/ F. Thümmler: Definition of Sintering. pers. Mitteilung.
- /47/ F. Thümmler, W. Thoma: The Sintering Process. Metall. Rev. 115, (1967), 69-108.
- /48/ W.D. Kingery: Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase, J. Appl. Phys. 30, (1959), 301-308.
- /49/ G.E. Gazza: Sintered Silicon Nitride. in /21/, 1001-1010.
- /50/ S. Prochazka: The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide. In: Special Ceramics 6, ed. P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assn., (1975), 171-180.
- /51/ Y. Oyama, O. Kamigaito: Hot-Pressing of Si_3N_4 - Al_2O_3 . Yogyo-Kyokai-Shi 80, (1972), 327-336.
- /52/ Y. Oyama, O. Kamigaito: A Study on the Sintered Si_3N_4 -MgO System. Yogyo-Kyokai-Shi 81, (1973), 34-37.
- /53/ C. Greskovich, S. Prochazka, J.H. Rosolowski: Basic Research on Technology Development for Sintered Ceramics. Techn. Rpt. AFML-TR-76-179, Cont. F33615-C-5033, General Elec. Co., Schnectady, NY.
- /54/ F. Porz, G. Grathwohl: Nichtoxidische keramische Werkstoffe für hohe Beanspruchungen. KfK-Nachr. 16, (1984), /2/, 94-108.
- /55/ F.F. Lange: Eutectic Studies in the System Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Mg_2SiO_4 . J. Am. Ceram. Soc. 62, (1979), 617-619.

- /56/ G.R. Terwilliger, F.F. Lange: Pressureless Sintering of Si_3N_4 .
J. Mater. Sci. 10, (1975), 1169-1174.
- /57/ K.H. Jack: Review Sialons and related nitrogen ceramics.
J. Mater. Sci. 11, (1976), 1135-1158.
- /58/ G.R. Terwilliger, F.F. Lange: Hot-Pressing Behaviour of Si_3N_4 .
J. Am. Ceram. Soc. 57, (1974), 25-29.
- /59/ P. Drew, M.H. Lewis: Microstructures of Si_3N_4 Ceramics During
Hot-Pressing Transformations. J. Mater. Sci. 9, (1974), 261-269.
- /60/ F.L. Harding, R.J. Ryder: Effects of Silicon Nitride additions
to a container glass batch. Glass Techn. 11, (1970), 54.
- /61/ T.H. Elmer, M.E. Nordberg: Effect of Nitriding on Electrolysis
and Devitrification of High-Silica Glasses.
J. Am. Ceram. Soc. 50, (1967), 275-279.
- /62/ H.O. Mulfinger: Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in
Glass Melts. J. Am. Ceram. Soc. 43, (1966), 462-467.
- /63/ Ch. Schrimpf: Eigenschaften von Oxinitridgläsern.
Dissertation, TU Clausthal, (1983).
- /64/ A.W.J.M. Rae, D.P. Thompson, K.H. Jack: The Role of Additives
in the Densification of Nitrogen Ceramics. in /21/, 1039-1067.
- /65/ F.F. Lange: Phase Relations in the System Si_3N_4 - SiO_2 - MgO and
their Interrelation with Strength and Oxidation.
J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 53-56.
- /66/ C.D. Greskovich, C. O'Clair: Effect of Impurities on Sintering
 Si_3N_4 -Containing MgO or Y_2O_3 Additives.
Am. Ceram. Soc. Bull. 57, (1978), 1055-1056.
- /67/ F. Galasso, R. Veltri: Sintering of Si_3N_4 - Y_2O_3 using Nitrogen
Pressure. Powder Metallurgy International 14, (1982), 217-220.
- /68/ J.T. Smith, C.L. Quackenbush, V. Nehring: A Review of GTE Sintered
 Si_3N_4 Structural Ceramics, Conference Preprint: Fifth International
Symposium on Automotive Propulsion Systems, April 14-18, (1980)
Dearborn, Michigan, 769-789.
- /69/ J.T. Smith, C.L. Quackenbush: Phase Effects in Si_3N_4 , Containing
 Y_2O_3 or CeO_2 . I, Strength: Am. Ceram. Soc. Bull. 59, (1980).
II, Oxidation: Am. Ceram. Soc. Bull. 59, (1980), 529-537.
- /70/ A.W.J.M. Rae, D.P. Thompson, N.J. Pipkin, K.H. Jack: The Structure
of Yttrium Silicon Oxynitride and its Role in the Hot-Pressing of
Silicon Nitride with Yttria Additions. In: Special Ceramics 6, ed.
P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assn., (1975), 347-360.
- /71/ D.P. Clarke: Densification of Silicon Nitride Alloys Using an
Eutectic Liquid: an Experimental Test. In: Kuczynski, G.C.: Mat.
Sci. Res., Vol. 13: Sintering Processes; Proc. Fifth Conf.
Sintering and Related Phenomena, Notre Dame, June 1979, 303-310.
- /72/ F.F. Lange: Dense Silicon Nitride Ceramics: Fabrication and
Interrelations with Properties. Wie /103/, 597-614.

- /73/ N.A. Toropor, I.A. Bondar: Silicates of Rare Earth Elements: III Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1961), Nr.4, 544-550.
- /74/ L.J. Gauckler, H. Hohnke, T.Y. Tien: The System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. J. Am. Ceram. Soc. 63, (1980), 35-37.
- /75/ S. Hampshire, K.H. Jack: The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics. Paper presented at "Liquid Phase Sintering". Conference, Leeds, Dec. 1980.
- /76/ G.E. Gazza: Effect of Y_2O_3 Additions on Hot Pressed Si_3N_4 . Bull. Am. Ceram. Soc. 54, (1975), 778-781.
- /77/ A. Tsuge, K. Komeya, H. Hashimoto, K. Nishida, T. Ishii: High-Strength Silicon Nitride Ceramics. Toshiba Review, 30, (1975), 580-584.
- /78/ L.J. Gauckler, H.L. Lukas, G. Petzow: Contribution to the Phase Diagramm $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. J. Am. Ceram. Soc. 58, (1975), 346-347.
- /79/ P. Greil, J. Weiss: Evaluation of the microstructure of β' -SiAlON solid solution materials containing different amounts of amorphous grain boundary phase, J. Mater. Sci. 17, (1982), 1571-1578.
- /80/ Y. Oyama, O. Kamigaito: Solid Solubility of some Oxides in Si_3N_4 . Jap. J. Appl. Phys. 10, (1971), 1637.
- /81/ Y. Oyama: Solid Solution in the Ternary System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$. Jap. J. Appl. Phys. 11, (1972), 760-761.
- /82/ K.H. Jack, W.J. Wilson: Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems. Nature (Phys. Sci.), 238 /80/, (1972), 28-29.
- /83/ Y. Oyama, O. Kamigaito: Hot-Pressing of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Yogyo Kyokai Shi, 80 /8/, (1972), 327-336.
- /84/ M.H. Lewis, B.D. Powell, P. Drew, R.J. Lumby, B. North, A.J. Taylor: The formation of single-phase Si-Al-O-N ceramics J. Mater. Sci. 12, (1977), 61.
- /85/ L.J. Gauckler, S. Boskovic, J.K. Naik, T.Y. Tien: Liquid Phase Sintering of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Solid Solutions Containing Alumina. In: Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines CONF-770 110 Orlando, Florida, (1977), 321-329.
- /86/ G.K. Layden: Rep. R 75-912 072-4, United Technologies Research Center, Feb. 1976.
- /87/ A. Arias: Pressureless Sintered SiAlON with Low Amounts of Sintering Aid. J. Mater. Sci. 14, (1979), 1353-60.
- /88/ L.J. Gauckler, G. Petzow: Representation of Multicomponent Silicon Nitride Based-Systems. In: F.L. Riley, Nitrogen Ceramics, Nordhoff, Leyden (1977), 41-62.
- /89/ M.H. Lewis, A.R. Bhatti, R.J. Lumby, B. North: Crystallization of Mg-containing phases in β' -Si-Al-O-N ceramics J. Mater. Sci. 15, (1980), 438-442

- /90/ M.H. Lewis, A.R. Bhatti, R.J. Lumby, B. North:
The microstructure of sintered Si-Al-O-N ceramics
J. Mater. Sci. 15, (1980), 103-113.
- /91/ M.H. Lewis, G. Smith: In: "Advances in Research on the Strength
and Fracture of Materials" edited by D.M.R. Talpin (Pergamon,
Oxford, 1977).
- /92/ H.F. Priest, G.L. Priest, G.E. Gazza: Sintering Si_3N_4 Under High
Nitrogen Pressure.
J. Am. Ceram. Soc. 60, (1977), 80-81.
- /93/ G.E. Gazza, R.N. Katz: Development of Advanced Sinterable Si_3N_4 .
AMMRC SP 78-6; AMMRC Interagency Agreement EC-76-A-1017.
- /94/ S.T. Buljan, P.E. Stermer: High Density High Strength Si_3N_4
Ceramics Prepared by Pressureless Sintering of Partly Crystalline,
Partly Amorphous Si_3N_4 -Powder. US-Patent 4,073,845, Feb. 14, 1978.
- /95/ I.C. Huseby, G. Petzow: Influence of Various Densifying Additives
on Hot-Pressed Si_3N_4 . Powder Met. Int. 6, (1974), 17-19.
- /96/ F.F. Lange: Si_3N_4 - Ce_2O_3 - SiO_2 Materials: Phase Relations and Strength.
Am. Ceram. Soc. Bull 59, (1980), 239-240, 249.
- /97/ R.W. Rice, W.J. Mc Donough: Hot-Pressed Si_3N_4 with Zr-Based
Additions. J. Am. Ceram. Soc. 58, (1975), 264.
- /98/ J. Weiss, L.J. Gauckler, T.X.: The System Si_3N_4 - SiO_2 -ZrN-ZrO₂.
J. Am. Ceram. Soc. 62, (1979), 632-634.
- /99/ N. Claussen, J. Jahn: Mechanical Properties of Sintered and Hot-
Pressed Si_3N_4 -ZrO₂-Composites.
J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 94-95.
- /100/ P.C. Martinengo, A. Giachello, P. Popper, A. Buri, F. Branda:
Devitrification Phenomena of Pressureless Sintered Silicon Nitride.
International Symposium on Factors in Densification and Sintering
of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Oct. 1978; Hakone, Japan.
- /101/ H. Masaki: Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich
aus Siliciumnitrid bestehenden Sinterkörpers.
Offenlegungsschrift 28 20 694, 16.11.78.
- /102/ L.J. Bowen, T.G. Carruthers, R.J. Brook: Hot-Pressing of Si_3N_4
with Y_2O_3 and Li_2O as Additives.
J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 335-339.
- /103/ K.H. Jack: The Fabrication of Dense Nitrogen Ceramics.
In: Hayne-Palmour IV: Processing of Crystalline Ceramics, Materials
Science Research, Vol. 11, Plenum N.Y. (1978), 561f.
- /104/ H. Scholze: Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften.
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl. 1977.
- /105/ I.A. Bondar, F.Y. Galakov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.,
7, (1963), 1325.

- /106/ J.E. Weston, P.L. Pratt, B.C.H. Steele: Crystallization of grain boundary phases in hot-pressed silicon nitride materials. J. Mat. Sci. 13, (1978), 2137-2155.
- /107/ L.D. Pye: The Vitreous State in: Introduction to Glass Science. L.D. Pye, H.J. Stevens, W.C. La Course (eds.), Plenum Press New York, London (1972), 1-30.
- /108/ W. Zdaniewski: Crystallization and structure of a $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ glass ceramic, J. Mat. Sci. 8, (1973), 192-202.
- /109/ R.C. de Vekey, A.J. Majumdar: The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass ceramics. Part 1, Glass technology, 14, (1973), 125-134.
- /110/ H. Masaki, O. Kamigaito: Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Addition of MgO , Al_2O_3 and/or Spinel. Yogyo-Kyokai-Shi 84, (1976), 508-512.
- /111/ E.F. Osborn, J.F. Schairer: Am. J. Sci. 239, (1941), 726 u. 746.
- /112/ Y.M. Agamawi, J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. 53, (1954), 23.
- /113/ S. Prochazka, C.D. Greskovich: Development of a Sintering Process for High-Performance Silicon Nitride. Report Nr. AMMRC TR 78-32, July 1978, SRD-77-178.
- /114/ R. Becker: Der Einfluß von Verfahrensparametern und Sinterhilfsmitteln auf die Verdichtbarkeit, das Kriechverhalten und die Festigkeit von heißgepresstem Siliziumnitrid. KfK 2771, März 1979.
- /115/ W.J. Mc Donough, R.W. Rice: Silicon Nitride-Zirconium Silicate Ceramics. US Patent 4,069,059, Jan. 17, 1978.
- /116/ J.H. Palm, C.D. Greskovich: Silicon Nitride for Airborne Turbine Applications. SRD-78-076 GE-Company, July 1978.
- /117/ I.C. Huseby, H.L. Lukas, G. Petzow: Phase Equilibria in the System $Si_3N_4-SiO_2-BeO-Be_3N_2$. J. Am. Ceram. Soc. 58, (1975), 377-380.
- /118/ S.B.L. Prochazka, C.D. Greskovich, R.J. Charles, R.A. Giddings: Polykristalliner Siliziumnitrid-Sinterkörper und Verfahren zu dessen Herstellung. Offenlegungsschrift 27 59 159, 13.7.78.
- /119/ J.L. Iskoe, F.F. Lange, E.S. Diaz: Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot pressed silicon nitride. J. Mater. Sci. 11, (1976), 908-912.
- /120/ R. Kossowsky: Creep and fatigue of Si_3N_4 as related to microstructures. in /20/, 347-371.
- /121/ F.F. Lange, J.L. Iskoe: High Temperature Strength Behavior of hot-pressed Si_3N_4 and SiC-Effect of Impurities. in /20/, 223-238.
- /122/ D.W. Richardson: Effect of Impurities on the High Temperature Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride. Bull. Am. Ceram. Soc. 52, (1973), 560-569.
- /123/ R. Rosen, J. Bersan, G. Urbain: Viscosity of Silicate Glasses. Rev. Hautes Temper. Refract. 1, (1964), 159-164.

- /124/ R. Kossowsky: The Microstructure of Hot-Pressed Silicon Nitride. J. Mater. Sci. 8, (1979), 1603-1615.
- /125/ F.F. Lange: High Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 : Evidence for Subcritical Crack Growth. J. Am. Ceram. Soc. 57, (1974), 84-87.
- /126/ M. Mori, N. Takai: Process for Preparing Silicon Nitride Powder having a high α -Phase content. US-Patent 4 122 152, (1978).
- /127/ D.R. Clarke: Effect of chlorine impurities. In: Rockwell International Report: Sintering Phenomena of Non-Oxide Silicon Compounds, S. 8f.
- /128/ F.L. Rilex: Silicon Nitrides: An Overview In: Science of Ceramics (ed.) P. Vincenzini. 12, (1983), 15-25.
- /129/ I. Oda, M. Kaneno, N. Yamamoto: Pressureless Sintered Silicon Nitride. In: Riley, F.F., Nitrogen Ceramics, Nordhoff, Leyden, (1977).
- /130/ I. Oda, M. Kaneno: Sintered Silicon Nitride Body and a Method of Producing the Same. US-Patent 4,134,947.
- /131/ M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai, T. Tanaka: Sintering of Si_3N_4 . Am. Ceram. Soc. Bull. 55, (1976), 313.
- /132/ T. Epicier, G. Orange: Electron Microscopy Study of the Microstructure of a Hot-Pressed Silicon Nitride. Ceramics International 8, (1982), 154-158.
- /133/ L.K.V. Lou, T.E. Mitchell, A. Heuer: Impurity Phases in Hot-Pressed Si_3N_4 . J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 392-396.
- /134/ D. Steinmann, E. Gugel, H. Kessel: Heißpressentwicklung von Siliziumnitrid. In /24/, 321-356.
- /135/ J.J. Goldstein: Principles of Thin Film X-Ray Microanalysis. In: Introduction to Analytical Electron Microscopy. edited by J.J. Goldstein, D.C. Joy, Plenum Press, New York and London, (1982), S. 83-120.
- /136/ M.P.A. Vieggers: TEM Work On Grain Boundaries. In: Science of Ceramics 12, Ceramurgica s.r.l., Fuenza, Italy, (1983), 245-256.
- /137/ G. Wötting, G. Ziegler: Characterization of Microstructural Variables of Sintered, Hot-Pressed and Hot-Isostatically Pressed Si_3N_4 and Their Correlation with Mechanical Properties. In: Science of Ceramics 12, (1983), 361-370.
- /138/ E. Butler: Observation of Dislocations in β -silicon Nitride. Philosophical Magazine 24, (1971), 829-834.
- /139/ R. Kossowsky: The Microstructure of hot-pressed silicon-nitride. J. Mater. Sci. 8, (1973), 1603-1615.
- /140/ D.R. Clarke, G. Thomas: Grain Boundary Phases in a Hot-Pressed MgO Fluxed Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. 60, (1977), 491-495.
- /141/ D.R. Clarke, G. Thomas: Mikrostructure of Y_2O_3 Fluxed Hot-Pressed Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 114-118.

- /142/ A.H. Heurer, V. Lou, L. Ogbugji, T.E. Mitchell: Lattice Resolution Studies of Engineering Ceramics: SiC and Si₃N₄.
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 2, (1977), 475-480.
- /143/ C.L. Krivanek, T.M. Shaw, G. Thomas: Imaging of thin intergranular phases by high-resolution electron microscopy.
J. Appl. Phys. 50, (1979), 4223-4227.
- /144/ D.R. Clarke: On the Detection of Thin Intergranular Films By Electron Microscopy. Ultramicroscopy 4, (1979), 33-44.
- /145/ L.K.V. Lou, T.E. Mitchell, A.H. Heuer: Discussion of " Grain Boundary Phases in a Hot-Pressed MgO Fluxed Silicon Nitride "
J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 462.
- /146/ D.R. Clarke, G. Thomas:
Reply to " Discussion of Grain Boundary Phases in a " hier /145/.
J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978), 464.
- /147/ F.F. Lange: Silicon nitride polyphase systems: fabrication, microstructure and properties. Intern. Metals Reviews 1, (1980), 1-20.
- /148/ D.R. Clarke: The Microstructure of Nitrogen Ceramics. In: Progress in Nitrogen Ceramics, (ed.) F.L. Riley, Nijhoff, ISBN 90-247-2828-2, (1983), 341-358.
- /149/ C.C. Ahn, G. Thomas: Microstructure and Grain-Boundary Composition of Hot-Pressed Silicon Nitride With Yttria and Alumina.
J. Am. Ceram. Soc. 66, (1983), 14-17.
- /150/ O.L. Krivanek, T.M. Shaw, G. Thomas: The Microstructure and Distribution of Impurities in Hot-Pressed and Sintered Silicon Nitrides. J. Am. Ceram. Soc. 62, (1979), 585-590.
- /151/ R. Hamming, persönliche Mitteilung.
- /152/ U. Ernstberger: Oxidation von Silizium-infiltriertem Siliziumcarbid, Universität Karlsruhe, Diplomarbeit (1981).
- /153/ F.F. Lange, S.C. Singhal: Si₃N₄-Y₂O₃ System: Effect of Oxidation on Stability. Am. Ceram. Soc. Bull. 54, (1975), 741.
- /154/ B.E. Deal, A.S. Grove: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. J. Appl. Phys. 36, (1965), 3770-3778.
- /155/ U.R. Evans: Rev. pure appl. Chem. 5, (1955), 1.
- /156/ K. Hauffe: Oxidation von Metallen und Metallegierungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1956), 124.
- /157/ H.A. Schaeffer: Sauerstoff- und Siliziumdiffusion in silicatischen Gläsern, Habilitationsschrift, Universität Erlangen, 1980.
- /158/ U. Ernstberger, H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmel: Oxidation von Silizium-infiltriertem Siliziumcarbid. cfi/Ber. DKG 60, (1983), 163-173.
- /159/ P.J. Jorgensen: Effect of an electric field on silicon oxidation. J. Chem. Phys. 37, (1962), 874-877.
- /160/ D.O. Raleigh: Transport process in the thermal oxidation of silicon. J. Electrochem. Soc. 113, (1966), 782-788.

- /161/ P.V. Danckwerts: Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. *Trans. Faraday Soc.* 46, (1950), 701-712.
- /162/ F. Porz: Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften. Dissertation, Universität Karlsruhe (1982).
- /163/ P. Goursat, P. Lortholary, D. Tetard, M. Billy: Silicon nitride and oxynitride stability in oxygen atmosphere at high temperatures. In: J.S. Anderson, M.W. Roberts, F.S. Stone: *Reactivity of solids. Proceed. 7. Internat. Sympos. on the Reactivity of Solids*, London, Chapman and Hall, (1972), 315-326.
- /164/ M. Billy: The Kinetics of Gas-Solid Reactions and Environmental Degradation of Nitrogen Ceramics. In: F.L. Riley (ed.): *Progress in Nitrogen Ceramics*. (1983) Nijhoff Publishers Boston.
- /165/ T.B. King, P.J. Koros: Diffusion in liquid silicates. In: W.D. Kingery: *Kinetics of High Temperature Process*. Cambridge, Mass.: MIT Technology Press (1959), 80-85.
- /166/ S.C. Singhal: Thermodynamics and kinetics of oxidations of hot-pressed silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 11, (1976), 500-509.
- /167/ J. Schlichting, L.J. Gauckler: Oxidation of some β - Si_3N_4 materials. *Powder Metallurgy Intern.* 9, (1977), 36-39.
- /168/ D. Cubicciotti, K.H. Lau: Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia. *J. Am. Ceram. Soc.* 61, (1978), 512-517.
- /169/ D.R. Clarke, F.F. Lange: Oxidation of Si_3N_4 -Alloys: Relation of Phase Equilibria in the System Si_3N_4 - SiO_2 - MgO . *J. Am. Ceram. Soc.* 63, (1980), 585-593.
- /170/ D.R. Clarke: Thermodynamic Mechanism For Cation Diffusion Through An Intergranular Phase: Application To Environmental Reactions With Nitrogen Ceramics. In: F.L. Riley (ed.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, ISBN 90-247-2828-2, (1983), 421-425.
- /171/ F.F. Lange, S.C. Singhal, R.C. Kuznicki: Phase Relations and Stability Studies in the Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 Pseudoternary System. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, (1977), 249-252.
- /172/ G.Q. Weaver, J.W. Lucek: Optimization of Hot-Pressed Si_3N_4 - Y_2O_3 Materials. *Ceramic Bulletin* 57, (1978), 1131-1136.
- /173/ D. Cubicciotti, K.H. Lau: Kinetics of Oxidation of Yttria Hot-Pressed Silicon Nitride, *J. Electrochem. Soc.* 126, (1978), 1723-1728.
- /174/ C.L. Quackenbush, J.T. Smith: Phase Effects in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2 : II, Oxidation. *Ceramic Bulletin*, 59, (1980), 533-537.
- /175/ H. Knoch, J. Schlichting: Beitrag zum Oxidationsverhalten von Y_2O_3 -haltigem heißgepressten Siliziumnitrid. *Sprechsaal* 114, (1981), 99-103.

- /176/ L.L. Hench, P.N. Vaidyanathan, S. Dutta: Effect of Y_2O_3 and Al_2O_3 on the Oxidation Resistance of Si_3N_4 . In: Proceedings of the 6th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, The American Ceramic Society, (1982), 587-595.
- /177/ Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi, H. Suzuki: Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 with Addition of Y_2O_3 and Al_2O_3 . *Yogyo-Kyokai-Shi* 88, (1980), 292-297.
- /178/ K. Wagner: Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures. *J. Appl. Physics* 29, (1958), 1295-1297.
- /179/ Y. Inomata, J. Ichikawa, M. Nakamura: The oxidation in air of sialon materials formed without densification aids. *J. Mat. Sci.*, 16, (1981), 2625-2628.
- /180/ A.H. Schaeffer: Silicon and Oxygen Diffusion in Oxide Glasses. In: Materials Science Research, Vol. 9, Mass Transport Phenomena in Ceramics, A.R. Cooper, A.H. Heuer (eds.), Plenum Press, New York, (1975), 311-325.
- /181/ P. Greil: Einfluß der intergranularen Glasphase auf die Hochtemperaturigenschaften von β - $SiAlON$ en. Dissertation, Universität Stuttgart, (1982).
- /182/ W.C. Tripp, H.C. Graham: Oxidation of Si_3N_4 in the Range 1300°C to 1500°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 59, (1976), 399-403.
- /183/ G.N. Babini, A. Belloni, P. Vincenzini: Oxidation of Silicon nitride hot pressed with $Y_2O_3 + MgO$. *J. Mater. Sci.*, 13, (1983), 231-244.
- /184/ D. Tétard, P. Lortholary, P. Goursat, M. Billy: Recherches sur les nitrures de silicium. *Rev. int. Hautes Temp. et Réfract.* 10 (1973), 153-159.
- /185/ M. Mitomo, J.H. Sharp: Oxidation of α - and β -Silicon Nitride. *Yogyo-Kyokai-Shi* 84, (1976), 33-36.
- /186/ H.C. Evitts, H.W. Cooper, S.S. Flaschen: Rates of Formation of Thermal Oxids of Silicon. *J. Electrochem. Soc.* 111, (1964), 688-690.
- /187/ A.G. Revesz, R.J. Evans: Kinetics and Mechanism of Thermal Oxidation of Silicon with Special Emphasis on Impurity Effects. *J. Phys. Chem. Solids*, 30, (1969), 551-564.
- /188/ H. Cohrt: Mechanik und Mechanismen des Biegekriechens von reaktionsgebundenem Siliziumkarbid. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1984).
- /189/ T.G. Langdon: Grain boundary deformation processes. In: R.C. Bradt, R.E. Tressler, Eds., Deformation of Ceramic Materials, Plenum Press, New York, London, (1975), 101-126.
- /190/ W.R. Cannon, T.G. Langdon: Review Creep of Ceramics. *J. Mater. Sci* 18, (1983), 1-50.
- /191/ J.M. Lifshitz: On The Theory of Diffusion-Viscous Flow of Polycrystalline Bodies. *Sov. Phys. JETP* 17, (1983), 909-920.

- /192/ W.A. Rachinger: Relative Grain Translations in the Plastic Flow of Aluminium. *J. Inst. Met.* 81, (1952-53), 33-41.
- /193/ F.R.N. Nabarro: Deformation of Crystals by the Motion of Single Ions. In: Report of a Conference on Strength of Solids, The Physical Society, London (1948), 75-90.
- /194/ C. Herring: Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. *J. Appl. Phys.* 21, (1950), 437-445.
- /195/ R.L. Coble: A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *J. Appl. Phys.* 34, (1963), 1679-1682.
- /196/ F.W. Crossman, M.F. Ashby: The Non-Uniform Flow of Polycrystals by Grain-Boundary Sliding Accomodated by Power-Law Creep. *Acta Met.* 23, (1975), 425-440.
- /197/ E. Orowan: The Creep of Metals. *West Sct. Iron and Steel Inst. J.* 54, (1946-47), 45-96.
- /198/ T.G. Langdon: Grain Boundary Sliding as a Deformation during Creep. *Phil. Mag.* 12, (1970), 689-700.
- /199/ R.C. Gifkins: The Grain-Size Dependence of Creep Rate in Recovery Creep. *J. Austral. Inst. Metals* 18, (1973), 137-145.
- /200/ R.L. Tsai, R. Raj: The Role of Grain Boundary Sliding in Fracture of Hot-Pressed Si_3N_4 at High Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 63, (1980), 513-517.
- /201/ D.R. Clarke: Microstructural Aspects of Creep Deformation in Two Phase Ceramics. In: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*. J. Pask, A. Evans eds. Plenum Press, New York, (1981), 307-315.
- /202/ J.M. Birch, B. Wilshire, D.J. Godfrey: Deformation and Fracture Processes during Creep of Reaction Bonded and Hot Pressed Silicon Nitride, *Proceedings of the British Ceramic Society* 26, (1978), 141-155.
- /203/ A.G. Evans, A. Rana: High Temperature Failure Mechanisms in Ceramics. *Acta. Met.* 28, (1980), 129-141.
- /204/ R. Raj, P.E.D. Morgan: Activation Energies for Densification, Creep, and Grain-Boundary Sliding in Nitrogen Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 64, (1981), C-143-C-145.
- /205/ R.M. Cannon: Deformation and Mass Transport in Silicon Nitride. In: *Progress in Nitrogen Ceramics*, F.L. Riley (ed.), Nijhoff, (1983), 511-513.
- /206/ F.F. Lange: High Temperature Deformation and Fracture Phenomena of Polyphase Si_3N_4 Materials. In: *Progress in Nitrogen Ceramics*, F.L. Riley (ed.), Nijhoff, (1983), 467-490.
- /207/ S.M. Wiederhorn, N.J. Tighe: Structural Reliability of Yttria-Doped Hot-Pressed Silicon Nitride at Elevated Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 66, (1983), 884-889.

- /208/ D.C. Larsen: Property Screening and Evaluation of Ceramic Turbine Engine Materials. AFML-TR-79-4188 (1979).
- /209/ A. Venkateswaran, D.P.H. Hasselman: Elastic creep of stressed solids due to time-dependent changes in elastic properties. *J. Mater. Sci.* 16, (1981), 1627-1632.
- /210/ D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran, C. Shih: Elastic Creep of Brittle Ceramics with Special Reference to Creep by Crack Growth in Aluminium Oxide. In: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal-Systems*, J. Pask, A. Evans (eds.), Plenum Pr., (1981), 271-282.
- /211/ R.L. Tsai, R. Raj: Dissolution Kinetics of β - Si_3N_4 in an Mg-Si-O-N Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 65, (1982), 270-274.
- /212/ R. Raj, C.K. Chyung: Solution-Precipitation Creep in Glass Ceramics. *Acta Met.* 29, (1981), 159-155.
- /213/ W.R. Blumenthal: Mechanical Response of Ceramics to Creep Loading. Ph.D. Thesis, University of California, Berkley, California 94720, (1983).
- /214/ A.S. Evans, W.R. Blumenthal: High Temperature Failure in Ceramics. In: *Fracture Mechanics of Ceramics* 6, R.C. Bradt et al. (eds.), Plenum Pr., (1983), 423-443.
- /215/ G. Grathwohl: Regimes of Creep and Slow Crack Growth in High-Temperature Rupture of Hot-Pressed Silicon Nitride. In: *Deformation of Ceramics II*, R.E. Tressler et al. (eds.), Plenum Publ. Co., (1984), 573-586.
- /216/ D.W. Durney: Solution-transfer, an Important Geological Deformation Mechanism. *Nature* 235, (1972), 315-317.
- /217/ R. Raj: Creep in Polycrystalline Aggregates by Matter Transport Through a Liquid Phase. *Journal of Geophysical Research* 87, (1982), 4731-4739.
- /218/ J.-G. Wang, R. Raj: Mechanism of Superplastic Flow in a Fine-Grained Ceramic Containing Some Liquid Phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 57, (1984), 399-409.
- /219/ F.F. Lange, D.R. Clarke, B.J. Davis: Compressive Creep of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgO}$ Alloys. *J. Mater. Sci.* 15, (1980), 611-615.