

Nieuwe keramische constructiematerialen

Citation for published version (APA):

Metselaar, R. (1987). *Nieuwe keramische constructiematerialen: cursusprogramma 2, 11 en 18 juni 1987 in Eindhoven*. Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1987

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.



ORGAAN VOOR POSTACADEMISCH ONDERWIJS
IN DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN
SECTIE WERKTUIGBOUWKUNDE EN INDUSTRIEEL ONTWERPEN

NIEUWE KERAMISCHE CONSTRUCTIEMATERIALEN

CURSUSPROGRAMMA

2, 11 en 18 juni 1987
in Eindhoven

verzorgende instantie

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Scheikundige Technologie
Vakgroep Fysische Chemie
Centrum voor Technische Keramiek

cursusleider

Prof.dr. R. Metselaar

NIEUWE KERAMISCHE CONSTRUCTIEMATERIALEN

1. Doelstelling van de cursus

De cursus beoogt de deelnemers vertrouwd te maken met de toepassingsmogelijkheden van nieuwe keramische constructiematerialen, waarbij aandacht wordt besteed aan de vervaardigingswijze, de mechanische eigenschappen, het ontwerpen en de materiaalkeuze, het nabewerken en de verbindingstechnieken.

De cursus wordt gegeven in de vorm van hoorcolleges, waarbij steeds gelegenheid tot het stellen van vragen zal worden gegeven.

Aan de cursisten zal een syllabus worden verstrekt en tevens het boek 'Design with non-ductile Materials' door W.E.C. Creyke, I.E.J. Sainsbury en R. Morell.

De volgende onderwerpen worden behandeld:

- Poeders (1 uur)
- Vormgeving (1 uur)
- Sinteren (1 uur)
- Mechanische eigenschappen en karakterisering (3 uren)
- Beschikbare materialen en hun eigenschappen (4 uren)
- Nabewerking (2 uren)
- Metaal-keramiek verbindingen (2 uren)
- Ontwerpen en materiaalkeuze (2 uren)
- Oefeningen, discussie (2 uren).

2. Algemene gegevens

Data	: dinsdag 2 juni en de donderdagen 11 en 18 juni 1987 van 10.00 tot 17.00 uur
Plaats	: Gebouw voor Scheikundige Technologie (T-hoog) van de Technische Universiteit Eindhoven
Cursusruimte	: Zaal 'Vogelkooi'
Lunches	: Kantine (nader aangegeven)
Telefonisch bereikbaar:	Secretariaat van de vakgroep, tel. 040- 472770 (b.g.g. 040-473758)
Cursusleider	: Prof.dr. R. Metselaar (040-473122)
Docententeam	: Ing. R. Brehm (Philips Nat.Lab.), dhr. J.T. Klomp (Philips Nat.Lab.), prof.dr. R. Metselaar (TUE), prof.dr. G. de With (TUE en Philips) en prof.dr. G. Ziegler (TUE en DFVLR)

Enige tijd na afloop van de cursus ontvangt iedere deelnemer een verklaring van deelname. Tevens wordt een evaluatieformulier toegezonden.

3. Dagrooster

Dinsdag 2 juni 1987

- 10.00 'Inleiding, produktie' door prof.dr. R. Metselaar
Kort overzicht over bereiding van keramische poeders -
poedereigenschappen - sintergedrag.
- 11.30 Pauze
- 11.45 Vervolg 'Produktie' door prof.dr. R. Metselaar
De belangrijkste vormgevingsmethoden - relatie vormgeving -
geometrie en maatvoering.
- 13.00 Lunch
- 14.00 'Mechanisch gedrag' door prof.dr. G. de With
Eigenschappen van niet-ductiele materialen - karakterisering -
brosse breuk en sterkte.
- 15.30 Pauze
- 15.45 Vervolg 'Mechanisch gedrag' door prof.dr. G. de With
Weibull statistiek - scheurweerstand - langzame scheurgroei -
levensduur - (kruip) algemene relaties microstructuur - mechanische
eigenschappen.

Donderdag 11 juni 1987

- 10.00 'Materiaaleigenschappen' door prof.dr. G. Ziegler
Overzicht van beschikbare technische keramische materialen -
mechanische eigenschappen in relatie tot microstructuur.
- 11.30 Pauze
- 11.45 Vervolg 'Materiaaleigenschappen' door prof.dr. G. Ziegler
Oxidische materialen op basis van Al_2O_3 , ZrO_2 en Al_2TiO_5 -
nitridische materialen, Si_3N_4 en sialons - carbides.
- 13.00 Lunch
- 14.00 Vervolg 'Materiaaleigenschappen' door prof.dr. G. Ziegler
Nieuwe ontwikkelingen - composieten
- 15.00 Pauze
- 15.15 'Metaal-keramiek verbindingen' door J.T. Klomp
Overzicht van diverse verbindingstechnieken -
toepassingsmogelijkheden en beperkingen.

Donderdag 18 juni 1987

- 10.00 'Nabewerking' door ing. R. Brehm
Bewerkingsmethoden - toleranties - oppervlakte kwaliteit.
- 11.30 Pauze
- 11.45 Vervolg 'Nabewerking' door ing. R. Brehm
- 12.15 'Construeren met keramiek' door prof.dr. G. de With
Aspecten van het ontwerpen met brosse materialen - mechanische en
thermomechanische spanningen.
- 13.00 Lunch
- 14.00 Vervolg 'Construeren met keramiek' door prof.dr. G. de With
Enkele voorbeelden.
- 15.15 Pauze
- 15.30 Slotdiscussie met prof.dr. R. Metselaar en prof.dr. G. de With.

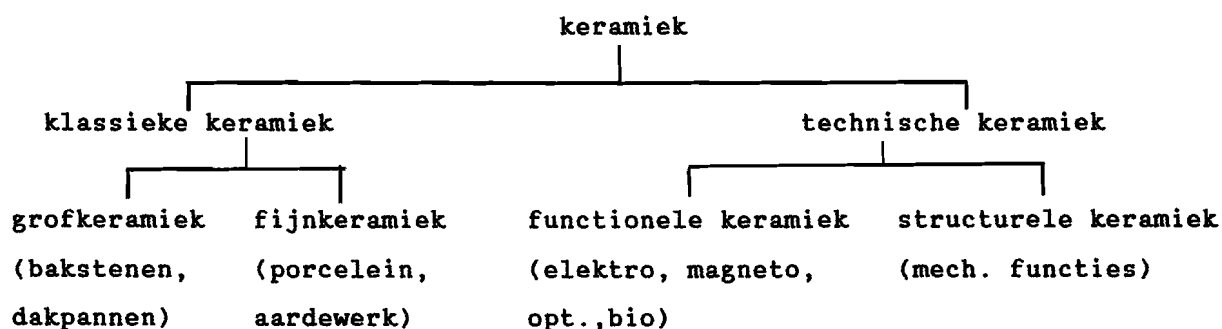
Syllabus

PATO-cursus

Nieuwe Keramische Constructiematerialen

1. INLEIDING

Het woord keramiek wordt in vele betekenissen gebruikt. Het meest omvattend is de beschrijving "anorganische, niet-metallische materialen". In Nederland wordt meestal de onderverdeling gebruikt zoals onder aangegeven.



Tabel 1.1 geeft een indruk van de huidige markt. Het is duidelijk dat de functionele keramiek, en met name de elektrokeramiek, het grootste aandeel levert.

Table 1.1 High technology ceramics markets (1980) in millions of dollars**

Product	Japan	World
Ceramic powders	130	250
Electronic IC Packages/Substrates	540	880
Capacitors	325	750
Piezoelectrics	295	325
Thermistor/Varistors	125	200
Ferrites	380	480
Gas/Humidity sensors	5	45
Translucent ceramics	20	45
Cutting tools:		
Carbide, Cermet,	120	1000
Coated monocarbide***	5	25
Structural ceramics (heat and wear resistant)	120	250
Totals	2065	4250

* Reprinted from Ref.3 with permission from the American Ceramic Society

** Excludes fibers, nuclear fuels, spark plugs*** e.g. alumina, partially stabilized zirconia, silicon carbide and nitride, and oxynides.

In deze cursus zullen we ons primair bezig houden met de structurele keramiek d.w.z. keramische materialen waaraan vooral mechanische eisen worden gesteld.

Tabel 1.2 geeft een voorspelling voor de toekomstige ontwikkelingen.

Table 1.2 Estimation of Future Market for Fine Ceramics in Japan ('83~2000)
(100 million yen)

Classification of products	1983	1985	1990	1995	2000	Notes
1. Electronic and magnetic ceramics	5,737	8,586	16,898	26,265	37,669	
① IC substrates, packages, etc.	203	461	1,186	2,400	4,680	Estm.(a) : integrated circuits
② Thermistors, varistors, etc.	486	743	1,627	1,960	2,275	Estm.(a) : semiconductors
③ Magnets, etc.	1,202	1,831	4,339	7,100	10,000	Estm.(a) : general electronic parts
④ Condensators, piezoelectric parts, etc.	3,650	5,314	9,233	14,200	20,000	Estm.(a) : general electronic parts
⑤ Spark plugs	196	237	513	605	714	Estm.(a) : electric mechanical parts
2. Mechanical ceramics	390	580	1,020	1,645	2,082	
① Tools, hard material parts	320	453	704	949	1,196	Estm.(c) : grinding, cutting & other tools
② Wear resistant parts	55	91	230	560	700	Estm.(c) : valves, bearings
③ Others	15	36	86	136	186	Linear extrapolation
3. Thermal ceramics	266	468	2,771	6,235	9,019	
① Refractory parts for semiconductor heat treatment	55	161	796	1,820	3,800	Estm.(a) : IC, semiconductors
② High temperature corrosion resistant parts	132	191	1,755	4,143	4,887	Estm.(a) : parts for engines
③ Others	79	111	220	272	332	Estm.(c) : chemical & mining equipments
4. Chemical and medical ceramics	298	437	1,912	2,920	3,959	
① Sensors	196	318	703	840	975	Estm.(a) : semiconductors
② Catalysts, catalyst carriers	82	119	209	330	484	Estm.(c) : catalysts
③ Teeth, bones, joints, etc.	0	0	1,000	1,750	2,500	Estm.(d) : number of teeth pulled out
5. Optical ceramics	173	229	1,672	4,692	6,342	
① Optical fibers	149	197	1,620	4,620	6,250	Estm.(e) : optical fibers
② Others	24	32	52	72	92	Linear extrapolation
6. Others	86	175	990	1,489	2,190	
① Nuclear field	0	0	590	864	1,340	Estm.(f) : nuclear capacities
② Others	86	175	400	625	850	Linear extrapolation
Total	6,950	10,415	25,263	43,246	61,261	

* Japan Fine Ceramics Association

Fig. 1.1 geeft een indruk van het totale aandeel van keramiek en glas in het materialen verbruik. Uit de figuren mogen we concluderen dat metalen voor de constructeur de belangrijkste materialen blijven maar dat keramische componenten voor specifieke toepassingen hun weg zullen vinden. Voor toepassingen waar eigenschappen als slijtvastheid en corrosiebestendigheid van primair belang zijn, is deze doorbraak al een feit. We denken hierbij aan snijgereedschappen, mechanische afdichtingen en pompen.

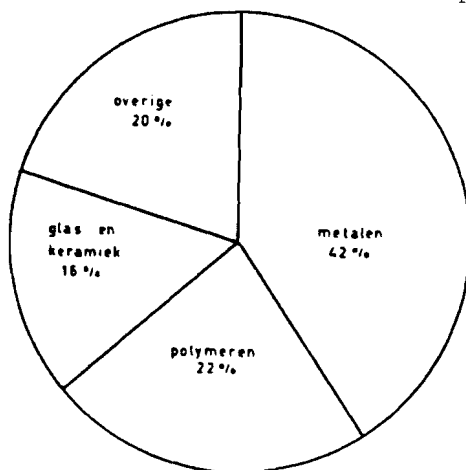
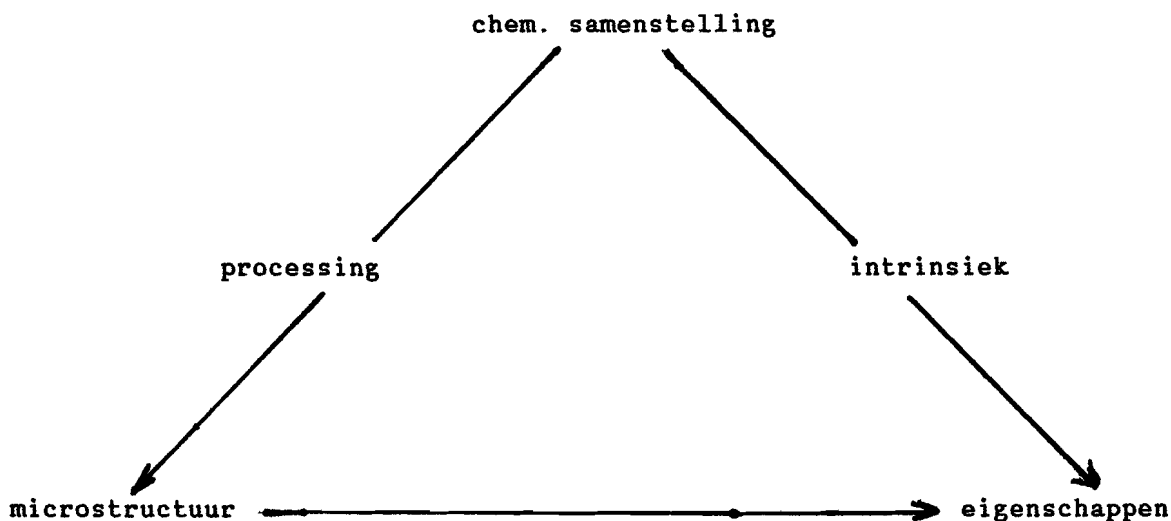


Fig. 1.1 Huidige verdeling van materiaalklassen in de VS, uitgedrukt in procenten van de omzet. Er wordt een relatieve afname van 3-6% van het aandeel van metalen verwacht, deze afname zal grotendeels ten goede komen van het aandeel van polymeren; het aandeel van anorganische materialen zal 1-2% stijgen (bron: Nota Materialenbeleid 1986, Ministeries van O en W en van EZ).

Voor hoge-temperatuur toepassingen mogen we dit nog niet zeggen. De snelheid van de ontwikkeling wordt hierbij echter niet uitsluitend bepaald door de keramicus die materiaaleigenschappen verbetert, maar ook door de constructeur. Deze laatste zal inzicht moeten krijgen in de eigenschappen en het gedrag van keramische materialen en hij zal zijn ontwerpen hierop mede baseren. Laten we ervan uitgaan dat voor een bepaalde toepassing de gebruiksomstandigheden, bijvoorbeeld hoge temperatuur of een corrosieve omgeving, er toe leiden dat een keramisch materiaal in aanmerking komt. We zullen dan de volgende vragen moeten beantwoorden. Welk materiaal komt in aanmerking? Welke eigenschappen heeft dit? Wie kan het leveren? Hoe maken we met dit materiaal een optimaal ontwerp?

In deze cursus zullen we vooral op de eerste twee vragen ingaan. We zullen ook enkele leveranciers noemen, maar deze lijst zal niet volledig zijn en is aan snelle verandering onderhevig. Ook aan de specifieke eisen die het ontwerpen in keramiek stelt, zal enige aandacht worden besteed. Overigens is het belangrijk op te merken dat het ontwerp in veel gevallen niet los gezien kan worden van de vormgeving en de verdere produktiestappen. Niet alleen zal de ontwerper daar enig inzicht in moeten hebben, hij zal ook in een vroeg stadium met de producent moeten overleggen.

De hieronder geschetste driehoeksrelatie is van grote betekenis.



Ze illustreert hoe de eigenschappen van het uiteindelijke produkt bepaald worden door de intrinsieke eigenschappen zowel als door de procesvoering. Een belangrijke kengrootheid is hierbij de microstructuur. Hieronder verstaan we een verzameling van parameters zoals korrelgrootte en korrel-grootteverdeling, porositeit en poriegrootte, aard en morfologie van tweede fasen. Enkele voorbeelden van verschillende microstructuren zien we op pags. 21-23 in het boek van W.E.C. Creyke, T.E.J. Sainsbury en R. Morrell (in de verdere tekst aangeduid met Creyke). Deze grootheden beïnvloeden ieder op hun eigen wijze, de materiaaleigenschappen. Omdat de microstructuur zelf weer sterk bepaald wordt door de procesvoering zullen we in het eerste deel van de cursus enige aandacht besteden aan achtereenvolgende stappen bij de vervaardiging van keramische materialen t.w. poederbereiding, vormgeving en sinteren.

We zullen vervolgens aandacht besteden aan de mechanische eigenschappen van keramische d.w.z. niet-ductiele materialen. Met name komen aan de orde het breukgedrag, sterkte, langzame scheurgroei en statistische behandeling van de sterkte.

2. POEDERS

De keramische technologie omvat altijd de volgende processtappen:

- a. poederbereiding
- b. vormgeving
- c. sinteren
- d. nabewerken

In de klassieke keramiek is klei de belangrijkste grondstof, in combinatie met andere natuurlijke mineralen zoals kwarts en veldspaat. De nieuwe materialen, waaraan steeds hogere eisen worden gesteld met betrekking tot optische, elektronische of mechanische eigenschappen, eisen een zo grote zuiverheid en homogeniteit dat synthetische grondstoffen nodig zijn.

Tabel 2.1 Poederbereidingstechnieken.

Natchemische methoden

- . Neerslaan uit oplossing
- . Sproeidrogen
- . Vriesdrogen
- . Sol-gel methoden
- . Hydrolyse van metaal-organische verbindingen

Gasfase methoden

- . Gasfasereactie
- . Pyrolyse
- . Laser en plasma depositie
- .

Vastestofreacties

- . Ontleding van vaste stoffen
- . Reacties van vaste stoffen (evt. ook met gasfase)

Tabel 2.1 geeft een beknopt overzicht van gangbare methoden voor poederbereiding. Vastestofreacties zijn zeer veel toegepast voor de bereiding van oxidische materialen. Het is moeilijk om via deze weg homogene, fijnkorrelige, zuivere poeders te maken. Om deze redenen wordt thans veel aandacht besteed aan de natchemische methoden. Voor de bereiding van nitrides en carbides worden vooral gasfase methoden gebruikt.

Bij het werken met een stapeling van kleine deeltjes hebben we te maken met capillaire krachten. Deze krachten worden bepaald door de oppervlakte of grensvlak energie en de krommingsstraal van de deeltjes. Dit betekent dat de deeltjesgrootte, poriegrootte en zuiverheid van de poeders van groot belang zijn zowel bij vormgeving, drogen en sinteren.

2.1 Zuiverheid

Onzuiverheden vertonen een sterke neiging om zich te concentreren aan het oppervlak van een poeder. Daarmee worden o.a. de sintereigenschappen sterk beïnvloed. Voor de constructeur is van belang dat ook de eigenschappen van het eindprodukt hierdoor veranderen. Met name hoge-temperatuur-eigenschappen als kruip, sterkte, oxidatie en corrosieweerstand worden sterk beïnvloed. Bijvoorbeeld, Ca verlaagt de kruipweerstand van Si_3N_4 dat verdicht is met MgO als sinterhulpmiddel, door vorming van een glas-fase op de korrelgrenzen. Deze glasfase veroorzaakt bij hoge temperatuur kruip door visceuze vloeï. Bij gebruik van Y_2O_3 als sinterhulpmiddel heeft Ca weinig effect omdat het Ca nu in de kristallijne fase oplost. Een verontreiniging zoals Fe levert Fe-silicide deeltjes op die als 2^e fase tussen de Si_3N_4 korrels uitgescheiden worden (inclusies). Inclusies hebben weinig invloed op kruip of oxidatiegevoeligheid, maar werken wel als fouten waar zich mechanische spanningen kunnen concentreren. Hierdoor neemt de sterkte van het materiaal af. De grootte van dit effect is afhankelijk van de grootte van de inclusie t.o.v. de korrelgrootte en van de relatieve thermische uitzettingscoëfficiënt en de elastische eigenschappen van de matrix en inclusie.

2.2 Deeltjesgrootte

De sinterbaarheid van een poeder is sterk afhankelijk van de deeltjesgrootte. Men streeft i.h.a. naar deeltjesafmetingen $< 1 \mu\text{m}$. Het is vrijwel onmogelijk dergelijke afmetingen te verkrijgen via het malen van grovere poeders. De aandacht is daarom vooral gericht op bereiding van poeders via natchemische processen of uit de gasfase. Een van de belangrijkste problemen die zich voordoen bij het maken van fijne poeders uit de vloeistoffase is dat van de agglomeratie. Wanneer de vloeistof tussen de deeltjes verdwijnt, worden de deeltjes door de capillaire krachten naar elkaar toe getrokken en vormen zich agglomeraten. Fig. 2.1 geeft een voorbeeld van een MgO poeder met agglomeraten.

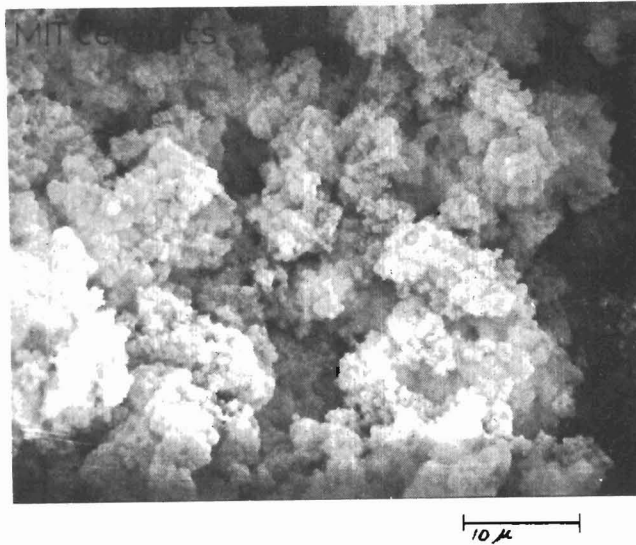


Fig. 2.1 Geagglomererde MgO deeltjes gemaakt uit magnesiumhydroxyde

Voor het sintergedrag en de mechanische eigenschappen zijn deze agglomeraten van groot belang. Hun aanwezigheid tijdens het verdichtingsproces leidt namelijk tot inhomogeniteiten die zich kunnen uiten in de vorm van kleine scheurtjes. De oorzaak is makkelijk in te zien. Wanneer we een poeder samenpersen levert een agglomeraat een inhomogeniteit in de dichtheid van het ongesinterde produkt (de zg. groene dichtheid). De sintersnelheid, d.w.z. de snelheid van de volumekrimp, is

$$v = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt}$$

Als de dichtheid van het agglomeraat ρ_a verschilt van die van de matrix ρ_m dan verschillen ook de sintersnelheden V_a en V_m en ontstaan er spanningen tussen agglomeraat en matrix die kunnen leiden tot scheurvorming. Fig. 2.2 geeft een voorbeeld van scheurtjes gevormd rond opzettelijk aangebrachte agglomeraten.

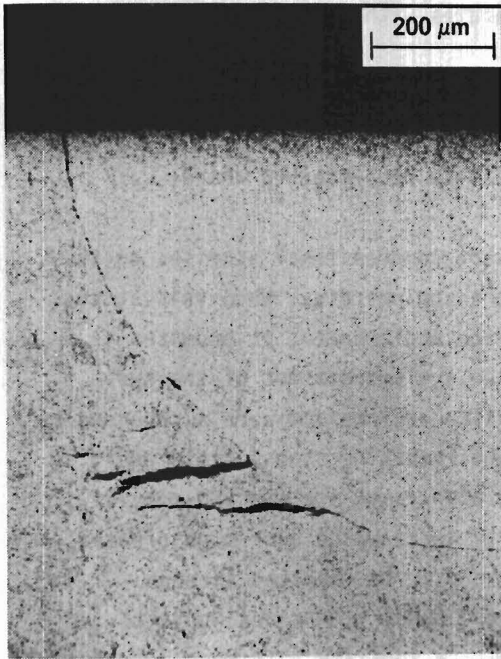


Fig. 2.2 Scheurvormig rond een agglomeraat

Fig. 12. Lateral crack which circumvents bottom of agglomerate (4).

Men kan de agglomeraten soms verwijderen uit het poeder door een maalbehandeling. Dit lukt echter alleen wanneer de deeltjes slechts zwak gebonden zijn. Tijdens de poederbereiding tracht men dit te bereiken door instellen van procesvariabelen zoals de pH of door uitwassen van de poeders met vloeistoffen met lagere oppervlaktetenspanning.

Bij een gegeven sintertijd en sintertemperatuur is de verkregen dichtheid evenredig met de groene dichtheid van het poedercompact. Met bolvormige deeltjes met gelijke diameter heeft een compact met de dichtste pakking nog altijd een porositeit van 26 %. Een dichtere pakking kan worden verkregen door kleinere deeltjes in de poriën van de grotere deeltjes te brengen. Van zeer groot belang is vooral de regelmatigheid van de pakking.

Er zijn vele voorbeelden voor oxidische poeders waaruit blijkt dat het mogelijk is een goede verdichting te krijgen bij ca. $0,5 T_{\text{smelt}}$. Een voorbeeld van een TiO_2 poeder dat reeds bij ca. 900°C tot een dicht, doorschijnend produkt sintert wordt getoond in fig. 2.3.

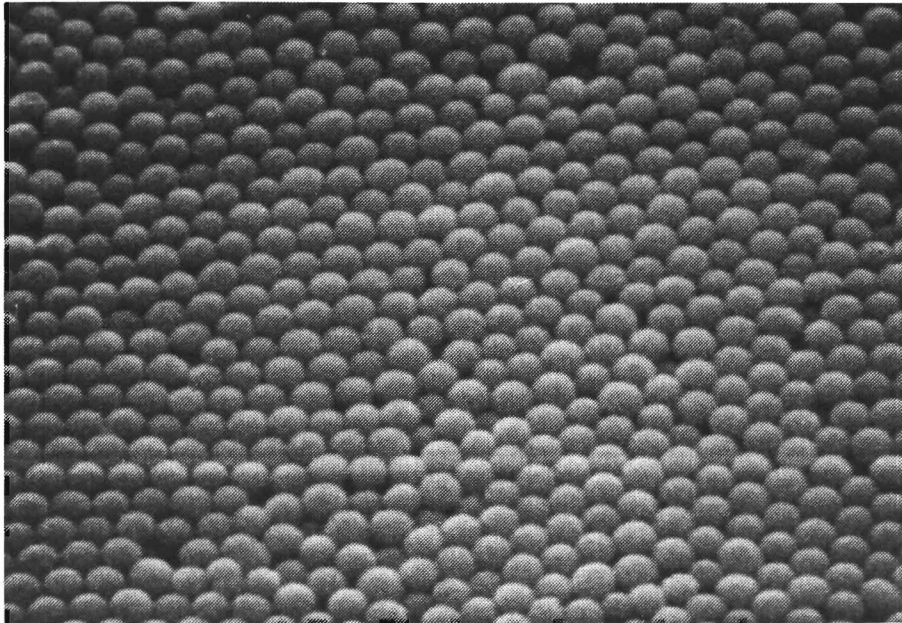


Fig. 2.3 TiO_2 poeder gemaakt via nat-chemische weg. Gemiddelde deeltjesgrootte $0,3 \mu\text{m}$

2.3 Poedervoorbehandeling

Afhankelijk van de vormgevingsmethode en/of sintermethode kan een voorbehandeling van de poeders nodig zijn. Zo eist men bijvoorbeeld voor het persen van een vormstuk goed lopende poeders d.w.z. poeders die de matrijs goed vullen en met minimale wrijving geperst kunnen worden.

Tabel 2.2 geeft een overzicht van voorbehandelingen die nodig kunnen zijn voorafgaand aan de vormgeving. We komen hierop terug in het volgende hoofdstuk.

Tabel 2.2 Behandeling voorafgaand aan vormgeving

<u>Persen</u>	<u>Slibgieten</u>	<u>Spuitgieten</u>
Binder toevoegen	Slib bereiden	Thermoplast toevoegen
Smeermiddel toevoegen	Binder toevoegen	Plasticizer toevoegen
Sinterhulpmiddel toevoegen	Deflocculant toevoegen	Bevochtigingsmiddel toevoegen
Vrij lopend poeder maken door sproeidrogen of granuleren	pH instellen	Smeermiddel toevoegen
	Viscositeit instellen	Sinterhulpmiddel toevoegen
	Concentratie vaste stof instellen	Ontluchten
	Ontluchten	Granuleren of pelletizeren

Tabel 3.1 Vormgevingstechnieken

<u>Techniek</u>	<u>Materialen</u>	<u>Vormen</u>
<u>Persen</u>		
uniaxiaal	oxiden en niet-oxiden	zeer uiteenlopend, maar profielbeperkingen in de persrichting
isostatisch	oxiden en niet-oxiden	eenvoudige vormen
heetpersen	speciale produkten van oxiden en niet-oxiden	vlakke platen of cylinders met afmetingen beperkt door de pers
heet isostatisch (hip)	hoogwaardige materialen (vooral als na-sintermethode)	alle afmetingen en vormen
<u>Gieten</u>		
slibgieten	klassieke keramiek, oxiden en niet-oxiden	onregelmatige vormen, dunwandige componenten, kleine series
<u>Plastische vorming</u>		
extrusie	klassieke keramiek, met plastic binders ook technische keramiek	lange dunne staafjes, buizen, plaatjes
spuitgieten	oxiden en niet-oxiden met plastic binders	complexe, onregelmatige vormen, gaten en krommingen
<u>Speciale technieken</u>		
groen bewerken	alle materialen na één van de bovengenoemde vormgevings-technieken	vormen via boren, frezen slijpen, draaien etc.
plasma-spuiten	oxiden	deklagen en dun-wandige vormen
chemical vapour deposition (cvd)	carbiden, nitriden	deklagen en dun-wandige vormen

3. VORMGEVING

Tabel 3.1 geeft een overzicht van belangrijke vormgevingsmethoden (zie ook Creyke paragraaf 5). We zullen de voornaamste methoden kort bespreken en daarbij aangeven welke mogelijkheden en beperkingen deze methoden hebben.

3.1 Uniaxiaal persen

Van de persmethoden wordt vooral uniaxiaal persen toegepast. Hierbij wordt poeder in een matrijs gebracht en wordt vervolgens druk in één richting uitgeoefend op een stempel. Ter voorbereiding wordt aan het poeder 0,5-5 % binder toegevoegd om te zorgen dat het poeder goed in de matrijs loopt. Daarnaast wordt enig smeermiddel (bijv. paraffine olie) toegevoegd. Het poeder wordt onder hoge druk samengeperst. Het smeermiddel zorgt dat de poederdeeltjes zich makkelijker herrangschikken tot een dichtste stapeling. Met automatische persen kan men hoge productiesnelheden en nauwe maattoleranties halen (fig. 5.5 Creyke).

Bijvoorbeeld met persen met beweegbare boven en onderstempel en 20 ton persdruk, kan men 100 cycles per minuut halen. Met roterende persen, waarbij een aantal matrijzen op een roterende schijf staat zijn productiesnelheden van 2000/min mogelijk. De maattolerantie is ± 1 %.

De belangrijkste problemen zijn: a) slijtage van de stempels en matrijzen waardoor de maat verloopt, b) scheurvorming in de produkten, o.a. door plakken aan de matrijs, luchtinsluitels e.a., c) niet-uniforme dichtheid. Dit laatste is het belangrijkste probleem (zie fig. 3.1) Een belangrijke oorzaak is de poeder-wand wrijving.

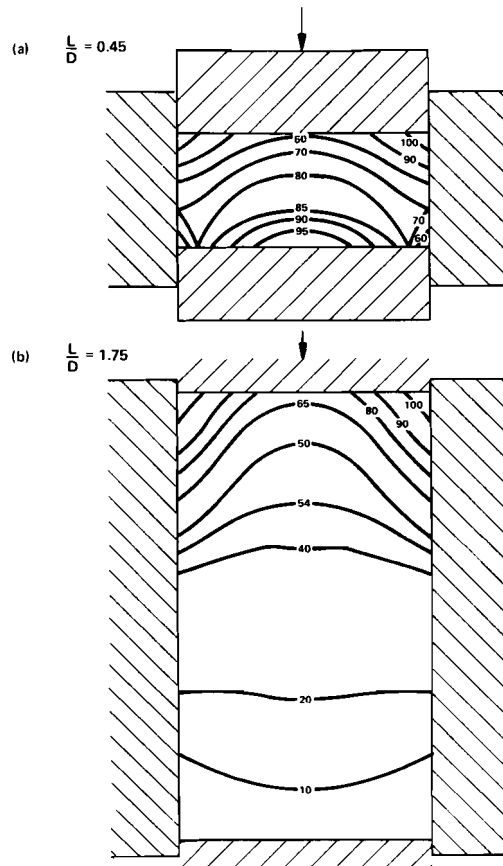


Fig. 3.1 Dichtheidsvariatie in een geperst poeder voor twee matrijzen met verschillende hoogte/diameter verhouding (uit: Ceramic Fabrication Processes, W.D. Kingery ed., MIT Press 1963)

Enkele voorbeelden van geperste producten zien we in fig. 3.2

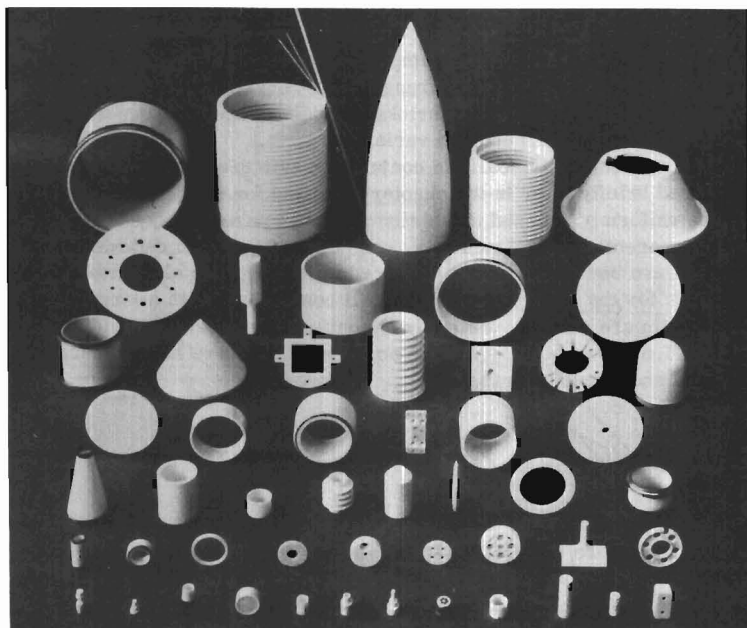


Fig. 3.2 Keramische vormstukken gemaakt door uniaxiaal en isostatisch persen, enkele met nabewerking (Uit: Modern Ceramic Engineering, D.W. Richerson, Marcel Dekker Ins, 1982)

3.2 Isostatisch persen

Via een vloeistof wordt alzijdige druk op het poeder uitgeoefend (fig. 5.6 Creyke). Het poeder wordt in een rubber vorm gebracht. Men werkt met drukken van ca. 200 MPa. Deze methode levert produkten met een betere dichtheidsverdeling en maakt het ook mogelijk vormstukken met grotere lengte: diameter verhouding te maken dan met uniaxiaal persen. Het is echter moeilijker om hoge produktiesnelheden te bereiken en ook is de maatnauwkeurigheid en oppervlaktekwaliteit kleiner.

3.3 Heet persen

Bij uniaxiaal zowel als isostatisch persen kan het persen ook bij hoge temperatuur worden uitgevoerd, waardoor vormgeving en sinteren in één processtap geschieden. Door de hoge kostprijs worden deze methoden industrieel nauwelijks toegepast. We komen er in paragraaf 4 kort op terug.

3.4 Gietmethodes

Van deze methodes wordt vooral slibgieten veel toegepast. Een suspensie van het keramisch poeder wordt in een gipsvorm gegoten (fig. 5.2 Creyke). Door de capillaire krachten van de poreuze gipsvorm wordt de vloeistof aan de suspensie onttrokken en zet zich een laag vaste stof af. Het succes van de methode hangt sterk af van de mogelijkheid stabiele suspensies te maken met hoge concentratie vaste stof. Men kan met deze methode complexe vormen maken, fig. 3.3 geeft een voorbeeld. De produktiesnelheid is echter laag.

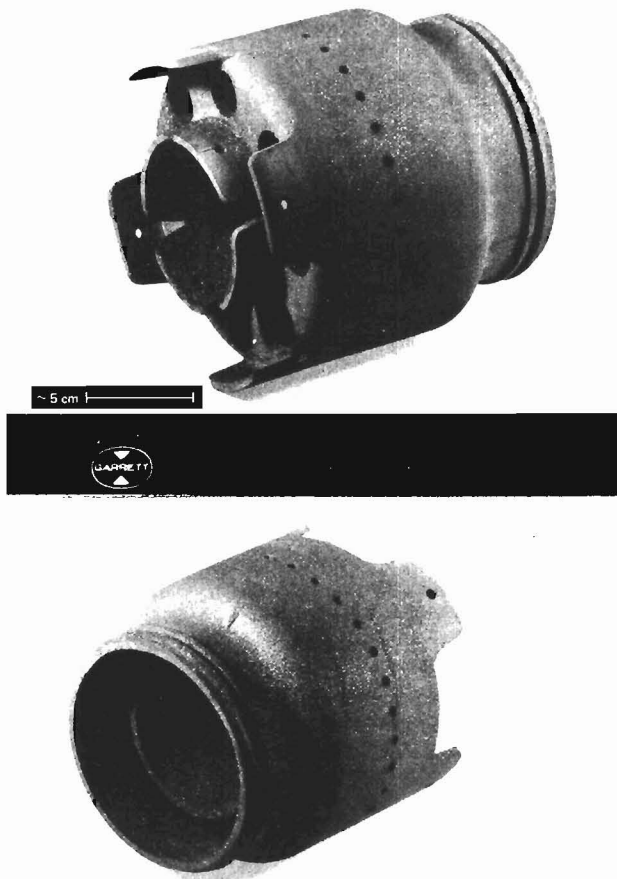


Fig. 3.3 Verbrandingskamer van SiC voor een gasturbine motor, gemaakt via slibgieten (Uit: Modern Ceramic Engineering, D.W. Richerson, Marcel Dekker Inc. 1982)

3.5 Plastische vormgeving

Extrusie en spuitgieten zijn de belangrijkste methoden. Het keramisch poeder wordt gemengd met een organische binder (25-50 vol % binder) die bij verhoogde temperatuur een plastisch vervormbaar mengsel levert.

Fig. 5.7 Creyke geeft een voorbeeld van een spuitgietmachine. De plastische massa wordt via een spuitmond bij temperaturen rond 150 °C in een verwarmde matrijs geperst. Men kan zowel met thermoplastische als thermohardende binder werken. Men kan hiermee zeer complexe vormen maken. De produktiesnelheid is hoog, de matrijzen zijn echter duur. Hierdoor leent de methode zich vooral voor grote series.

Het grootste probleem inherent aan alle plastische vormgevingstechnieken is het verwijderen van de organische binder. Meestal doet men dit door uitstoken. Door de grote hoeveelheid gas die hierbij ontstaat kunnen makkelijk scheuren in het produkt ontstaan. Tijdens het vormgeven zelf ligt het grootste gevaar in de insluiting van lucht, waardoor grote poriën in het vormstuk kunnen ontstaan.

Extrusie wordt veel gebruikt voor de produktie van staven, buisjes, blokken en andere langwerpige vormstukken met constante doorsnede Fig. 5.3 Creyke geeft een doorsnee van een extruder.

Het plastische mengsel van keramisch poeder met organische binder wordt door een spuitmond geperst en daarna vaak opgevangen op een drager; vervolgens wordt het op de vereiste lengte afgesneden. De doorsnede kan zeer complex zijn. Een goed voorbeeld is de honingraatstructuur voor warmte-wisselaars en katalysatordragers (fig. 3.4)

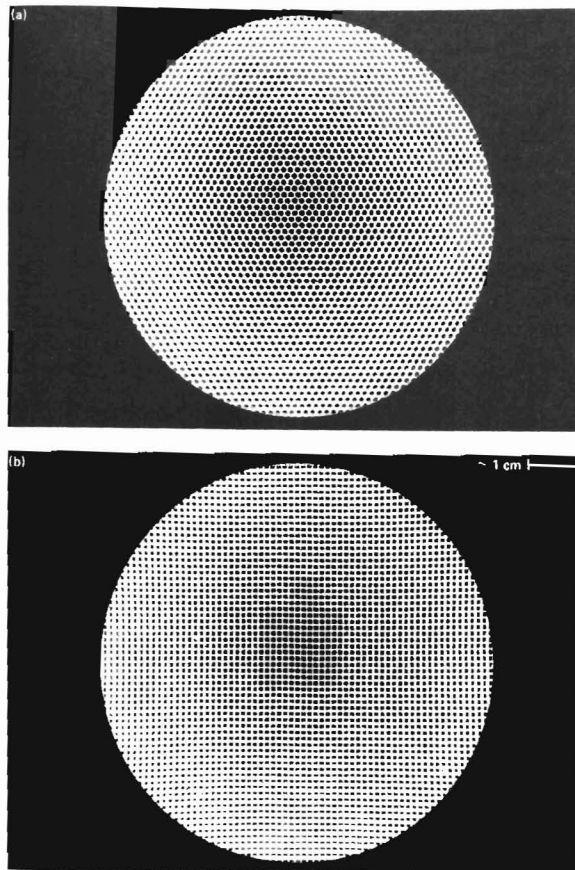


Fig. 3.4 Geextrudeerde honingraatstructuren voor warmtewisselaars (Uit: Modern Ceramic Engineering, D.W. Richerson, Marcel Dekker Inc. 1982)

3.6 Speciale technieken

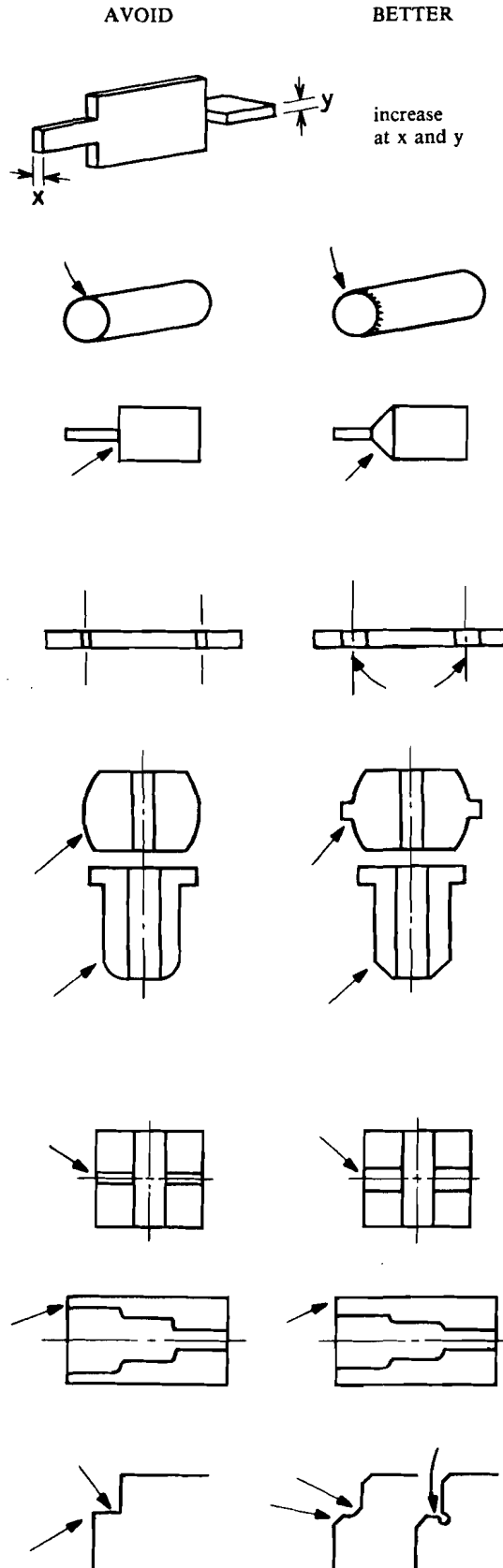
Technieken als chemical vapour deposition (cvd) en plasmaspuiten zijn primair van belang als coating technieken d.w.z. voor het aanbrengen van een deklaag op een dragermateriaal. Bij cvd laat men gassen bij hoge temperatuur reageren aan een substraat oppervlak. Een voorbeeld is de produktie van SiC uit Si en C houdende verbindingen. Andere bekende deklagen die hiermee worden gemaakt zijn TiN, Si_3N_4 , BN, grafiet. De methode is ook geschikt voor de produktie van poeders. Bij het plasmaspuiten wordt een poeder in een plasma verhit tot boven het smeltpunt en koelen de druppeltjes vervolgens zeer snel af wanneer ze het substraat raken. Verschillende stabiele oxiden zoals Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO, SiO_2 worden hiermee gemaakt. In tegenstelling tot cvd waarmee zeer dichte lagen ontstaan, levert plasmaspuiten poreuze lagen.

Als laatste noemen we het bewerken in groene toestand. Na een eerste vormgevingsstap kan men via normale mechanische bewerking speciale vormen verkrijgen. Omdat het produkt nog niet gesinterd is, is de bewerking in deze toestand veel minder kostbaar. Wel is het groene produkt zeer fragiel.

3.7 Aandachtspunten bij het ontwerpen

De groene dichtheid is meestal niet meer dan 60 % van de einddichtheid d.w.z. tijdens het sinteren treedt 10 - 20 % lineaire krimp op. De krimp wordt zowel door het sinterproces als door de vormgevingstechniek bepaald. De maatnauwkeurigheid van het gesinterde produkt is i.h.a. niet meer dan 2 %. Bij de vormgeving moeten we hiermee rekening houden. Fig. 3.5 en 3.6 tonen enkele aandachtspunten voor de ontwerpen.

Fig. 3.5
Design factors affecting
manufacturing reliability.



GENERAL:

Thin fragile ends:
High loss rate
in handling

Sharp corners:
Avoid unless ends are ground;
or chamfer ends by rumbling.

Sudden changes in section:

DIE-PRESSING:

Small holes:
Die pins may break and cause
damage; holes at least 1 mm
preferred

Feather edges on press tools:
Could break and damage the
die. Leave thick edges or use
steeper tapers.

MACHINING GREEN:

Small holes:
May crack ceramic due to
bursting.

Thin edges:
Prone to damage and distor-
tion.

Square corners:
Prone to damage and cracking.

Fig. 3.6

Designs which induce distortion resulting from uneven green density.

AVOID

BETTER

DIE-PRESSING:

Holes too near edges:
Thin wall may crack or distort.

Large changes in section:
May crack at change of section and thin part distort.

Long narrow shapes:
May distort or crack.

Square corners:
May distort or crack.

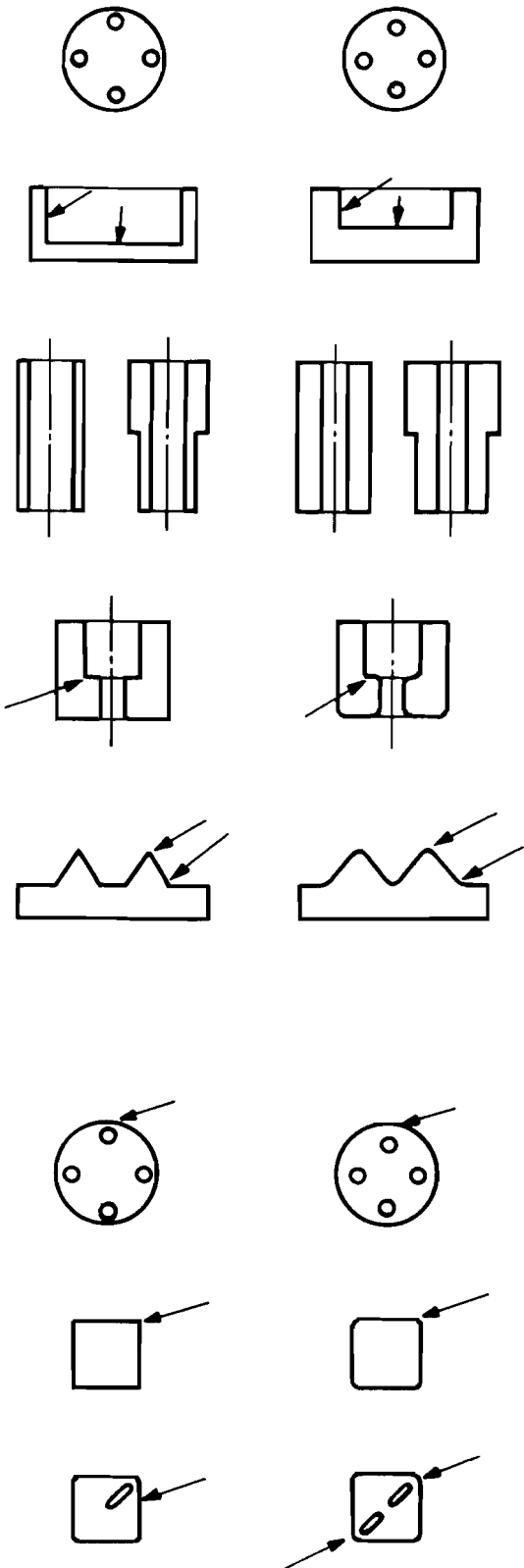
Sharp points:
May be weak at the points due to low level of compaction

EXTRUSION:

Holes too near edges:
Thin wall may crack or distort.

Square edges:
Difficult for material to flow in sharp corners.

Unsymmetrical shapes:
Uneven flow in extrusion will cause distortion.



Tolerance

. tooling

relatively unimportant

. setting machinery

pressing : max variation 2% \rightarrow 0.7% linear

extrusion : position 0.02 - 0.2 mm
eccentricity

. secondary operations

● green machining : 0.1 mm

. tool wear

material choice : steel, WC-Co
design

. shrinkage

green density 2% \rightarrow 0.7% linear

fired density 0.5% \rightarrow 0.2% linear

. distortion

● top-bottom (green tile)
long thin sections

. post-firing

costly but accurate

size tolerance 20 - 2 μ m

flatness 1 μ m

Overall : 2% or 0.2 mm

whichever is the greater

4. SINTEREN

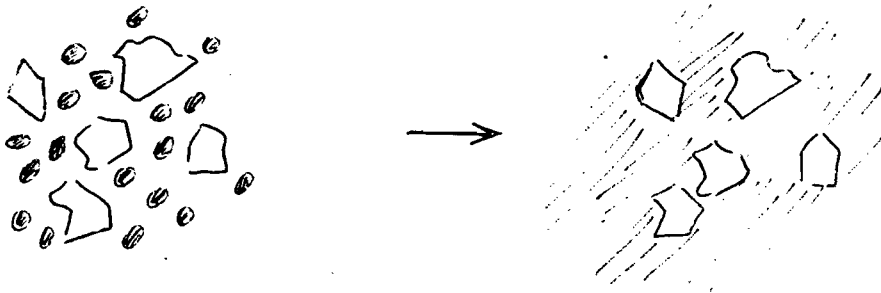
4.1 Inleiding

Doel van het sinteren is een keramisch poeder via een warmtebehandeling om te zetten in een dicht polykristallijn lichaam.

We onderscheiden drie verdichtingsprocessen:

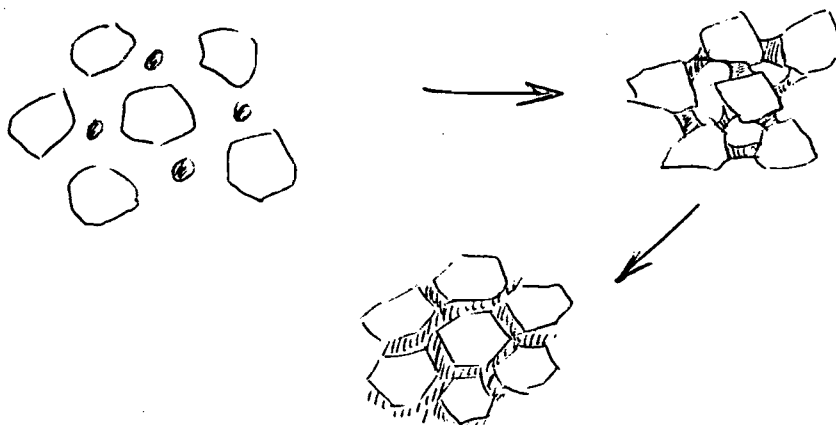
i. Vitrificatie

Samenstelling en temperatuur worden zo gekozen dat voldoende vloeistof ontstaat om de gasfase tussen de poederdeeltjes te elimineren.



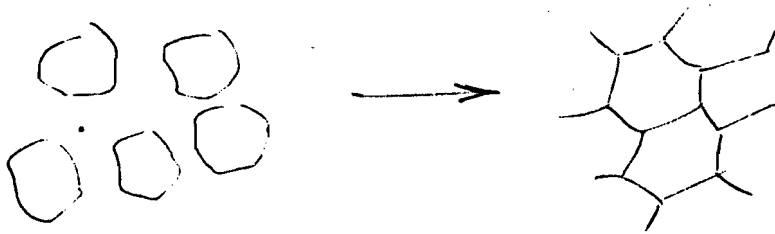
ii. Vloeistoffase sinteren

Samenstelling en procestemperatuur worden zo gekozen dat er enige vloeistof ontstaat, maar niet voldoende om de porositeit te elimineren; er zijn daarom vormveranderingen van de korrels nodig om een volledige verdichting te verkrijgen.



iii. Vastefase sinteren

Gedurende het gehele proces is uitsluitend vaste stof aanwezig, verdichting kan alleen optreden door vormverandering van de korrels.



De beschikbare variabelen gedurende het sinterproces zijn:

- a) de procestemperatuur
- b) de procestijd (ook: tijd-temperatuur profiel)
- c) de deeltjesgrootte van het poeder
- d) de samenstelling, inclusief het gebruik van toevoegingen en de gas-atmosfeer
- e) de uitwendige druk (bij heet-uniaxiaal of heet-isostatisch persen)

We zullen nagaan hoe veranderingen in bovengenoemde parameters het sinterproces beïnvloeden.

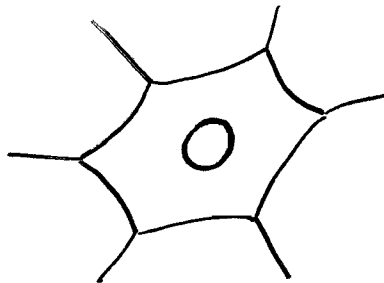
4.2 Drijvende kracht

Macroscopisch gezien is de drijvende kracht voor het verdichtingsproces de energieafname die samenhangt met een vermindering van het gas/vast oppervlak van het poeder. De totale energie is

$$E = \gamma_s A_s + \gamma_b A_b \quad (4.1)$$

waarin γ_s en γ_b de oppervlakte energie per m^2 voor het gas/vast oppervlak, resp. het vast/vast oppervlak, A_s en A_b het gas/vast oppervlak, resp. het korrelgrensoppervlak, Door massatransport wordt E geminimaliseerd.

Op atomaire schaal gezien, is de drijvende kracht voor massatransport het verschil in vrije energie over een gekromd oppervlak.



Beschouw een bolvormige porie met straal $1 \mu m$ in een korrel. Als de poriestraal afneemt, neemt de oppervlakte energie van de poriewand af; om de evenwichtswaarde van $1 \mu m$ te behouden moet zich een gasdruk in de porie opbouwen. Bij evenwicht geldt dat de energietoename t.g.v. samendrukking van het gas ($P\Delta V$) gelijk is aan de energieafname t.g.v. de oppervlakte vermindering ($\gamma\Delta A$):

$$\begin{aligned} P\Delta V &= \gamma\Delta A \\ P \cdot 4\pi r^2 dr &= \gamma 8\pi r dr \\ P &= 2\gamma/r \end{aligned} \quad (4.2)$$

(NB voor een bol is $V = 4/3 \pi r^3$, $dV/dr = 4\pi r^2$,
 $A = 4\pi r^2$, $dA/dr = 8\pi r$)

Meer algemeen geldt voor het drukverschil over een gekromd oppervlak

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.3)$$

waarin r_1 en r_2 de hoofdkrommingsstralen zijn. Deze formule leidt er direct toe dat ieder grensvlak zich zal verplaatsen in de richting van zijn krommingsmiddelpunt!

Een andere consequentie is dat zowel de oplosbaarheid als de dampspanning afhankelijk zijn van de krommingsstraal:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.4)$$

waarin p resp p_0 de dampspanning boven een gekromd resp. vlak oppervlak, V het molair volume, M de molaire massa, ρ de dichtheid, R de gasconstante en T de temperatuur.

Vergelijking (4.4) is ook te schrijven in de vorm

$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.5)$$

Het is dus het verschil in vrije energie over een gekromd grensvlak dat verantwoordelijk is voor zowel verdichting als korrelgroei.

4.3 Kwalitatieve discussie van transportmechanismen

We beschouwen eerst het vastefase sinteren. Fig. 4.1 geeft een overzicht van de mogelijke transportmechanismen in de eerste fase van het sinterproces. In de figuur vertegenwoordigt ieder cijfer een mechanisme:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1 oppervlakte diffusie | van: oppervlak naar: nek |
| 2. volume diffusie | van: oppervlak naar: nek |
| 3. gastransport
(verdamping en condensatie) | van: oppervlak naar: nek |
| 4. korrelgrensdiffusie | van: korrelgrens naar: nek |
| 5. volumediffusie | van: korrelgrens naar: nek |
| 6. plastische vloeï | van: dislokatie naar: nek |

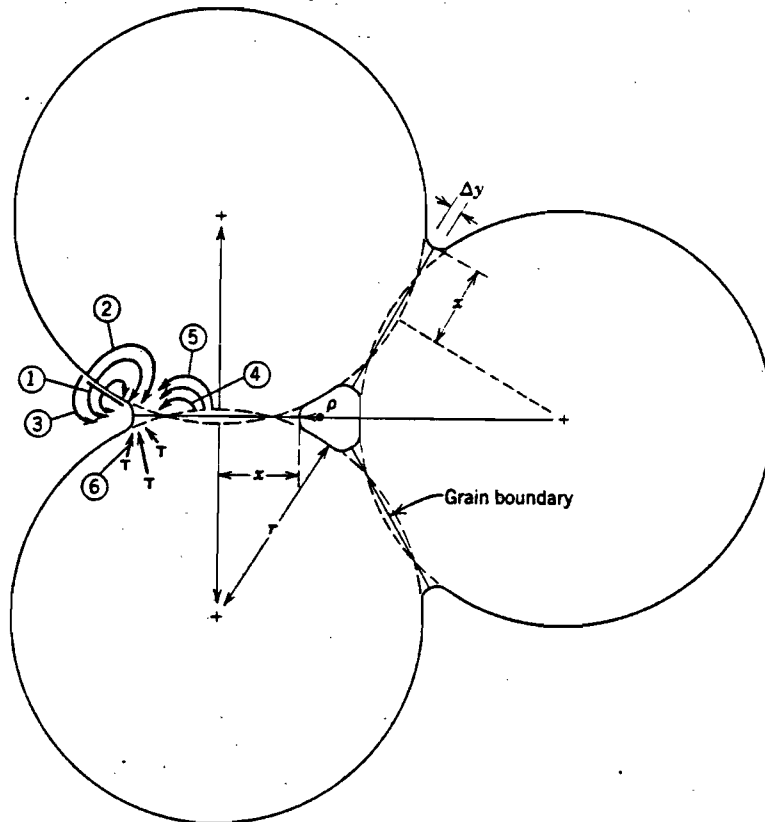


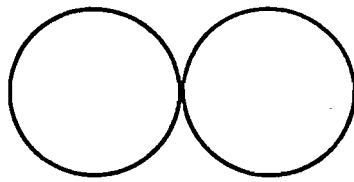
Fig. 4.1 Alternatieve diffusiewegen tijdens het sinteren

Alle mechanismen leiden tot verlaging van oppervlakte energie. Voor verdichting is het echter noodzakelijk dat de middelpunten van de bollen elkaar naderen – dit is alleen het geval bij mechanismen 4 en 5! (vergelijk fig. 4.2 en 4.3).

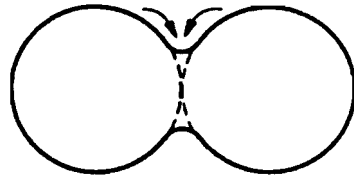
Bij de overige mechanismen treedt wel versterking en korrelgroei op, maar geen verdichting!

Om goede mechanische eigenschappen te krijgen wil men i.h.a. kleine korrels en lage porositeit. Men zal dus proberen de beweging van korrelgrenzen zo veel mogelijk te remmen. Beïnvloeding van de verschillende transportmechanismen is mogelijk door additieven te gebruiken die de vakatureconcentratie beïnvloeden, via de temperatuur of door toepassing van uitwendige druk.

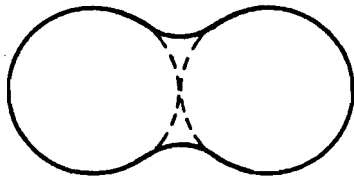
Bij de vervaardiging van oxidische materialen vinden we vele voorbeelden van het vastefase sinteren: Al_2O_3 met MgO toevoeging (fig. 4.4), ZrO_2 met CaO of Y_2O_3 toevoeging.



ADJACENT PARTICLES
IN CONTACT

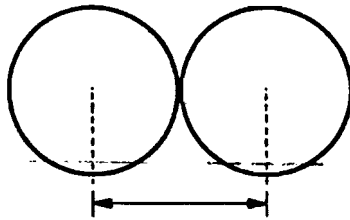


NECK FORMATION
BY VAPOR PHASE
MATERIAL TRANSPORT

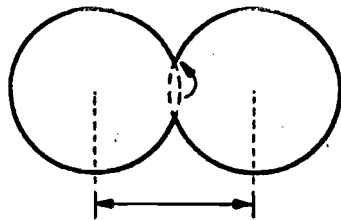


COMPLETION OF VAPOR
PHASE TRANSPORT; PARTICLES
BONDED, PORE SHAPE CHANGED,
NO SHRINKAGE

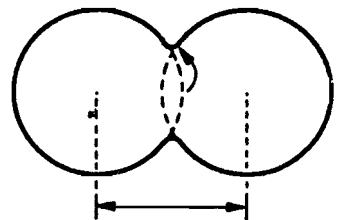
Fig. 4.2 Schematic of vapor-phase material transport.



ADJACENT PARTICLES
IN CONTACT



NECK FORMATION
BY DIFFUSION



DISTANCE BETWEEN PARTICLES
CENTERS DECREASED, PARTICLES
BONDED, PORE SIZE DECREASED

Fig. 4.3 Schematic of solid-state material transport.

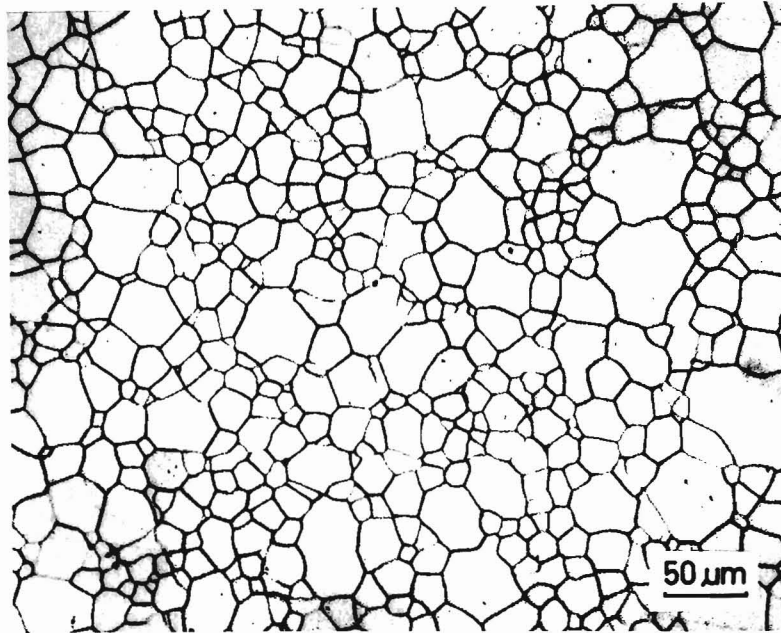


Fig. 4.4 Microstructuur van een dicht gesinterd Al_2O_3 met MgO als sinterhulpmiddel

In materialen met sterke covalente bindingen, zoals Si_3N_4 en SiC zijn de diffusiecoëfficiënten in de vaste stof zo laag dat verdichting praktisch niet mogelijk is. In die gevallen gebruikt men toevoegingen die bij de sintertemperatuur een vloeibare fase vormen. Deze vloeistof moet

a) de korrels bevochtigen

b) enige oplosbaarheid voor de vaste fase toestaan

Door de vloeistofvorming kunnen de deeltjes schuiven en vindt een her-rangschikking plaats. Daarnaast kan via de vloeistoffase een veel snellere diffusie plaats vinden dan via de vaste fase. Als deeltjes met verschillende diameter aanwezig zijn dan lossen de kleine deeltjes op en groeien de grote deeltjes (fig. 4.5).

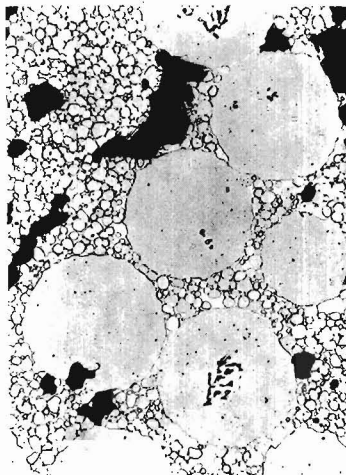


Fig. 6a 3 min

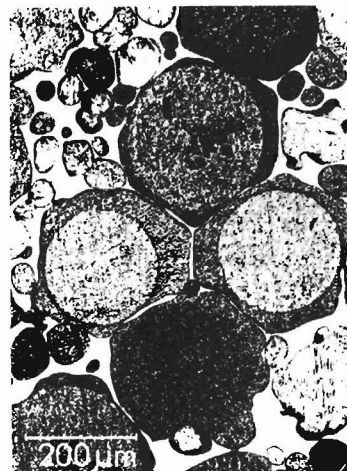


Fig. 6b 120 min

Fig. 6a and b - Grain growth and shape accommodation during liquid phase sintering of W-Ni at 1670°C (10)

Bekende voorbeelden zijn Si_3N_4 met MgO toevoeging, W met Ni of Co toevoeging (hardmetaal).

Aan verdichting via vitrificatie zullen we weinig aandacht besteden omdat deze methode hoofdzakelijk gebruikt wordt voor het sinteren van klassieke keramische produkten zoals porcelein. Bij dit verdichtingsproces wordt zoveel van een zeer visceuse vloeibare fase (de zgn. flux) gevormd dat de porieruimte geheel wordt gevuld.

4.4 Speciale sintertechnieken

Voor het verdichten van niet-oxidische materialen gebruikt men naast het vloeibare fase sinteren ook enkele speciale technieken. We geven hier een kort overzicht. Bij het bespreken van de materiaaleigenschappen komen we nader terug op de relatie tussen sinterproces en de resulterende eigenschappen.

4.4.1 Reactiesinteren

Het gewenste keramisch produkt wordt gemaakt door een in-situ reactie. Bijvoorbeeld Si_3N_4 wordt gemaakt door een Si vormstuk te laten reageren met stikstof. Het gevormde materiaal staat bekend onder de afkorting RBSN (reaction bonded silicon nitride) (fig. 2.5 Creyke)

In het geval van SiC laat men een vormstuk bestaande uit een mengsel van SiC en C reageren met vloeibaar of gasvormig Si. Dit Si reageert met de koolstof tot SiC.

4.4.2 2^e Fase binding

Als een soort analogon van het vitrificatieproces bij silicaten gebruikt men soms het binden met een tweede fase. Bijvoorbeeld SiC wordt wel gebonden door de porieruimte te vullen met een aluminiumsilicaat (klei-gebonden SiC) (fig. 4.6). Zie ook Fig. 2.4 Creyke

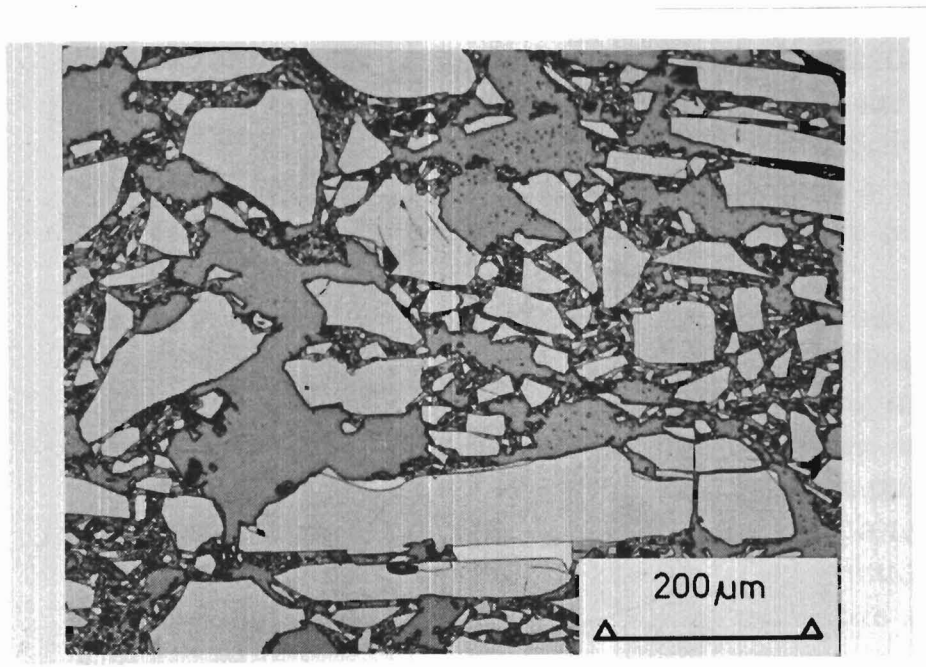


Fig. 4.6 Microstructuur van een kleigebonden SiC (Uit: An introduction for the engineer and designer, R. Morrell, Her Majesty's Stationery office, 1985).

Ook maakt men wel SiC + Si vormstukken die vervolgens in stikstof worden gestookt zodat de SiC deeltjes door Si_3N_4 gebonden worden. Analoog kent men sialon gebonden SiC.

4.4.3 Uniaxiaal heetpersen

Een uitwendige druk levert een extra drijvende kracht voor het sinteren. We kunnen de drijvende kracht nu benaderd schrijven als

$$\Delta P = \frac{\alpha \gamma}{r} + H p_{\text{ext}}$$

waarin H de aangelegde druk p_{ext} vertaalt naar de spanning op de grensvlakken. Een typische druk is hierbij 10 - 50 MPa. Fig. 5.8 Creyke geeft een schematische voorstelling van een heetpersapparaat.

Als matrijs en stempelmateriaal wordt meestal grafiet gebruikt. Dit is toepasbaar tot zeer hoge temperaturen mits gebruikt in een niet-oxiderende omgeving. Ook worden wel Al_2O_3 of SiC matrijzen toegepast. In het algemeen levert de methode zeer dichte en fijnkorrelige materialen. Ze wordt zowel voor oxiden als niet-oxiden toegepast. Voorbeelden zijn heetgeperst Si_3N_4 (HPSN) en heetgeperst SiC (HPSC) (fig. 4.7).

4.4.4 Heet isostatisch persen (HIP)

De verdichting vindt plaats bij hoge temperatuur onder alzijdige gasdruk. Wanneer men begint met een poreus vormstuk dan moet dit eerst ingekapseld worden in een flexibel kapsel. Men gebruikt hiertoe o.a. Ta folie of glas. Typische drukken zijn 100 - 200 MPa, bij temperaturen tot ca. 2000 °C. Niet alleen is het inkapselen zelf veel werk, ook het verwijderen van het kapsel is arbeidsintensief. Veel interessanter is deze methode dan ook wanneer ze alleen voor naverdichting gebruikt wordt. Wanneer we beginnen met een voorgesinterd produkt met gesloten poriën dan kan de uitwendige druk direct worden uitgeoefend zonder inkapselen.

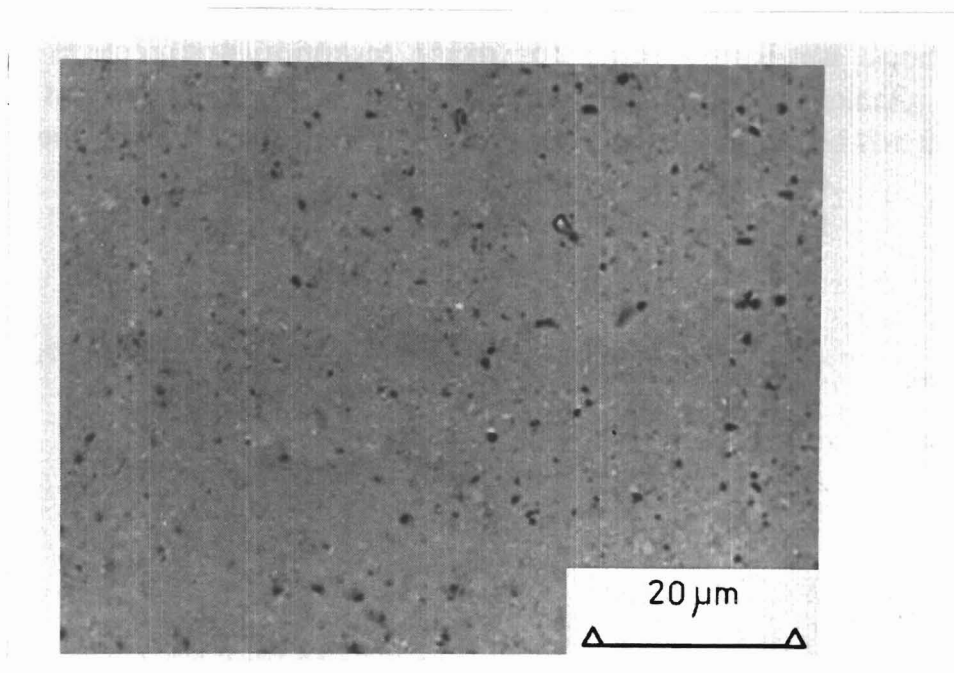


Fig. 4.7 Microstructuur van heetgeperst Si_3N_4 (HPSN)

Definities

Dichtheid, porositeit

Bulk dichtheid $\rho = \text{massa/bulk volume d.w.z. totaal volume inclusief poriën}$

Ware dichtheid = massa/volume vaste stof exclusief open porositeit. Dit is equivalent aan theoretische dichtheid van porievrij materiaal, of aan de bulkdichtheid van een materiaal zonder open porositeit

Theoretische dichtheid = dichtheid van porievrij materiaal, d.w.z. gemiddelde dichtheid van alle vaste fasen

Totale porositeit = volume van alle poriën/bulk volume

Open porositeit = volume van buiten af toegankelijke poriën/bulk volume

Gesloten porositeit = volume van gesloten poriën/bulk volume

Thermische eigenschappen

Soortelijke warmte = $(dQ/dT)_p = c_p$, waarin $Q = \text{warmte inhoud per massa eenheid}$; eenheid $\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$

Totale warmte inhoud over een temperatuur gebied T_1 tot T_2 voor een massa m : $Q = \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT$

De gemiddelde soortgelijke T_1 warmte over het gebied T_1 tot T_2 is

$$\bar{c}_p(T_1 + T_2) = Q/m(T_2 - T_1)$$

Lineaire uitzettingscoëfficiënt $\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$; eenheid K^{-1}

Warmtegeleidingscoëfficiënt $\lambda = -\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \frac{dl}{dT}$; $A = \text{oppervlakte}$

d.w.z. de warmteflux per eenheid van temperatuur gradient; eenheid $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Thermische diffusiecoëfficiënt $D = \lambda/\rho c_p$; eenheid m^2s^{-1}

Mechanische eigenschappen

Young's modulus $E = \sigma/\epsilon$, met σ de spanning en ϵ de vervorming in dezelfde richting

Torsiemodulus $G = \tau/\Phi$, met τ de schuifspanning en Φ de rotatie in radialen

Bulk modulus $K = pV/\Delta V$, met p de hydrostatische druk en ΔV de daardoor veroorzaakte volumeverandering per eenheidsvolume

Poissonverhouding ν , de verhouding tussen de vervorming ϵ in één richting en de vervorming $-\nu\epsilon$ in de orthogonale richting

Er geldt $E = 3K(1-2\nu) = 2G(1+\nu)$

De temperatuurcoëfficiënt van de modulus is η ,

bijv. $E_T = E_{25} \{ 1 + \eta_E (T-25) \}$

Hardheid

Vickers hardheid $HV = 1,8544 P/d^2$

met P de balasting in kg, d het gemiddelde van de lengte van de diagonalen in mm. Dus HV 2,5 is Vickers hardheid onder 2,5 kg belasting

Knoop hardheid $HK = 14.229 P/d^2$

met d de lengte van de lange diagonaal

Rockwell hardheid $HRN = 100-d$

met d de diepte van de indruk in μm

Temperatuurschokbestendigheid

Als ΔT_m de instantane temperatuurverandering is waarbij de thermisch geïnduceerde spanning gelijk wordt aan de oppervlakte breeksterkte σ_s dan geldt $\Delta T_m = R = \frac{\sigma_s (1-\nu)}{\alpha E}$

Bij geringere afkoelsnelheid gebruikt men

$$R' = \lambda R$$

dan geldt $\Delta T_m = \frac{R'}{h}$ - vormfactor,
h = warmte overdrachtscoëfficiënt

Wanneer men een constante opwarm- (of afkoel-) snelheid Φ gebruikt, geldt dat $\Phi_{\max} = R''$ - vormfactor
met $R'' = R \cdot D$

Temperatuurschok hoeft niet altijd tot volledige breuk te leiden, eerst kunnen locale scheurtjes worden gevormd. Men definieert

$$R''' = \frac{E \cdot \delta_f}{\sigma_s^2 (1-\nu)}$$

met γ_f de breukenergie

Table 1 Density and porosity for common engineering ceramics

Material (IEC class)	Density, Mgm ⁻³		Porosity, %	
	Practical, range	Theoretical	Closed, range	Open, range
<u>Porous electrical refractories:</u>				
Aluminosilicate (C-510)	1.9-2.4	2.5-3.3	?	?
Cordierite-containing (C-511)	?	2.5-2.8	?	?
Cordierite-containing (C-512)	?	2.5-2.6	?	?
High-cordierite (C-520)	1.9-2.1	2.5-3.0	?	?
High-alumina (C-530)	2.1-2.8	2.8-3.6	?	?
<u>Chemical wares</u>				
Chemical stoneware	2.0-2.4	--	?	~ 1
Chemical porcelain	2.2-2.8	--	?	0

Oxides:

Alumina 99 % (C-799)	3.65-3.93	3.97	1-8	0
Alumina 95 % (C-795)	3.55-3.76	3.86	2-8	0
Alumina 90 % (C-786)	3.45-3.60	3.73	2-8	0
Beryllia BeO (C-810)	2.8-2.9	3.008	2-8	0
Chromic oxide Cr ₂ O ₃	4.2-4.4	5.2	?	10-20
Magnesia MgO hot-pressed	>3.55	3.58	< 1	0
Magnesia MgO porous (C-820)	2.5-3.2	3.58	?	10-30
Spinel MgAl ₂ O ₄	2.8-3.2	3.59	0-10	0-20
Thoria ThO ₂	9.2-9.6	10.0	0-10	?
Tin oxide SnO	6.0-6.7	7.0	?	0-20
Titania TiO ₂ (C-310)	3.5-4.0	4.0-4.2	2-8	0
Urania UO ₂	?	10.96	?	?
Zircon ZrSiO ₄	3.5-4.5	4.68	?	0-20
Zirconia ZrO ₂ (CaO, MgO stab.) (C-830)	5.0-5.8	5.5-5.8 ²	2-8	0
Zirconia ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ stab.)	5.2-5.9	5.6-5.9 ²	2-8	0
Zirconia (tetragonal phase)	--	6.1	--	-
Zirconia (monoclinic phase)	--	5.56	--	--

Non-oxides:

Silicon nitride (reaction- bonded)	1.9-2.8	3.19	?	15-40
Silicon nitride (hot-pressed)	3.1-3.2	3.19-3.25	0-1	0
Silicon carbide (clay bonded)	2.5-3.0	2.8-3.1	2-8	0-20
Silicon carbide (nitride bonded)	2.2-2.7	3.21	?	15-30
Silicon carbide (sintered)	3.0-3.2	3.208	1-6	0
Silicon carbide (coarse, sintered)	2.2-2.7	3.208	0-1	20-40
Silicon carbide (hot-pressed)	3.0-3.2	3.21	0-5	0
Silicon carbide (reaction-bonded)	3.0-3.15	3.0-3.15	< 1	0

Table 1 (contd)

Material (IEC class)	Density, Mgm ⁻³		Porosity, %	
	Practical, range	Theoretical	Closed, range	Open, range
<u>Non-oxides (contd)</u>				
Boron carbide (hot-pressed)	2.3-2.5	2.52	0-10	0
Boron nitride (hot-pressed)	1.9-2.1	2.27	?	0
Boron nitride (pyrolytic)	~ 2.1	2.27	0-5	0
Boron nitride (cubic form)	--	3.48	--	--
Graphite	1.6-1.9	0-20 ³	0-30	
Vitreous carbon	2.0-2.2	--	10-20	0
Pyrolytic graphite	2.15-2.23	2.26	0-1	0-5
Silicon	--	2.33	--	--
Tungsten carbide (no metal)	--	15.8	--	--
Molybdenum disilicide	--	6.26	--	--
<u>Glasses:</u>				
Soda-lime (float or bottle)	--	2.49-2.50	0	0
Borosilicate (e.g. 'Pyrex')	--	2.24-2.30	0	0
Vitreous silica (all types)	--	2.20	0	0
'ULE' silica (Corning 7971)	--	2.21	0	0

Glass-ceramics:

'Pyroceram 9606' (Corning)	--	2.60	0	0
'Pyroceram 9608' (Corning)	--	2.50	0	0
'EE1087' (GEC Power Eng)	--	2.40	0	0
'Zerodur' (Schott)	--	2.52	0	0

Machinable ceramics:

Pyrophyllite unfired	2.8-2.9	--	?	?
fired	2.3-2.5 ⁴	--	? ⁴	? ⁴
'Macor' machinable glass-ceramic	2.52	--	0	0
Block talc unfired	2.6-2.8	--	--	--
fired	2.4-2.7 ⁴	3.1-3.2	? ⁴	? ⁴
Machinable alumina	2.0-2.7	3.7-3.9	?	30-50
Sintered fused silica	1.5-2.0	--	10-30	

Single-crystal materials:

Alpha-quartz	--	2.65	0	0
Sapphire	--	3.99	0	0

¹ Assuming no added alumina. With increasing alumina content, densities increase.

² Density depends on stabilizer type and content. With CaO and MgO, theoretical density decreases with increasing stabilizer content. With Y₂O₃, the fall is less marked.

³ Many graphites and carbons are impregnated to reduce open porosity.

⁴ Depends on firing conditions and degree of vitrification.

Table 2 Specific heat of single-phase materials

Formula, mineral name, transition temperature, °C, (latent heat, Jg ⁻¹)	Specific heat, Jg ⁻¹ , at temp., °C					
	25	100	500	1000	1500	
<u>Oxides:</u>						
Al ₂ O ₃	corundum	0.78	0.92	1.16	1.25	1.32
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	mullite	0.76	0.88	1.16	1.26	1.32
BeO	beryllia	1.02	1.28	1.84	2.23	2.58
CaO	calcia	0.77	0.83	0.93	0.98	--
MgO	periclase	0.94	1.01	1.17	1.28	1.37
MgAl ₂ O ₄	spinel	0.81	0.94	1.18	1.30	1.40
MgCr ₂ O ₄	chrome spinel	0.66	0.75	0.90	1.30	1.40
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	cordierite	0.73	0.88	1.13	1.25	--
SiO ₂	quartz 573 (20.2)	0.74	0.86	1.11	1.18	--
SiO ₂	crystalite 250 (14)	0.75	0.86	1.11	1.18	1.25
SiO ₂	amorphous silica	0.74	0.85	1.09	1.24	1.38
SnO ₂	tin oxide	0.35	0.41	0.52	0.57	--
ThO ₂	thoria	0.23	0.25	0.28	0.30	0.32
TiO ₂	rutile	0.69	0.78	0.91	0.94	0.96
UO ₂	urania	0.24	0.26	0.31	0.33	0.34
ZrO ₂	zirconia 1200 (48) (unstabilized)	0.45	0.51	0.59	0.64	0.60
ZrSiO ₄	zircon	0.54	0.62	0.76	0.82	0.87

Non-oxides:

AlN	aluminium nitride	0.80	0.86	1.17	1.57	--
BN	boron nitride	0.78	1.02	1.59	1.95	2.14
Si ₃ N ₄	silicon nitride	0.68*	0.80*	1.06*	1.30	1.55
C	carbon/graphite	0.70	0.90	1.60	1.90	2.10
B ₄ C	boron carbide	0.95	1.13	1.92	2.21	2.44
SiC	silicon carbide	0.67	0.84	1.12	1.26	1.36
WC	tungsten carbide	0.18	0.21	0.25	0.26	0.28
MoSi ₂	molybdenum disilicide	0.42	0.45	0.51	0.55	--
Si	silicon m.p. 1400 (427)	0.71	0.78	0.89	0.95	0.91
TiB ₂	titanium diboride	0.63	0.77	1.03	1.17	--
ZrB ₂	zirconium diboride	0.43	0.50	0.61	0.67	0.71

Glasses:

Soda-lime (flat, bottle)	0.83	0.91	1.21	1.35	--
Borosilicate (e.g. 'Pyrex')	0.77	0.88	1.13	--	--

Complex ceramics:

Quartz porcelain	0.76	0.87	1.16	1.26	--
'Pyroceram 9606' (Corning)(cordierite base)	0.78	0.89	1.12	1.30	--
'Pyroceram 9608' (Corning)(spodumene base)	0.80	0.92	1.18	--	--

Table 3 Heat contents from 25°C

Phase	Heat content, Jg^{-1} , from 25-T°C			
	T = 100	500	1000	1500
<u>Oxides:</u>				
alumina	64	494	1100	1740
mullite	62	482	1090	1740
beryllia	87	730	1750	2960
calcia	58	403	868	---
magnesia	73	516	1130	1790
spinel	66	502	1124	1800
chrome spinel	53	390	855	1340
cordierite	61	478	1075	---
quartz	60	506	1080*	---
crystalite	62	491*	1065*	---
vitreous silica	60	458	1040	1700
tin oxide	29	220	492	---
thoria	17	122	264	416
rutile	55	403	869	1346
urania	19	135	293	460
zirconia (unstabilized)	36	260	568	927*
zircon	44	326	722	1145

Non-oxides:

aluminium nitride	61	467	1150	--
boron nitride	68	608	1900	2460
silicon nitride	55	417	1030	--
carbon	66	618	1476	1445
boron carbide	86	763	1800	2960
silicon carbide	57	464	1060	1720
tungsten carbide	15	263	583	927
molybdenum disilicide	35	226	490	--
silicon	54	384	834	1720*
titanium diboride	53	464	975	--
zirconium diboride	35	263	583	927

Glasses:

soda-lime	63	490	1140	--
borosilicate	60	450	--	--

Complex ceramics:

Quartz porcelain	62	480	1090	--
'Pyroceram 9606'	61	478	1075	--
'Pyroceram 9608'	65	500	--	--

Table 4 Typical thermal expansion coefficients for common types of ceramic*

Material (IEC class)	Mean linear thermal expansion coefficient ($10^{-6} K^{-1}$) over temperature range from 25°C to:			
	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Oxides:</u>				
Alumina 99% (C-799)	5.9	7.4	8.0	9.0
Alumina 95% (C-795)	5.6-5.9	7.0-7.6	8.0-8.3	--
Alumina 90% (C-786)	5.0-6.0	6.8-7.4	8.0-8.3	--
Beryllia (C-810)	<u>5-7</u>	8.4-8.6	8.8-8.9	--
Cordierite	0	1.0-1.5	1.8-2.5	--
Magnesia (C-820)	<u>8-9</u>	10-12	<u>11-13</u>	14-15
Mullite	3.2	4.6	5.2	--
Spinel	5.6	7.6	8.4	10.2
Thoria	--	--	9.2	11.7
Titania (C-310)	<u>5-7</u>	7-8	8-9	--
Urania	--	8-9	10-11	11-12
Zircon	5	6	6	--
Zirconia (stab.)(C-830)	<u>8-9</u>	9-10	<u>11-13</u>	12-13
Zirconia (partially-stabilized ¹)	7-8	8-9	1-10	--

Non-oxides:

Silicon nitride ²	1.5	2.7	3.3	3.6
Sialons, sintered silicon nitrides	1.5-1.7	2.7-3.0	3.3-3.7	--
Silicon carbide ³	2.8	3.9	4.6	6.6
Boron carbide	3.3	4.5	5.8	--
// hot-pressing direction	0-2.5	0-3	2-6	3-7
⊥ hot-pressing direction	0--1	0-1	1-2	1-2
pyrolytic, // deposition	--	~25	~25	--
pyrolytic, ⊥ deposition	-2	-0.4	~1.4	~2
Carbon, vitreous	2.0-2.2	2.8-3.0	3.0-3.2	--
Carbon, graphite ⁴	1-3	2-4	3-5	--
Tungsten carbide ⁵	4.7	5.0	--	--

Glasses:

Soda-lime sheet	7.8	--	--	--
'Pyres' borosilicate	2.5-3.5	2.5-3.5	--	--
Vitreous silica ⁶	0.55	0.52	0.50	--
'ULE' silica (Corning 7971)	0.013-0.0	--	--	--

67

Table 4 (contd)

Materials (IEC class)	Mean linear thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1}) over temperature range from 25°C to			
	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Glass-ceramics:</u>				
'Pyroceram 9606' (Corning)	6.5	4.8	4.5	--
'Pyroceram 9608' (Corning) ⁷	0.7-2.0	1-3	1.5-4	--
'EE 1087' (GEC Ceramics Ltd.)	--	10-11.5	--	--
'Zerodur' (Schott)	0.03	--	--	--
<u>Machinable materials:</u>				
'Macor' machinable glass-ceramic (Corning 9658)			~8	~10
~13	--			
Pyrophyllite (unfired)	~8	~8	--	--
Pyrophyllite (fired 1250°C)	2-3	3-4	3-4	--
Pyrophyllite (fired 1350°C)	3-6	4-6	5-6	--
Talc (fired 1000°C)	~11	--	--	--
Sintered fused silica	0.6	0.6	0.6	--
<u>Single-crystal materials:</u>				
Sapphire // c-axis	6.9	8.33	9.03	--
⊥ c-axis	5.3	7.70	8.31	--
Quartz // c-axis	7.57	12.8}	transforms to β -quartz at 573°C .	
⊥ c-axis	13.79	22.2	Over range 600-100 C, $\alpha=0$	

* Figures underlined refer to the range given in IEC 672: 1980.

- 1 Partially-stabilized zirconia shows some variation depending on tetragonal phase content, grain size and temperature range of measurement.
 - 2 Reaction-bonded and hot-pressed formes show similar behaviour.
 - 3 Most froms of SiC product show similar behaviour except after oxidation.
 - 4 Graphite-containing products can be considerably anisotropic.
 - 5 Typical of low metal content hardmetal.
 - 6 All types show similar expansion behaviour.
 - 7 Depending on heat treatment.
-

Table 5 Thermal expansion coefficients of some less-common materials

Material	Mean linear thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1}) over temperature range ($^{\circ}\text{C}$)			
	25-100 $^{\circ}\text{C}$	25-500 $^{\circ}\text{C}$	25-1000 $^{\circ}\text{C}$	25-1500 $^{\circ}\text{C}$
<u>Oxides:</u>				
Aluminium titanate	(anisotropic, shows hysteresis)			
Chromium oxide	8.0	8.0	8.0	--
Lanthanum oxide	8.0	10.5	12.0	--
Lanthanum chromite	7.6	7.6	8.0	--
magnesium titanate	(anisotropic, shows hysteresis)			
Tin oxide	3.0	4.2	5.2	--
Yttria	7.2	7.6	8.4	8.7
<u>non-oxides:</u>				
Zirconium diboride	5.4	6.1	6.9	7.4
Titanium diboride	5.7	6.7	7.6	8.3
Hafnium diboride	6.0	6.5	7.0	7.4
Titanium carbide	6.5	7.0	7.6	8.2
Tantalum carbide	5.9	6.1	6.5	6.9
Aluminium nitride	3.6	4.5	5.3	--
Boron nitride, cubic	1.8	3.4	4.6	--
Molybdenum disilicide	6.9	7.9	8.5	8.8

Table 6 Thermal conductivity of dense polycrystalline single-phase compounds
in fine grain size

phase formula	Thermal conductivity, $Wm^{-1}K^{-1}$, at temperature				
	25°C	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Oxides:</u>					
Al_2O_3	38	35	11	7	6
$Al_6Si_2O_{13}$	--	6.1	4.5	4.0	--
BeO	~300	~220	~70	18	14
CaO	--	15	8.7	7.8	--
$LaCrO_3$	~6	~5	~4	~3.8	~3.6
MgO	~40	~35	16	7	6.5
$MgAl_2O_4$	16	15	9	6	--
SiO_2 (vitreous)	1.6	1.7	2.1	5.0 ¹	--
SnO_2	~35	~25	~10	6	--
ThO_2	14	--	6	2	2
TiO_2	--	9.2	4.5	3.3	--
UO_2	12	8	4.5	3.2	--
Y_2O_3	~18	~15	~5	~3	--
ZrO_2 (stabilized)	1.8	1.8	2.0	2.2	2.44
$ZrSiO_4$	8	5.8	4.8	4.2	--

Non oxides:

AlN (// hot-pressing direction	36	33	23	---	--
BN (see Table 2.4.6)					
Si ₃ N ₄ (hot-pressing) 1 % MgO)	30	28	21	14.5	13
B ₄ C	30	25	21	17	15
Si	150	110	45	26	--
SiC	110	90	65	45	40
MoSi ₂	60	54	33	--	--
TiC ²	~30	~32	~36	~40	~45
WC ²	~40	--	--	~45	~50

1 This increase at higher temperatures is due to increasing direct transmission of radiation

2 Depends on the metal/carbon ratio

Table 7 Thermal conductivity of commercial products

Material (IEC class)	Thermal conductivity, $Wm^{-1}K^{-1}$, at temperature				
	25°C	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Oxides:</u>					
Alumina >99.5%(C-799)	33	29	12	9	7
Alumina 95% (C-795)	23	13	9	6	5
Alumina 90%	17	12	7	5	4
Alumina 85% (C-780)	15	12	7	4	3.5
Beryllia >99.5% (C-810)	300	220	70	18	14
Magnesia, 30% porous					
(C-820)	10-14	5-8	--	--	--
full dense	40-60	36-48	13-16	6-8	6-8
Cordierite (see					
Refractory, C-520 above					
Spinel, dense	~15	~13	~8	~5	--
Thoria, sintered	8-10	6-8	3-5	2-3	--
Tin oxide, sintered	~30	22	10	6	--
Titania, sintered					
(C-310)	2.5-4	--	--	--	--
Urania, sintered	8-10	6-8	4-5	2-3	~2
Zircon, sintered	4-7	4-7	3-5	2.5-4.5	--
Zirconia, stabilized					
(C-830)	1.7-2.0	1.7-2.0	1.7-2.0	1.7-2.2	1.8-3.3
Zirconia,					
partially-stabilized	1.3	1.3	1.4	1.5	--

Non-oxides:

Boron nitride,

hot-pressed

(// direction) 20 17 14 13 --

(⊥ direction) 33 31 30 27 12

pyrolytic (in plane) 150-250 150-200 130-150 -- --

(perp. to plane) 1.5-2.6 1.4-2.5 1.1-1.8 -- --

Silicon nitride,

RBSN density 2.6 Mgm⁻³ 14 13 12 11

10

2.3 Mgm⁻³ 11 9.5 8.5 8.0 7.0

2.0 Mgm⁻³ 7 5 4.8 4.3 4.0

HPSN, 5% MgO 37-43 30 28 18 15

Sialons, SSN¹ -- 4.5-13 4.5-11 4.5-10 --

Boron carbide 27 21 15 14 13

Silicon carbide,

silicon-infiltrated 120-200 100-170 60-80 30-40 25-30

hot-pressed, 2% Al₂O₃ 90-110 70-90 55-65 35-45

30-40

clay-bonded 20-40 20-30 10-20 10-20 --

nitride-bonded ~35 ~25 ~16 ~15 --

sintered, dense 90-110 70-90 55-65 35-45 30-40

sintered, porous 35-50 30-40 18-25 15-20 10-15

Table 7 (contd)

Material (IEC class)	Thermal conductivity, $Wm^{-1}K^{-1}$, at temperature				
	25°C	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Non-oxides (contd)</u>					
Carbon and graphite,					
diamond	600-2000	--	--	--	--
carbons, graphites	5-90	4-80	3-50	2-40	1.5-25
vitreous carbon	4-8	---	--	--	--
pyrolytic graphite					
(in plane)	400-1500	350-1200	200-500	130-300	100-250
(perp. to plane)	2-8	2-6	1.5-3.0	1-2	--
Tungsten carbide, 6% Co	60-80	--	--	--	--
<u>Glasses:</u>					
Soda-lime, Float ²	1.2	1.5	2.1	4.8 ³	--
Borosilicate, 'Pyrex' ²	1.1	1.1	2.0	--	--
Vitreous silica ²	1.2	1.7	2.0	5.0	--
<u>Glass-ceramics:</u>					
'Pyroceram 9606'	3.6	3.6	3.3	3.1	--
'Pyroceram 9608'	2.2	2.3	2.4	--	--
'EE 1087'	--	~2	--	--	--
'Zerodur'	1.63	--	--	--	--

Machinable ceramics:

'Macor' machinable glass-ceramic	1.3 ⁴	1.3	1.4	--	--
Pyrophyllite fired 1250°C		0.77-1.1	0.8-1.2	1.1-1.7	1.2-1.8
--					
Sintered fused silica	--	0.8	1.0	1.2	--

Single-crystal materials:

Quartz, // c-axis	14.5	10.4	4.4	--	--
Quartz, ⊥ c-axis	8.5	6.2	3.1	--	--
Sapphire, // x-axis	40	25	11	7	--

Note: Ranges are given where it is known that considerable variations are shown by commercial products depending on phase content and porosity. By the same token, the single figures are representative of most products and will vary by only $\pm 10\%$ between products.

- 1 SSN = sintered silicon nitride. Incorporation of oxides into silicon nitride generally reduces thermal conductivity.
 - 2 Thermal conductivity of glasses depends on infra-red and optical transmittance, which are functions of temperature and thickness. The apparent thermal conductivity increases with increasing thickness, especially above 300°C.
 - 3 At 1000°C, soda-lime glass is essentially a viscous liquid.
 - 4 Figure depends on the mica type, flake size and volume fraction.
-

Table 8 Thermal diffusivity of commercial products

Material (IEC class)	Thermal diffusivity, $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, at temperature				
	25°C	100°C	500°C	1000°C	1500°C
<u>Oxides:</u>					
Alumina, >99.5% (C-799)	10.7	8.0	2.6	1.8	1.3
Alumina, 95% (C-795)	8.0	3.8	1.9	1.3	1.0
Alumina, 90% (C-786)	6.2	3.7	1.7	1.2	0.9
Alumina, 85% (C-780)	5.6	3.9	1.7	0.9	0.8
Beryllia, >99.5% (C-810)	105	60	13.5	2.9	1.9
Magnesia, 30% porous					
(C-820)	--	6	2.7	1.9	--
dense	~12	~10	~4	~1.5	--
Cordierite (see Refractory, C-520 above)					
Spinel, porous	~6	~4	~2	~1.2	--
Thoria, sintered	3.5-4.5	2.5-3.5	1.1-1.9	0.7-1.1	--
Tin oxide	~13	~8	~3	~1.5	--
Titania, sintered (C-310)	0.9-1.5	--	--	--	--
Urania, sintered	3-4	2-3	1.2-1.5	0.6-0.9	0.6
Zircon, sintered	1.6-3.0	1.4-2.5	0.9-1.5	0.7-1.2	--
Zirconia,					
stabilized (C-830)	0.7	0.7	0.6	0.5	0.6
Zirconia, part.-stab.	--	0.8	0.55	0.45	--

Non-oxides:

Boron nitride, hot-pressed (// hot-pressing direction)	11	7	3.8	2.9	--
(⊥ hot-pressing direction)	18	13	6	6	--
pyrolytic (in plane)	90-150	70-90	40-45	--	--
(perp to plane)	0.9-1.6	0.6-1.2	0.3-0.5	--	--
Silicon nitride, RBSN density 2.6 Mgm ⁻³	9-12	8-10	4-5	~3	~2
2.3 Mgm ⁻³	6-8	6-7	3-4	~2	1.5
2.0 Mgm ⁻³	4-5	3-4	2-2.5	1.4-1.6	1.2
HPSN, 5% MgO	17-20	12-14	6-7	~4-5	3-4
Sialons, SSNs	--	2-5	1.8-4	1.5-3	--
Boron carbide	~11	~8	~3	2.5	2
Silicon carbide, silicon-infiltrated hot-pressed, 2% Al ₂ O ₃ clay-bonded	75-100	50-75	15-25	9-12	8-10
nitride-bonded	45	32	16	11	8
sintered, dense	10-20	9-13	3-6	3-6	--
sintered, porous	20	11	5.5	5	--
	40-50	26-40	15-18	11-13	7-9
	--	--	~10	~6	~5

Table 8 (contd)

Material (IEC class) Thermal diffusivity, $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, at temperature

25°C 100°C 500°C 1000°C 1500°C

Non oxides (continued)

Carbon and graphite,

diamond	400-1300	--	--	--	--
graphites	4.8-64	3.0-44	1.3-16	0.7-11	0.5-6
vitreous carbon	3-5	--	--	--	--
pyrolytic graphite					
(in plane)	250-1000	180-600	50-150	30-75	--
(perp to plane)	2.8-5.4	1-3	0.4-0.8	0.2-0.5	--
Tungsten carbide, 6% Co	20-30	--	--	--	--

Glasses¹:

Soda-lime, Float	0.58	0.67	0.70	1.44	--
Borosilicate, 'Pyrex'	0.62	0.55	0.78	--	--
Vitreous silica	0.74	0.91	0.83	2.10	--

Glass-ceramics:

'Pyroceram 9606'	1.8	1.6	1.1	0.9	--
'Pyroceram 9608'	1.1	1.0	0.8	--	--
'EE 1087'	--	~0.9	--	--	--
'Zerodur'	--	0.79	--	--	--

Machinable ceramics:

'Macor' machinable glass-ceramic	0.7-0.8	0.6-0.7	0.5-0.6	0.5-0.6	--
Pyrophyllite, fired 1250 ^o C	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	--
Sintered fused silica	--	0.55	0.54	0.57	--

Single-crystal materials:

Quartz, // c-axis	7.3	4.5	1.5	--	--
Quartz, ⊥ c-axis	4.3	2.7	2.3	--	--
Sapphire	13	7	2.5	2.0	--

¹ As with thermal conductivity, values depend on thickness, increasing with increasing thickness due to the effects of radiation.

Table 9 Typical elastic moduli data

Material (IEC class)	Elastic moduli				
	E GNm ⁻²	$\frac{1}{\eta_E}$ 10 ⁻⁵ K ⁻¹	G GNm ⁻²	K GNm ⁻²	ν
<u>Oxide ceramics:</u>					
Alumina, >99% Al ₂ O ₃ (C-799)	380	-12	160	230	0.22
Alumina, 95% Al ₂ O ₃ (C-795)	320	-12	130	180	0.22
Alumina, 90% Al ₂ O ₃ (C-786)	260	-12	105	160	0.22
Alumina, 85% Al ₂ O ₃ (C-780)	220	-12	90	140	0.22
Beryllia, 99% BeO (C-810)	340	--	140	--	0.23
Magnesia, dense	300	-16	124	--	0.21
Magnesia, porous (C-820)		(depends on density)			
Spinel, dense	260	-12	100	--	0.29
Thoria, dense	240	-10	95	--	0.26
Tin oxide, dense	230	--	--	--	--
Titania, dense	280	--	110	--	0.25
silicate-bonded (C-310)	90-140	--	--	--	--
Urania	200	--	80	--	0.30
Zircon	160	--	--	--	--
Zirconia, stabilized (C-830)	200	--	--	--	--
Zirconia, partially- stabilized	100(typically)				
Zirconia, partially stabilized, aged	200	--	--	--	--

Table 9 (contd)

Material,	Elastic moduli				
	E GNm ⁻²	$\frac{1}{\eta_E}$ 10 ⁻⁵ κ ⁻¹	G GNm ⁻²	K GNm ⁻²	ν
Non-oxides:					
Boron nitride,					
hot-pressed	20-100	(anisotropic)			
pyrolytic, // plane	150	(anisotropic)			
Silicon nitride,					
reaction-bonded					
(Figure 2.5.2)	120-250	-3to-7	30-80	--	0.20
hot-pressed	310	-4	120	--	0.27
Sialons, sintered					
silicon nitrides	300	--	--	--	0.27
Boron carbide	450	--	--	--	--
Silicon carbide,					
silicon-infiltrated	350-380	--	--	--	0.22
hot-pressed	440	--	--	--	--
clay-bonded	~60	--	--	--	--
nitride-bonded	~80	--	--	--	--
sintered, dense	400	--	--	--	--
sintered, porous	40-150	--	--	--	--
Carbon and graphite					
diamond (average)	960	--	400	--	0.20
graphites (non-linear)	3-15	--	1-6	--1	~0.1
vitreous carbon	20-30	(depends on density)			
pyrolytic graphite					
(// plane)	30	(anisotropic)			
Tungsten carbide,					
6% cobalt	600	--	240	--	0.26

Glasses:

Soda-lime, Float	73	-13	30	--	0.22
Borosilicate, 'Pyrex'	68	--	--	--	0.200
Vitreous silica	74	--	--	--	0.16

Glass-ceramics:

'Pyroceram' 9606 (Corning)	120	--	--	--	0.24
'Pyroceram' 9608	88	--	--	--	0.25
'EE 1087' (GEC Ceramics Ltd)	92	--	37	--	0.245
'Zerodur' (Schott)	84	--	--	--	--

Machinable ceramics:

'Macor' machinable glass-ceramic	65	-6	30	--	0.27
Pyrophyllite, fired 1250 ^o C	~50	--	--	--	--
Sintered fused silica	10-30	(Depends on density)			
Machinable alumina	50-150	(depends on density)			

Single-crystal materials:

Alpha-quartz,					
parallel to a-axis	78	See data sheets for tensor elastic			
parallel to c-axis	105	Constants			
Sapphire, parallel to a-axis	430				
parallel to c-axis	460				

¹ Temperature coefficient of Young's modulus over the temperature range up to the softening point of any of the constituent phases.

Table 10 Hardness numbers for various ceramic materials

Material	Hardness numbers			
	HV2.5	HVO.1	HK0.1	HK0.05
<u>Oxide ceramics:</u>				
Alumina, >99% Al ₂ O ₃ (C-799)	1450	1900	1930	2030
Alumina, 95% Al ₂ O ₃ (C-795)	1170	1600	1590	1780
Alumina, 90% Al ₂ O ₃ (C-786)	1050	1400	1400	1620
Alumina, 85% Al ₂ O ₃ (C-780)	970	1250	1250	1500
Beryllia, 99% BeO (C-810)	--	1100-1300	--	--
Magnesia, dense	500	--	~600	--
Spinel, dense	1200	1500	1700	--
Thoria, dense	--	--	--	--
Tin oxide, dense	--	--	--	--
Titania, dense	--	--	--	--
Zircon	--	--	--	--
Zirconia, stabilized (C-830)	--	--	1200	1500
Zirconia, partially stabilized	--	--	--	--

Table 10 (contd)

Material (IEC class)	Hardness numbers			
	HV2.5	HV0.1	HK0.1	HK0.05
<u>Non-oxides:</u>				
Boron nitride, hot-pressed pyrolytic	very soft, anisotropic soft			
Silicon nitride, reaction-bonded 2.27 Mgm ⁻³	--	750	--	--
hot-pressed	--	1600-1800	2500-2700	--
Sialons, sintered Si ₃ N ₄	--	--	--	1840
Boron carbide	2800	3200	2800	--
Silicon carbide, silicon-infiltrated	--	2000	2500	2900
hot-pressed	--	2400-2800	--	--
sintered dense	--	~2500	--	--
Carbon and graphite				
diamond	--	~8000	--	--
graphites	soft to very soft			
vitreous carbon	--	--	--	--
pyrolytic graphite	soft, anisotropic			
Tungsten carbide, 6% Co	--	1300-1600	--	--

Glasses:

Soda-lime 'Float'	n/a	450	460	---
Borosilicat, 'Pyrex' type	n/a	--	420	--
Vitreous silica	n/a	--	490	--

Glass ceramics:

'Pyroceram' 9606 (Corning)	n/a	--	660	---
'Pyroceram' 9608 (Corning)	n/a	--	590	650
'Zerodus' (Schott)	n/a	950(HV0.5)	--	--

Machinable ceramics:

'Macor' machinable glass-ceramic				(HK0.02)
----------------------------------	--	--	--	----------

Single-crystal materials:

Alpha-quartz	---	~900	700	---
Sapphire	--	1800-2400	--	--

Note: Data quoted above are intended as typical figures. Materials of very low porosity tend to be harder. Low-density products show poor macrohardness but microhardness approaching that of principal phases. For this reason they are excluded from the Table. Single-crystal products show variable hardness depending on orientation of test face. Anisotropic polycrystalline materials tend to have anisotropic hardness.

Property	Symbol	Unit	Materials		
			Silica glass	'Pyrex' glass	Cordierite (dense sintered)
Density	ρ	Mgm^{-3}	2.2	2.4	2.5
Specific heat at 200°C	C_p	$\text{Jg}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.91	0.94	0.94
Strength	σ_s	MNm^{-2}	70	70	100
Young's modulus	E	GNm^{-2}	70	70	120
Expansion coefficient	α	10^{-6}K^{-1}	0.67	3.2	1.0
Thermal conductivity at 200°C	γ	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	1.8	1.5	2.5
Thermal diffusivity at 200°C	D	$10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	0.90	0.66	1.06
Fracture energy	γ_f	Jm^{-2}	~1	~1	~5
Poisson's ratio	ν	---	(0.25 assumed for all materials)		

Thermal shock parameters:

R (h = ∞)	K	<u>1200</u>	230	625
R' (h = const.)	Wm^{-1}	2160	345	1560
R'' (h = const.)	$10^{-6} \text{m}^2 \text{Ks}^{-1}$	1080	150	240
R''' (damage)	10^{-6}m	~20	~20	~80

Note: The values chosen for material properties in this Table are for demonstration purposes only, and do not necessarily pertain to any particular product. Consequently the rankings given here are only a demonstration of the difference in performance of broad product groups when such data are inserted into the thermal shock resistance parameters. The parameters are fairly sensitive to material properties, particularly γ_f in R'''.

Table 11 (contd)

Silicon nitride (RBSN)	Boron carbide (hot-pressed)	Siliceous porcelain (electrical type)	Alumina 99.5% (fine-grained)	Silicon carbide (RBSC)	Zirconia (partially-stabilized)	Magnesia (dense)	Firebrick (insulating type)
2.2-2.6	2.5	2.6	3.9	3.1	5.6	3.55	1.2
0.86	1.46	0.95	0.99	0.88	0.53	1.05	0.95
120-200	300	80	380	300	200	170	3
150-250	440	100	400	400	200	276	10
2.6	4.5	6	7.7	4.5	11.0	11.6	4.5
6.0-12.5	20	1.9	25	100	1.3	25	0.4
3.2-5.6	5.5	0.8	6.5	37	0.43	6.7	0.35
10	25	5	25	25	50	1	10
410	110	100	90	125	70	<u>40</u>	50
2400-5100	2200	190	2250	<u>12500</u>	90	1000	<u>20</u>
1300-2300	600	77	580	<u>4580</u>	30	270	<u>17</u>
140-80	160	100	90	150	<u>300</u>	15	150

Underlined values for each thermal shock parameter indicate the extremes of performance

Aspects of microstructures

Microstructures can be characterized by various methods. Geometrical aspects are dealt with in the section called stereology. Other aspects of microstructures like grain and grain boundary chemistry and crystallography are discussed in the section structural aspects.

Stereology

The characteristics of microstructures (and powders) are rather irregular in general. Fig. 1 shows the different degrees and types of porosity. The aspect of grain size versus preferred orientation (texture) is shown in fig. 2 while the impact of second phases is illustrated in fig. 3. An attempt to characterize numerically the geometrical aspects of microstructures is necessary. This attempt is called stereology. Somewhat more formal it is described as an estimate of the three dimensional (3-D) geometry from 2-D image data and the interpretation of the 3-D data.

Notation in stereology is more or less standardized and described briefly below.

P number of point elements or test points

L number of lineal elements or test lines

A planar area of intercepted features or test area

V volume of 3-D features or test volume

N number of features

S surface area

Various test quantities exist (plane, line and point testing). They are illustrated in fig. 4. Each microstructure parameter consists of a ratio of a microstructural quantity M over the chosen test quantity T, indicated by the symbol M_T . Some typical parameters are:

$P_L = P/L$, the number of intersects per unit length

$N_L = N/L$, the linear density of grains

$S_V = S/V$, the amount of surface per unit volume

$\bar{L} = L_1/N_1$ and similar for \bar{A} , \bar{S} and \bar{V}

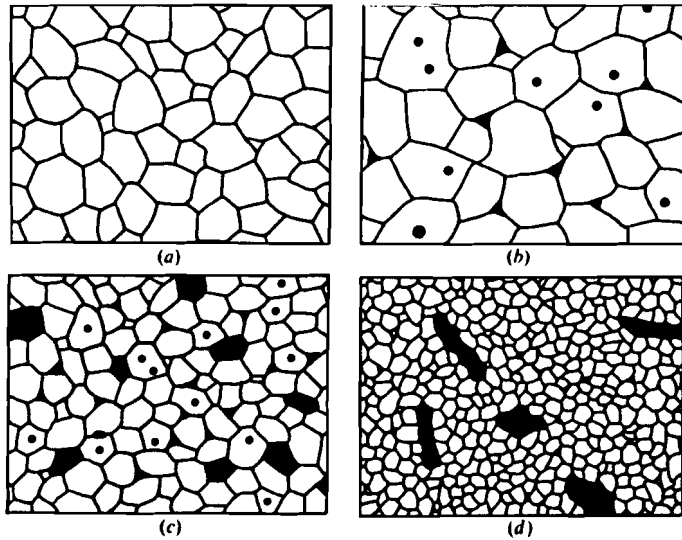


Fig. 1 Microstructural parameters in single-phase materials.
 a) Fully dense.
 b) Porous with small pores.
 c) Porous with pores and grains of similar size.
 c) Porous with large pores.

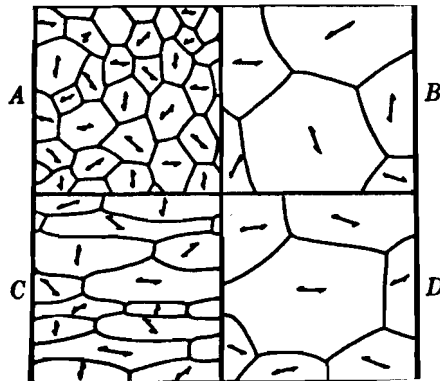


Fig. 2 Microstructural parameters in single-phase materials.
 A versus B: grain size.
 A versus C: grain shape.
 B versus D: preferred orientation.

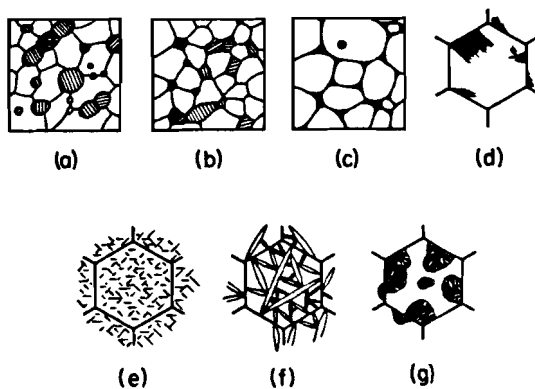


Fig. 3 Microstructural parameters in two-phase materials.
 a) Aggregate with $B \sim 150^\circ$.
 b) Aggregate with $B \sim 80^\circ$.
 c) Aggregate with $B \sim 10^\circ$.
 d) Oriented precipitate, nucleated at grain boundary.
 e) Oriented precipitate, nucleated within the grain.
 f) Shear-induced microstructures.
 g) Transformation structures nucleated at grain boundaries.

Note that a simple relation exists between P_1 , the number of intersects per unit length and N_1 , the number of grains per unit length. In the case of contiguous particles $P_1 = N_1$ while in the case of separated particles $P_1 = 2N_1$. Between the microstructure parameters various other relations exist. They are shown in fig. 5. The derivation of these relations has a long history. Furthermore they vary from rather simple to somewhat complicated.

A simple example will illustrate the use of the test methods and relevant equations. Suppose we have a matrix in which another phase, alpha, is embedded and we want to determine its volume fraction $(V_v)\alpha$. Hereto we determine the point ratio for alpha, $(P_p)\alpha$. Now $P_p = p'/p''$ where p' is the number of grid points on the alpha-phase and p'' is the total number of points. Further assume 43 hits in the alpha-phase in 100 applications of a 9-point grid. From fig. 5 and the numbers mentioned above it follows that

$$V_v = P_p = 43(9 \times 100) = 0.048$$

Hilliard has derived an equation for the error s in V_v (5 % level):

$$s^2(V_v) = s^2(P_p) = 4P_p(1-P_p)/p$$

where p is the total number of test points. For the above mentioned example

$s(V_v) = 2\sqrt{0.048 \times (1-0.048)/900} = 0.014$ corresponding to a relative error of $0.014/0.048 = 30\%$. In comparing figures from different determinations one should be aware of the relatively large errors involved. For the determination of the volume fraction one could also use the line or area method. The systematic point count is the most efficient method, however.

For the determination of the grain size many parameters are in use. The use of the mean intercept length \bar{l} is advised because

a) the measurement is simple

$$l = 1/N_1 \quad \text{for space filling particles and}$$

$$l = V_v/N_1 \quad \text{for separated particles}$$

b) no assumptions are made on the convexity of the particles

c) this quantity is related to the other stereological quantities, contrary to grain size definitions, e.g.

$$S_v = 2/\bar{l} \quad \text{for contiguous particles or}$$

$$s_v = 4/\bar{l} \quad \text{for separated particles}$$

d) no transformation is necessary for calculating the 3-D value:

$$\bar{l}(3-D) = \bar{l}(2-D)$$

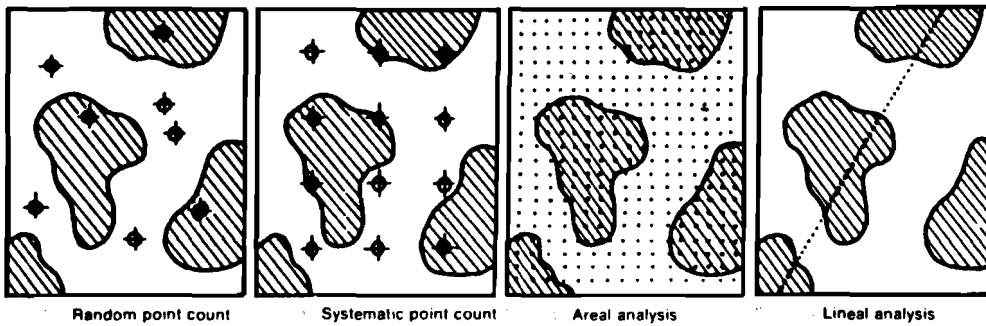


Fig. 4 Various methods of microstructure analysis.
 a) Random point count.
 b) Systematic point count.
 c) Areal analysis.
 c) Lineal analysis.

Relationship of Measured (Circles) to Calculated (Squares) Quantities

Microstructural Feature	Dimensions of Symbols (arbitrarily expressed in terms of millimeters)			
	mm ⁰	mm ⁻¹	mm ⁻²	mm ⁻³
Points	P_P (circle)	P_L (circle) → P_A (circle) → P_V (square)		
Lines	L_L (circle)	L_A (circle) → L_V (square)		
Surfaces	A_A (circle)	S_V (square)		
Volumes	V_V (square)			

Basic Equations

- (1) $V_V = A_A = L_L = P_P$ mm⁰
- (2) $S_V = (4/\pi) L_A = 2P_L$ mm⁻¹
- (3) $L_V = 2P_A$ mm⁻²
- (4) $P_V = (1/2) L_V S_V = 2P_A P_L$ mm⁻³

Fig. 5 Relationship between various stereological quantities.

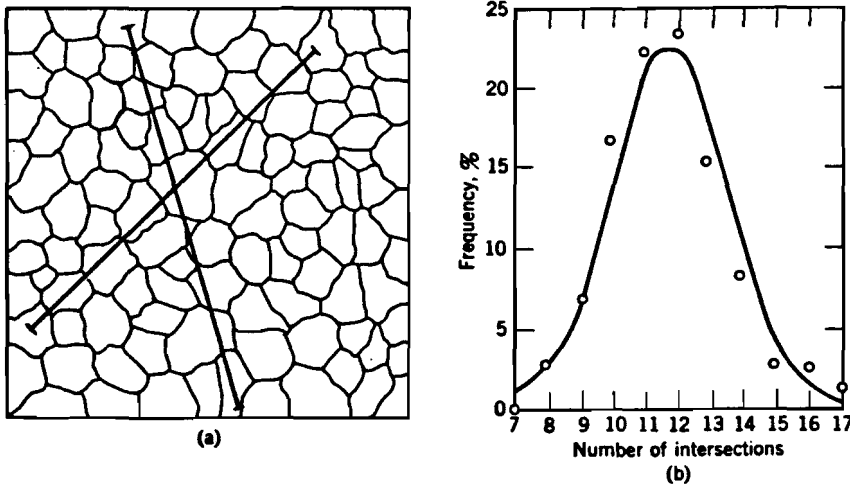


Fig. 6 Use of straight test line of fixed length for P_L measurement.
 a) Straight secant placed on equiaxed grains.
 b) Frequency curve for number of intersections.

The mean intercept can be measured using straight (fig. 6) or curved (fig. 7) test lines. Curved test lines assure a randomization of the data even in textured materials. For the example in fig. 6 the average number of intercepts for the chosen test length is 12. Assuming that the test line was 100 μm , the mean intercept length $l = 100/12 = 8.3 \mu\text{m}$. In this case also an error estimate (5% level) can be made:

$$s(\bar{l}) = K \cdot \bar{l} \cdot p^{-1/2}$$

where $K = 1.2$ for contiguous particles, $K = 4.0$ for dispersed particles and p is the total number of intersections.

In two-phase materials containing alpha-particles in a continuum matrix a useful quantity, directly related to the mean intercept, is the mean free distance between the alpha-particles. It is defined by

$$\lambda = (1 - (V_v)_\alpha) / N_1 = \bar{l} (1 - (V_v)_\alpha) / (V_v)_\alpha$$

In the description of the relation between microstructure and mechanical properties of two-phase materials the mean free distance is used.

Distributions can be determined as well (fig. 6). In many cases these distributions are skew (fig. 8) which means that various characteristic 'size' measures can be used. In the definitions use is made of the cumulative distribution function (cmd):

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x') dx'$$

where $f(x)$ is the (probability) distribution function (pdf). These measures are:

a) Mean or average

The mean \bar{x} is defined by

$$\bar{x} = \int x f(x) dx$$

2) Median

The median x_{50} is defined by the value of x which divided the area beneath the $f(x)$ curve into half.

$$\int_{-\infty}^{x_{50}} f(x') dx' = \int_{x_{50}}^{\infty} f(x') dx' \quad \text{or} \quad F(x_{50}) = 1/2$$

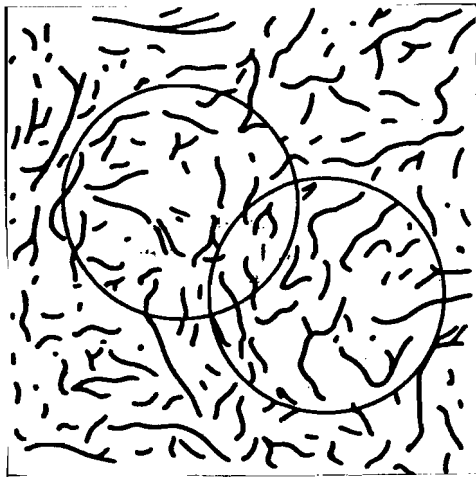


Fig. 7 Use of circular test line for P_1 measurement.

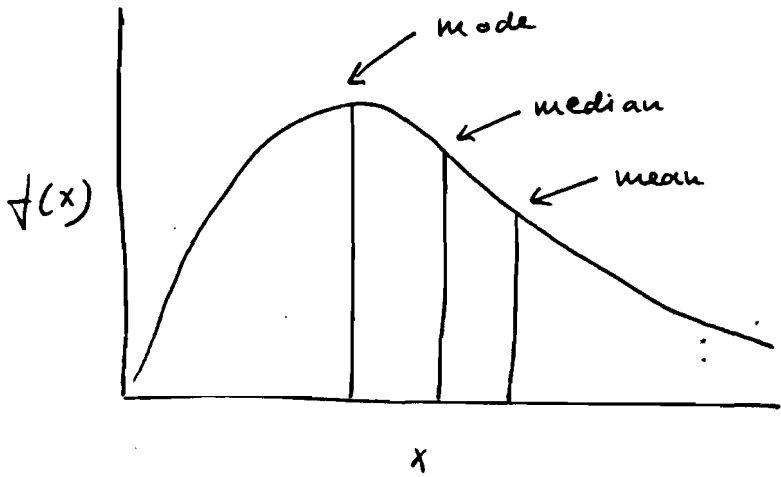


Fig. 8 Skew probability distribution function with (approximate) indication of the mode, median and mean.

3) Mode

The mode x_m is defined as the most frequently occurring value of x :

$$\frac{d}{dx} f(x_m) = 0$$

Skew distributions are often described by the so-called log-normal distribution. A normal (or better Gauss) distribution in the normalized parameter u is given by

$$u = (x - \mu) / \sigma$$

$$g(u) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-u^2/2\sigma^2)$$

$$G(u) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^u \exp(-t^2/2\sigma^2) dt$$

Here μ is the mean and σ the width (standard deviation) of the distribution. A log-normal distribution is obtained by introducing the parameter v :

$$v = (\ln x - \ln \mu) / \ln \sigma$$

If $g_n(v)$ and $G_n(v)$ are the pdf and cdf for the log-normal distribution the following holds

$$g_n = g(v) \text{ and } G_n = (x \ln \sigma)^{-1} \cdot G(v)$$

One can show that the median in the log-normal distribution corresponds to the geometrical mean in the original (normal) distribution. There exist also relations between the median and mode and median and mean in the log-normal distribution

$$\text{mode: } \ln x_m = \ln \mu - \ln^2 \sigma$$

$$\text{mean: } \ln x = \ln \mu + \frac{1}{2} \ln^2 \sigma$$

The following table serves to illustrate the influence of the choice of the characteristic size measure for a log-normal distribution with a (typical) value of $\ln(\sigma) = 0.6$

μ	2	10	50
$\frac{x_m}{x}$	1.4	7.0	35
$\frac{x}{x}$	2.4	12.0	60

Apart from the use of different measures, confusion can also arise because many other grain size parameters are in use. A small list is given below.

Equivalent sphere diameter

The size of the particle is equated to the size of a circle with equal perimeter l or area A as the particle under consideration:

$$d = l/\pi \quad \text{or } d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Complicated transformations are necessary for the calculation of the 3-D distribution from the 2-D distribution (contrary to the mean intercept in 3-D which is equal to the one in 2-D).

Feret and Martin diameter

The Feret diameter is defined as the average length of the projection of the particle in a fixed direction. If one divides the area of a particle into two halves the length of the dividing line is called the Martin diameter. While the first parameter is dependent on the direction of projection (texture), the latter is not unambiguously defined.

Statistical diameter

Generally statistical parameters are defined by

$$D_{m,n} = \left(\frac{\sum N_i D_i^m}{\sum N_i D_i^n} \right)^{1/m-n}$$

where N_i is the number of particles with size D_i . A typical example is provided by the mean area diameter $D_{2,0}$.

$$D_{2,0} = \left(\frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i} \right)^{1/2}$$

The problem of which parameter to choose is again present.

Finally, we note that for the judgment of homogeneity of a size distribution the eye deceives. For example, the microstructure as observed on a polished specimen and a fracture surface of a $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ alumina looks regular. The introduction of a small amount of Ca in the material ($\text{Al}_3\text{O}_3(\text{MgO}, \text{CaO})$) results in an irregular microstructure as observed on a fracture surface but still regular as observed on a polished specimen. As shown in fig. 9 a detailed intercept measurement reveals that in both cases multi-modal distributions exist.

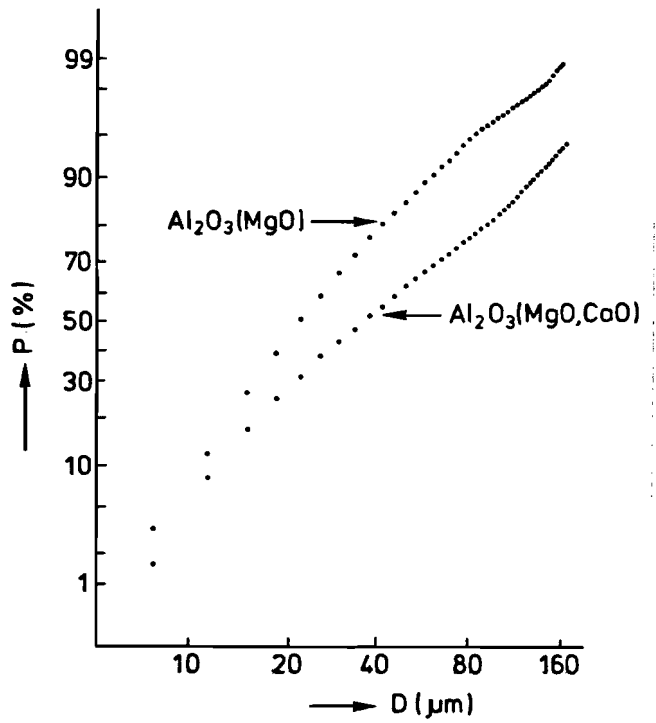


Fig. 9

Intercept distribution of grains in a $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}, \text{CaO})$ ceramic. Although the microstructure looks regular on the micrographs, the intercept distribution clearly indicates multimodal behaviour.

Structural aspects

In these notes we denote by structural aspects the grain and grain boundary chemistry and crystallography. The main techniques used in the characterisation of the microstructure are X-ray diffraction, SEM and TEM equipped with EDX or EPMA analysis, Auger and XPS spectroscopy. These techniques are used dependent on the details of the question to be answered.

A grain in a polycrystalline material is a volume with the same crystallographic orientation within that volume. A grain boundary is simply the interface between two or more grains. In principle this grain boundary can be described by an array of dislocations (fig. 10). Although this description may be useful in some cases, in most cases the grain boundary structure is much more complicated. First, at high angles between the lattices in two neighbouring grains the description in terms of dislocations is somewhat formal since a high (line) density of dislocations is necessary. Furthermore the grain boundary can be smooth (fig. 11) or serrated (fig. 12). Second, in many cases segregation occurs. That means that some impurity elements, only present in low concentration in the bulk of the grains, enrich at the grain boundaries (fig. 13). Third, also in many cases a second phase is present between the grains, either over all of the boundary or in the so-called triple points in the microstructure. This grain boundary phase can be wholly (fig. 14) or partly amorphous (fig. 15). The grain boundary phases are often determining in the ultimate properties of the ceramics.

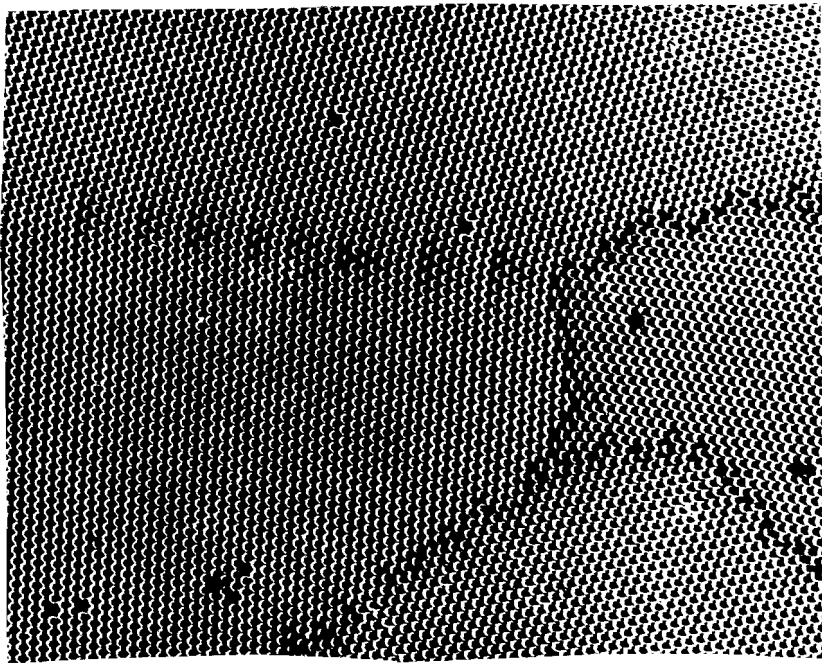


Fig. 10

Array of soap bubbles simulating planes in crystal lattices showing continuous dislocations between disoriented grains, non-continuous dislocations between more nearly oriented grains and vacancies in the grains themselves.

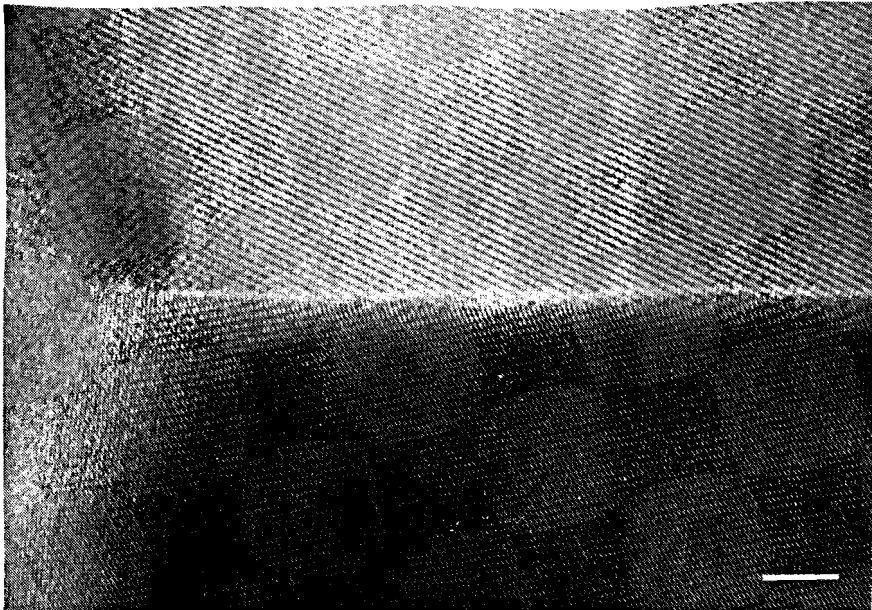


Fig. 11

Atomically smooth and clean grain boundary in $Y_3Al_5O_{12}$ ceramic as observed by TEM.

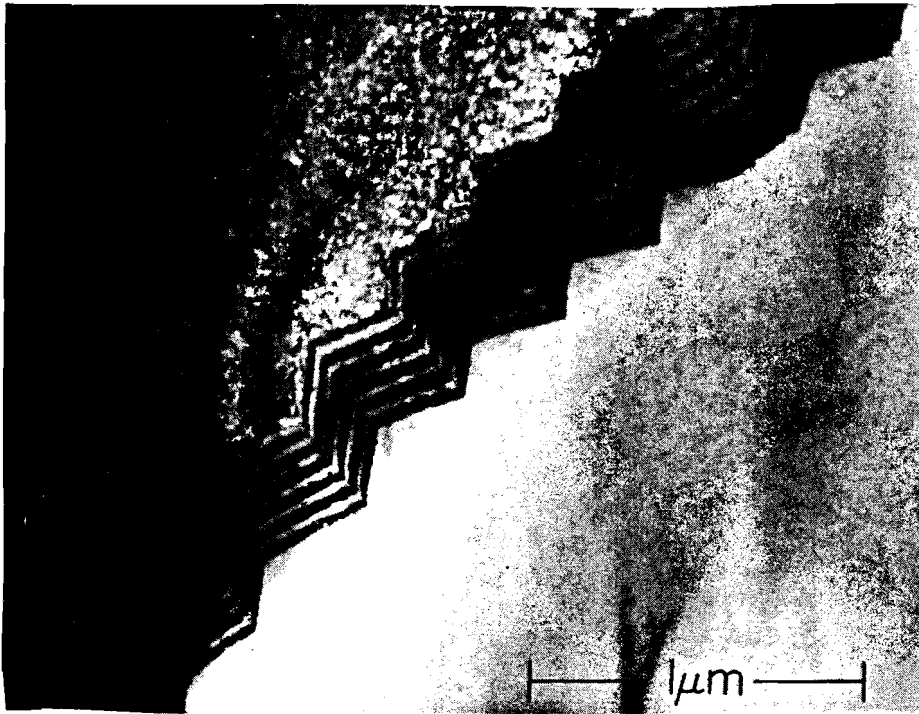


Fig. 12

Serrated grain boundary in MgO ceramic as observed by TEM.

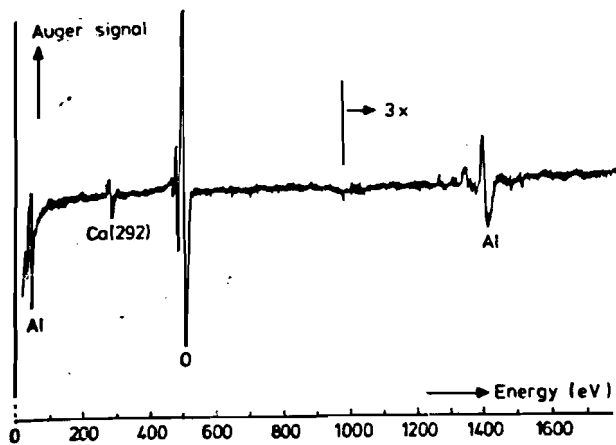


Fig. 13

Auger electron spectrum of an intergranular fracture surface of Al_2O_3 . While the bulk of the ceramic contains 1000 ppm MgO and 45 ppm CaO, the spectrum shows segregation of Ca corresponding to an enrichment to 2.2 at % at the grain boundary.

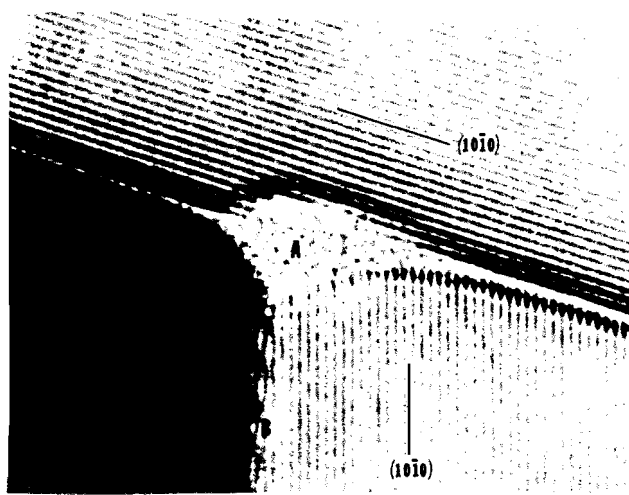


Fig. 14

Three grain junction in MgO fluxed hot-pressed Si_3N_4 . Lattice images at the top and lower grains clearly show that the intergranular phase is located at the grain junction, A, with a very thin film (about 0.8 nm) between the grains.

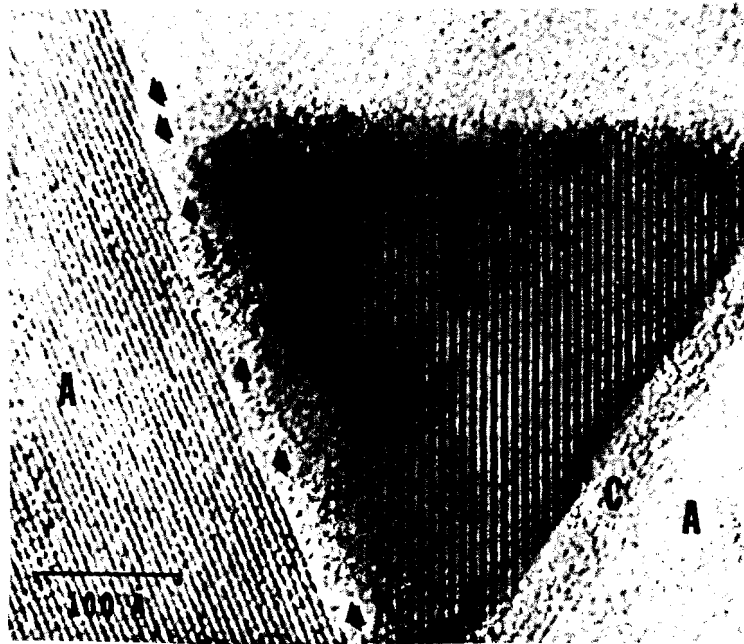


Fig. 15

Si_3N_4 . Y_2O_3 crystalline phase, B, surrounded by glassy phase at the triple points of Si_3N_4 grains denoted by A.

In polycrystalline materials the various grains possess a different crystallographic lattice. In some cases a crystallographic preferred orientation is present. This is usually called (crystallographic) texture. This crystallographic texture is usually represented in the geometrical appearance of the microstructure (fig. 16), but not always. That is from stereological measurements no preferred orientation is present but from e.g. X-ray measurements the crystallographic preferred orientation is revealed. An example can be found in some qualities of extruded debased alumina's in which the plane across the extrusion direction shows a significantly higher resistance to fracture due to this texture. Another aspect of the microstructure is that in some cases abnormal grain growth occurs (fig. 17) which usually has a negative influence on the properties, in particular strength.

The different orientations of the grains in single phase ceramics can also give rise to mechanical stresses due to the anisotropy of (thermo)-mechanical properties. The most important property in this respect is the thermal expansion coefficient. Even in cubic materials, however, these stresses can be present since the elastic properties are not isotropic in cubic systems, in contrast to the thermal expansion coefficient. A rather pronounced example is Mn-Zn-ferrite in which the Young's modulus in the 111 direction is roughly 3 times that in the 100 direction. Usually these stresses give rise to problems. In alumina the anisotropy of the thermal expansion coefficient and elasticity result in a limiting grain size of about 75 μm above which the microstructure is microcracked. The most pronounced example is AlTiO_3 which has actually a negative expansion coefficient in one direction resulting in a nearly always microcracked microstructure. The presence of phase transformations can also result in microcracking. An example can be found in PbTiO_3 which has a cubic to tetragonal transformation at about 490°C. Upon transforming the originally equivalent axes become inequivalent and show such a large anisotropy that the resulting ceramics are heavily microcracked unless the grain size is below 1 μm .

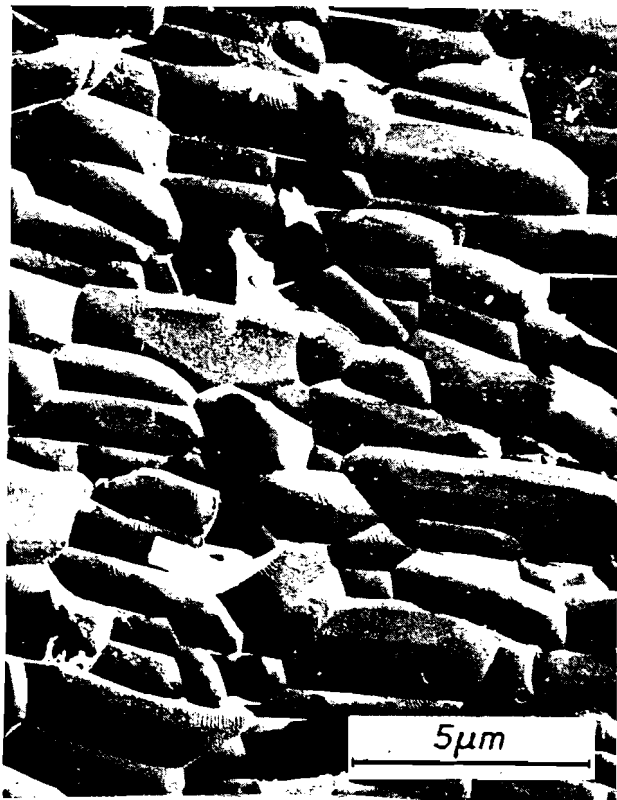


Fig. 16

Crystallographic and geometrical preferred orientation in the microstructure of Ba-hexaferrite ceramic.

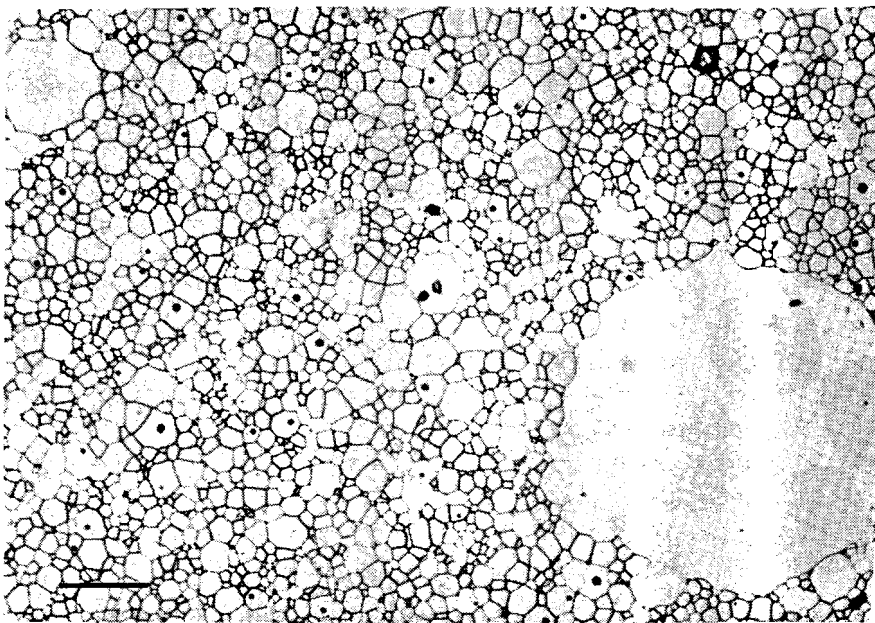


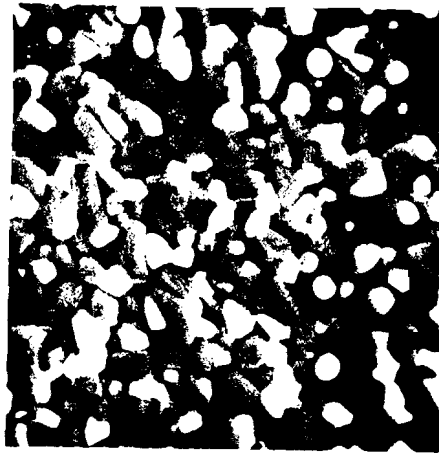
Fig. 17

Abnormal growth of a single grain in a $Y_3Al_5O_{12}$ ceramic, in this case probably caused by the inhomogeneous distribution of the dopant (bar length = 50 μm).

In poly-phase materials different phases are present which differ in a crystallographic and chemical way. The poly-phase nature of the ceramic may be unintentionally. A relative simple example is provided by the Al_2O_3 inclusions in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics as shown in fig. 18. In most cases, however, the poly-phase nature is meant to be there. A simple two-phase system is provided by the Al_2O_3 - ZrO_2 composites (fig. 19). A relative complicated example can be found in the so-called nuclear waste ceramics where a large number of phases with different chemical composition and crystallographic structures are present. The various phases have of course different (thermo)-mechanical properties. Similar to the single phase materials this gives rise to stresses at the grain boundaries. In the case of the Al_2O_3 - ZrO_2 composites this effect is turned into an advantage in the sense that it increases the fracture resistance due to microcracking (and the phase transformation in ZrO_2 although not discussed here). For the nuclear waste ceramics microcracking should be avoided, however, in order to reduce the leachability of the material.



Fig. 18 Unintentional two-phase ceramic. Al-rich inclusion in a grain of $Y_3Al_5O_{12}$ ceramic doped with 1200 wt ppm SiO_2 and sintered in vacuum (bar length = 200 nm).



10 μm

Fig. 19 Microstructure of transformation toughened Al_2O_3 -15 vol% ZrO_2 composite (back scattered mode of SEM, thermal etch 1650 C).

The mechanical properties of ceramics are important, not only for structural ceramics but also for functional ceramics. This chapter deals mainly with brittle fracture in general at low and intermediate temperature. Specific materials are discussed later on.

1 Brittle fracture

Brittle fracture has various aspects. We deal first with strength, then with fracture mechanics and end with slow (or subcritical) crack growth.

Strength

The most important mechanical property is strength. In fig. 1.1 a number of tests are depicted. The discussion is limited to tensile fracture because the compressive strength is usually sufficiently high. Since tensile fracture is usually related to (volume or surface) defects in the material, it is advantageous to use the largest possible volume or area at the maximum stress in the tested specimens. Without doubt the tensile test is the most representative test (fig. 1.2) for measuring the tensile strength. In this test the volume and surface of the material is loaded homogeneously. It also offers the most problems, particularly in the area of alignment and specimen preparation. Therefore in ceramics it is quite customary to use the bend test, either in the 3-point or 4-point mode. From the load at fracture and the dimensions of the specimen the (flexural) strength is calculated (fig. 1.3). The results of strength measurement experiments show in general considerable scatter. The distribution of the strength values is often described by the so-called Weibull statistics. In 1939 Weibull suggested that the failure probability of a specimen quite generally can be described by

$$P_f = 1 - \exp(-\int F(S) dV)$$

where P_f is the failure probability, F a function of the applied stress S and the integral is taken over the volume (surface) of the specimen. The simplest function that satisfies the requirements for F is a power dependence

$$F(S) = \left(\frac{S - S_u}{S_0} \right)^m$$

where S_0 is a normalizing factor and m the Weibull modulus. The parameter S_u is a stress value below which no fracture occurs. Often one assumes that $S_u = 0$. In the case of a simple stress distribution the integral can be easily evaluated e.g. for a tensile test

$$\ln \ln (1/(1-P_f)) = m \ln (S - S_u) - m \ln S_0 + \ln V$$

An estimate for P_f can be made by ordering the experimental strength values in order of increasing strength. The failure probability is then given by

$$P_f = i / (n + 1)$$

where i is the order number of the tested specimen and n the total number of tested specimens. Plotting $\ln \ln (1/(1-P_f))$ versus $\ln S$ results in a straight line. The higher the the value of m , the less variation in fracture strength occurs. The simple dependence on volume (or surface) as found for the tensile test is lost in more complicated stress distributions. For example in the 3-point and 4-point bend test the results for volume defects are

$$\sigma_{3pb}/\sigma_t = [2(m+1)^2]^{1/m}$$

$$\sigma_{4pb}/\sigma_t = [4(m+1)^2/(m+2)]^{1/m}$$

while the corresponding equations for surface defects are

$$\sigma_{3pb}/\sigma_t = [4(m+1)^2/(m+2)]^{1/m}$$

$$\sigma_{4pb}/\sigma_t = [8(m+1)^2/(m+2)^2]^{1/m}$$

The effect of using various test geometries and sizes is demonstrated in fig. 1.4. Apart from the large variability these test methods suffer from a number of drawbacks which are represented in fig. 1.5.

Fracture mechanics

Some further insight in the fracture of ceramics was obtained by applying fracture mechanics. This branch of science is a part of continuum mechanics that deals with the stress and fracture in continua with a crack-like defect. The central idea is that in the neighbourhood of a defect the remotely applied stress is concentrated (fig. 1.6). In linear elastic materials the stress concentration at the defect tip, S_0 , is given by

$$S_0 = 1 + 2(a/\rho)^{1/2} \approx 2(a/\rho)^{1/2}$$

For an infinitesimal small crack tip radius ρ (atomically sharp crack) the stress S_T in the neighbourhood of the tip is

$$S_T = K_I \cdot r^{-1/2} \cdot f(\theta)$$

In these expressions K_I is the stress intensity factor, r the distance to the crack tip and θ the polar angle. The stress intensity factor is on its turn given by

$$K_I = Y \cdot S \cdot a^{1/2}$$

where Y is a geometrical factor dependent on the exact loading conditions and shape of the defect, S the applied stress and a the defect size. Roughly speaking fracture occurs when the stress at the crack tip supercedes the theoretical strength of the atomic bonds. That means that catastrophic fracture occurs when the stress intensity factor K_I exceeds the materials property T , the critical stress intensity factor or fracture toughness.

$$K_I \geq T \equiv K_{Ic} = Y \cdot S_f \cdot a_c^{1/2}$$

where S_f is the strength and a_c the size of the critical defect. The

fracture toughness T is in the literature usually denoted by K_{Ic} . From the above equation an immediate consequence is that polishing (removal of large flaws) yields stronger materials while abrading (introduction of large flaws) reduces the strength. When one calculates the amount of energy necessary to create a unit area of fracture surface, the fracture energy J_f , this appears to be directly related to K_{Ic} by

$$J_f = \frac{K_{Ic}^2 (1-\nu^2)}{2E} \quad (\text{plane strain conditions})$$

where E denotes Young's modulus and ν Poisson's ratio. Combining the last two equations yields the following result:

$$S_f = \gamma^{-1} \cdot \sqrt{2 J_f \cdot E / (1-\nu^2)} \cdot a_c$$

The influence of Poisson's ratio is only minor: its value is nearly always between 0.2 and 0.3. A high strength is thus realized by a high fracture energy, a high Young's modulus and a small critical defect size.

The problem of infinite stresses at the crack tip itself in this description due to the inverse square root dependence is usually circumvented either by saying that the material is in reality discrete and that the smallest realistic distance to speak of in this respect is the distance between two atoms or that limited plastic deformation occurs at the crack tip. The size of the plastic zone at the tip, r_p , can be estimated by

$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{S_y} \right)^2$$

where S_y is the uniaxial yield stress. From this formula it is easily calculated that for ceramics the plastic zone size is in the order of atomic distances. Finally it should be remarked that, although the stress becomes infinite at the crack tip, the total amount of stored elastic energy remains finite.

Measurement of the fracture toughness is possible by using the 3-(or 4-) point bend method (fig. 1.7). A crack longer than any microstructural feature and of known length is introduced in the specimen. From the load at fracture and the dimensions the value of K_{Ic} is calculated using the equation

$$K_{Ic} = \gamma \cdot S_f \cdot a = \gamma \cdot \frac{3Fl}{2bd^2} \cdot a^{1/2}$$

The value of the so-called compliance factor γ is well documented in the literature and schematically given in fig. 1.8. Another possibility is the double cantilever beam test (fig. 1.7). In that case the expression for K_{Ic} is given by

$$K_{Ic} = \left[F \cdot a / (W \cdot W')^{1/2} \cdot t^{3/2} \right] \left[3.47 + 2.32 t/a \right]$$

This specimen also offers the possibility to measure the dependence of crack velocity on K_I .

Young's modulus E can be determined also from bending experiments by measuring not only the force but the deflection as well. The deflection for a 3-point bend specimen is given by

$$\Delta = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot d^3 \cdot E}$$

where Δ is the deflection at the midpoint of the specimen. Nowadays

the elastic properties are usually determined by ultrasonic methods. The simplest is the pulse-echo method in which an ultrasonic pulse is transmitted in the material and received by the same transducer after reflection to the back side of a planparallel specimen (fig. 1.9). From the observed transmitting time and the thickness of the specimen the wave velocity can be calculated. The relations between density ρ , longitudinal wave velocity v_l and shear (or transverse) wave velocity v_s are

$$v_l^2 = (E/\rho) \cdot \left[\frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right]$$

$$v_s^2 = (G/\rho) = (E/\rho) \cdot \left[\frac{1}{2(1+\nu)} \right]$$

where G is the shear modulus. Inverting these equations yields Young's modulus E and Poisson's ratio ν . Another simple method is recording the resonance frequency of a sample of known dimensions. The Young's modulus can be calculated from the resonance frequency and the dimensions by the appropriate formulae. For example for a cylindrical rod of radius r and length l the resonance frequency for the first mode is

$$\omega = \frac{1}{4\pi} \left(4.73r/l \right)^2 \left(E/\rho \right)^{1/2}$$

An advantage of this method is the relative ease of using it at elevated temperature.

Slow crack growth

If fracture behaviour of brittle materials was governed entirely by whether the critical stress intensity factor was exceeded or not, it would have been already quite complicated because the defects are in general rather small and not easily detected by non destructive methods. Unfortunately this is not true and a phenomenon called slow crack growth (SCG) is present. The essence of this process is that even at stress intensities below the critical one, flaws can grow slowly. This means that when a material is stressed below its momentary strength, it still will fail after the time necessary for the flaw to grow to its critical size at that particular stress level. The rate of slow crack growth is sensitive to the atmosphere. For oxides water enhances the slow crack growth rate. The general dependence of crack growth on the stress intensity applied is shown in fig. 1.10. Three different regimes can be distinguished. In regime I the crack velocity is determined by the reaction of H₂O at the crack tip while regime II the diffusion of H₂O to the crack tip is rate determining. In regime III various mechanisms, dependent on the particular material, operate. A limit to slow crack growth (usually called stress corrosion limit) can be present. Its existence has been verified for just a few materials. In the case of glass it has been estimated as 0.17 the value of K_{Ic} . For life time calculations the dependence on stress intensity in regime I (and III) is usually taken as

$$\dot{a} = A \left(K_I / K_{Ic} \right)^n$$

The parameter n can vary considerably. A low value is 10 while values above 50 seldomly occur. In the few cases where n has been determined for region III values of about 100 result. The lifetime of a stressed material t_f can be thus be estimated by

$$t_f = \int_{a_i}^{a_f} a^{-1} \cdot da$$

taking only in account region I. Combination of the above equations with the expression for K_{Ic} results after some calculation in

$$t_f = \frac{2}{\gamma^2 \cdot S^2 \cdot A} \cdot \frac{K_{Ic}^n}{n-2} \{ K_{Ii}^{2-n} - K_{Ic}^{2-n} \} \approx \frac{2 K_{Ic}^2}{\gamma^2 \cdot A \cdot (n-2)} \cdot \left(\frac{S}{S_f} \right)^n \cdot S^{-2}$$

Long lifetimes are thus achieved by a high value of K_{Ic} , a small initial defect size, a high respectively low value for the SCG parameters n and A .

The influence of H₂O on the slow crack growth rate can be visualised as follows (fig. 1.12). In the stress free situation a bond at the crack tip has equal probabilities for healing and breaking due to the equal reaction barriers for the forward and backward reactions.

Applying a stress changes this situation to a lower barrier and thus a lower probability for bond breaking than for bond healing. This is the basic subcritical crack growth mechanism. The energy of the system after breaking of the bonds can be further lowered by the addition of OH to the Me and H to the O-Me part of the broken Me-O-Me bond. Bond healing becomes more difficult.

Measurement of slow crack growth can be done in two ways. The first is making use of a macroscopic crack whose extension is followed. A convenient test specimen is the so-called 'double torsion' specimen (fig. 1.12). An initial crack is made. After rapid loading to about 90 % of the force necessary for catastrophic fracture, the load relaxation is monitored. From this relaxation in principle the entire crack velocity-stress intensity diagram can be determined. The relevant equation is

$$K_I = \left[3W_m^2 \cdot (14\nu) / W \cdot d^3 \cdot d_n \cdot (1 - 1.26 d/W) \right]^{1/2} \cdot F$$

The second method makes use of the 'natural' defects in bending specimens. At slower loading rates there is more time for the existing defects to grow, resulting in a lower strength. From the strength dependence on loading rate the slow crack growth parameters can be calculated.

2 Influence of microstructure

The fracture energy J and Young's modulus E depend on the microstructure of the material. Both parameters are dependent on the porosity, the amount of texture and the presence of second phases in the material. Moreover the fracture energy J also depends on the grain size of the ceramic. Slow crack growth is also dependent on the microstructure of the material but, unfortunately, in this case the relations are less clear. The critical flaws or defects are either fabrication or machining defects. Apart from the size of these defects the microstructural characteristics determine whether the fabrication or machining defects are the critical flaws. The influence of these microstructural characteristics will be discussed in the following.

Influence on Young's modulus

The value of the Young's modulus of a fully dense polycrystalline

ceramic can be estimated by the Voigt-Reuss-Hill average. In essence the Reuss average (1929) assumes that the stresses are continuous over all grains while the Voigt average (1910) assumes that the strains are continuous over all grains. These estimates correspond to a series and parallel model respectively, fig. 8.2.1. Hill (1952) has shown that these estimates represent an upper and lower bound to the Young's modulus of the polycrystal and suggested that the average of the Voigt and Reuss estimate could be taken as an estimate for the value of E. For cubic crystals the Voigt and Reuss average for the bulk modulus B and shear modulus G are simple related to the single crystal elastic stiffness constants c_{ij} and elastic compliance constants s_{ij}

$$G_V = ((c_{11} - c_{12}) + 3c_{44})/5 \quad G_R = 5/(4s_{11} - 4s_{12} + 3s_{44})$$

$$B_V = B_R = (c_{11} + 2c_{12})/3$$

From B and G Young's modulus E easily can be calculated according to

$$E = 9BG/(3B + G)$$

For other crystallographic systems more complex relations exist. Typical values are in the range of 50 to 400 GPa.

For porous materials many empirical expressions have been proposed. For a limited range of porosity an exponential dependence is often taken:

$$E = E_0 \cdot \exp(-a \cdot p)$$

where E_0 is the Young's modulus of the fully dense material, a an exponent dependent on the pore shape and p the porosity (fig. 8.2.2). Obviously the limiting behaviour at $p = 1$ is incorrect. Another relation which does have the proper limiting behaviour at both $p = 0$ and $p = 1$ is given by

$$E = E_0 (1 - a \cdot p)^n$$

The parameter a is related to the packing geometry and can be considered as the inverse of a critical porosity above which no continuous structure exists anymore. This sets a lower limit of 1 for the value of a. For a cubic packing of particles the critical porosity is 0.476 corresponding to a value of $a = 2.1$. For the most dense packing (rhombohedral) the value of a is about 3.9. The parameter n is related to the pore structure. Its value ranges from about 2.1 for spherical, isolated pores to 4.1 for irregular shaped, interconnected pores.

Apart from these empirical approaches two other possibilities exist to estimate the elastic properties of porous materials. The first is an approach like the 'composite sphere model'. In this approach the porosity is modelled as a single spherical pore in a spherical shaped piece of solid material and this composite sphere is embedded in an effective medium. The effective medium represents the porous material at some distance away from the pore. Taking into account the boundary conditions and the equilibrium equations yields an implicit expression for the elasticity. Even this simple model results in somewhat complicated and what is worse, coupled equations which limits their daily use considerably. The second possibility is to make use of stereological information. A little consideration shows that if one has a piece of porous material of length l to be stressed in the x-

direction the Young's modulus is given by

$$1/E = \left[\int_0^l \frac{dx}{1-p_x} \right] / E_0 l$$

where E_0 is the Young's modulus of the fully dense material and p_x the porosity in the y-z plane at position x. The last quantity can be evaluated by stereological measurements. It should be remarked that this is a rather simple model (forces are homogeneously divided over the available area) and its application to real ceramics has been very limited as yet.

The presence of a preferred orientation (texture) in the ceramic introduces also an anisotropy in the elastic properties. An example for Sr-hexaferrite is shown in fig. 2.3.

For poly-phase materials estimates can also be based on the parallel and series model (fig. 2.1). The expressions for a two-phase material with a (volume) fraction f of a second phase present are

$$E_{||} = E_1 \cdot (1-f) + E_2 \cdot f$$

$$1/E_{\perp} = (1-f)/E_1 + f/E_2$$

Unfortunately these estimates differ widely (fig. 2.4) and only a very rough estimate is obtained by taking the average. Somewhat more sophisticated models based on series and parallel coupling of different materials exist but none is very satisfactory. An approach like the 'composite sphere model' but with the pore replaced by a the second material is another possibility.

Influence on fracture energy

The influence of the microstructural parameters on the fracture energy J is even more pronounced than in the case of the Young's modulus. For a fully dense material for a long time people have said that the fracture energy should be equal to the (thermodynamic) surface energy. Initial experiments seemed to confirm this. It is clear in the mean time, however, that this is not true. Of course, bonds have to be broken to form a fracture surface but in many cases the fracture velocity is that high that surface relaxation only occurs after the crack has passed already. A simple calculation of the energy necessary to break the bonds is in covalently bonded materials a good estimate (SiO₂, B₄C, diamond). Furthermore a fracture surface is not flat while the fracture energy is calculated per projected unit area, limited plastic deformation at the crack tip as well as subsidiary cracking may occur. Typically the fracture energy is 10-100 J/m².

Porosity has a severe influence on the fracture energy. One could think on the stereological arguments that the decrease in J is proportional to the amount of porosity present. In many cases, however, fracture is preferential through the pores. Rice has made plausible that in that case the dependence becomes exponential:

$$J = J_0 \cdot \exp(-b \cdot p)$$

where J_0 is the fracture energy for the fully dense ceramic, b an exponent dependent on the shape of the pores and p the porosity. In those few cases where porosity was the only parameter varied, reasonable agreement was observed (fig. 2.5).

Preferred orientation is also important for the fracture energy. In fig. 2.6 the orientation dependence of the fracture toughness of Sr-hexaferrite is shown. A relatively large difference is observed for the various directions.

While grain size is unimportant (except in special cases) for the Young's modulus, it is rather important for the fracture energy. Unfortunately the issue is confused by the transition from intergranular to transgranular fracture which occurs with increasing grain size. For cubic crystals the value of J is more or less independent of the grain size unless a transition occurs from intergranular to transgranular. For non-cubic materials the anisotropy in thermal expansion coefficient (and Young's modulus) results in stresses at the grain boundaries. If the grains are sufficiently large microcracks can arise resulting in diminished fracture energy (and strength!). The size of this effect is largely dependent on the amount of anisotropy present. In the case of the heavily anisotropic MgTi₂O₅ first an increase in fracture energy is present followed by a decrease at still larger grain size. For the much less anisotropic Al₂O₃ a more or less constant fracture energy is observed (fig. 2.7). In this case for all grain sizes fracture was intergranular due to the presence of a limited amount of porosity at the grain boundaries. The results of various experiments are sometimes rather conflicting. This is due to above mentioned transition from intergranular to transgranular fracture as well as the fact that different methods yield slightly different quantities, e.g. the bend test delivers the fracture initiation energy while the double cantilever beam test gives the fracture propagation energy.

The effect of second phases can be distinguished in two categories. First, the normal effect due to the introduction of tougher second phase particles in the matrix. The increased fracture energy is due to the higher contribution of the particles to the fracture energy in case the fracture plane is through the particles. If the fracture circumvents the particles an increased roughening of the surface is present but also a pinning of the crack front between two particles resulting in an extra energy dissipation. An example of the results of a model experiment are shown in fig. 2.8. Second, the toughening. ZrO₂ exhibits a phase transformation from tetragonal to monoclinic at about 1000°C. If one introduces ZrO₂ particles in a matrix the phase transformation from tetragonal to monoclinic can be wholly or partly avoided through the constraining action of the matrix. The effect on the main crack can be twofold. One way is that the residual stresses in the matrix can cause microcracking in the matrix in the neighbourhood of the cracktip if the main crack extends. The other way is that if the main crack extends the ZrO₂ phase transformation occurs in the neighbourhood of the cracktip thereby dissipating energy. The expected increase in strength occurs only when the particles are well dispersed through the matrix. There is a large chance of introducing larger defects that counteract the increase in toughness (fig. 2.9).

Influence on slow crack growth

The influence of the microstructural characteristics on subcritical crack growth is much less clear. No clear dependence is observed on grain size or porosity. The influence of texture, however, is usually rather pronounced. In many cases the crack, if it grows subcritically,

shows an intergranular fracture surface (fig. 8.2.10) even though fast fracture may occur transgranularly. This is possibly related to impurities segregated at the grain boundaries.

Critical defects

Critical flaws can be distinguished in two categories. First, the fabrication related flaws. Second, the machining related flaws. Within the first category we can distinguish pores, porous zones, inclusions, large grained areas and locally melted spots due to low melting eutectic compositions (impurities). A few examples are shown in figs. 2.11-13.

Machining of ceramics is usually done by diamond grinding. A grinding wheel consists of collection of diamonds bonded on a steel blade by either metal (bronze) or polymer. The action of each individual diamond results in two distinct features (fig. 2.14). First, a plastically deformed zone below the groove. Second, lateral, radial and median cracks. Because the median cracks have the largest extension they are considered to be the most dangerous ones. The consequence is that a circumferentially machined piece of material in general will have an anisotropic strength (fig. 2.15). There is also the possibility that the machining defects themselves have a subcritical size but that they are linked by subcritical crack growth (fig. 2.16). Plotting the strength as a function of grain size the following picture emerges (fig. 2.17). At large grain size the strength is mainly determined by the microstructure, in particular the grain size (region I) and only weakly dependent on the surface quality. An inverse square root dependence can be rationalised. For small grain size the critical defects are grinding defects. The level of strength (region II) is dependent on the severity of the surface machining.

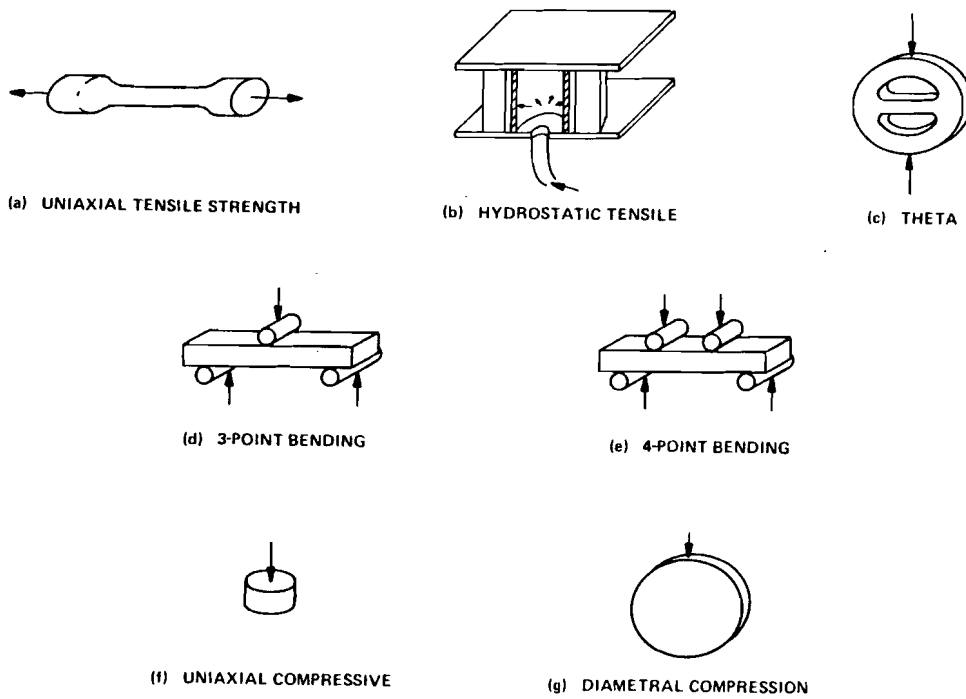


Fig. 1.1 : Various methods of determining the strength of materials.

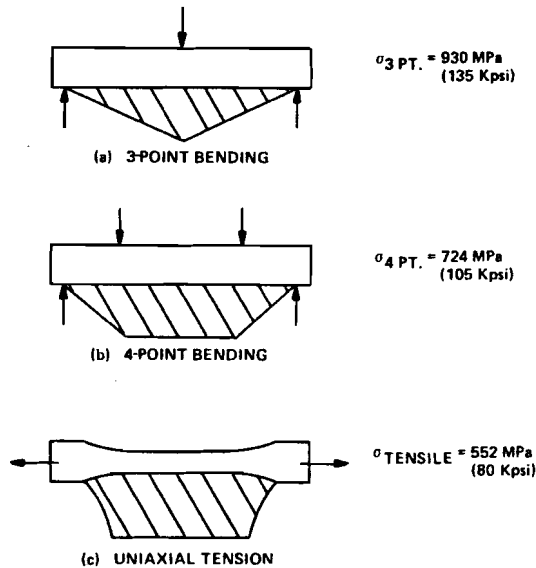


Fig. 1.2 : Stress distribution in tensile, 4-point and 3-point bend specimen of hot-pressed Si₃N₄ showing the decreasing efficiency of these specimens. Typical average strength is indicated. Shaded area represents the tensile stress.

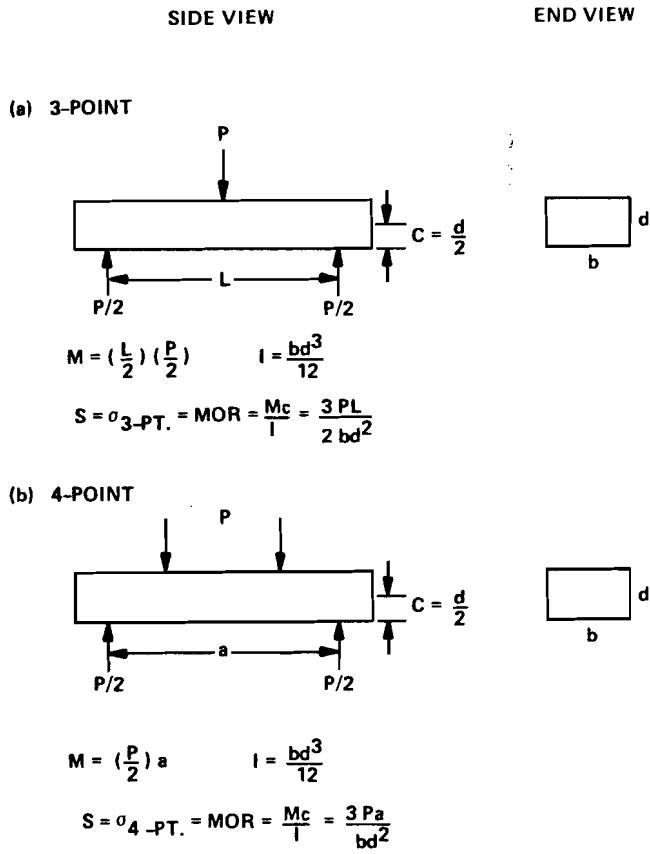


Fig. 1.3 : Formulae for the 3-point and 4-point bend specimens.

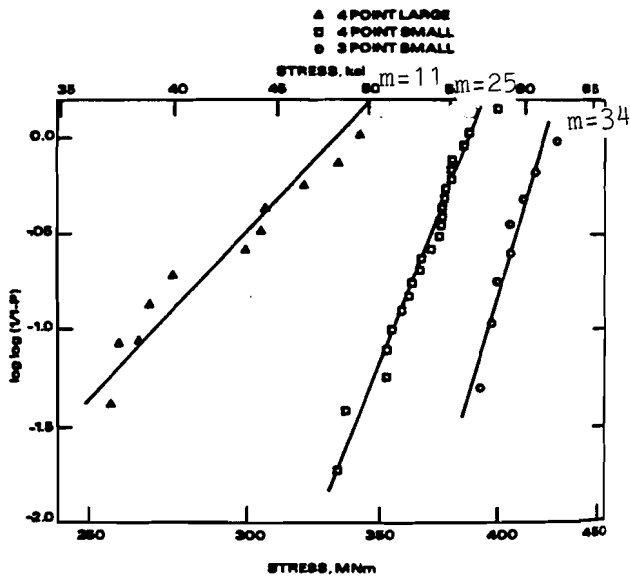


Fig. 1.4 : Effect of specimen size and type on the strength for nominally the same ceramic.

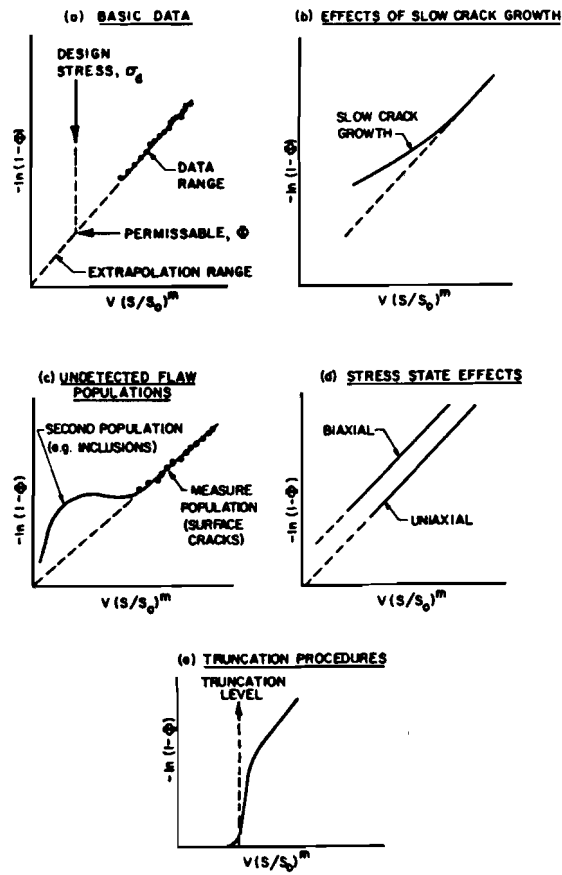


Fig. 1.5 : Pitfalls of limited strength data on applications showing the effect of phenomena influencing the data. A possible solution is truncation indicated in (e).

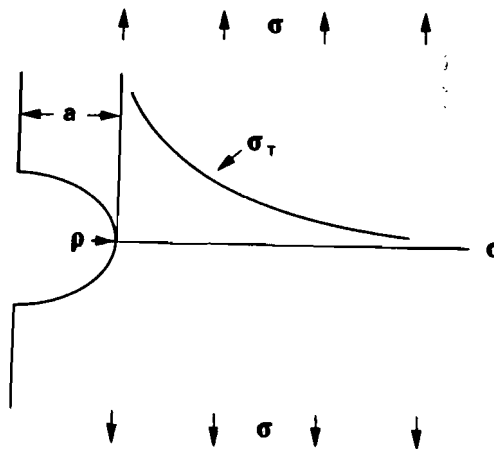


Fig. 1.6 : Schematic of stress concentration in the neighbourhood of a surface defect of depth a and tip radius ρ .

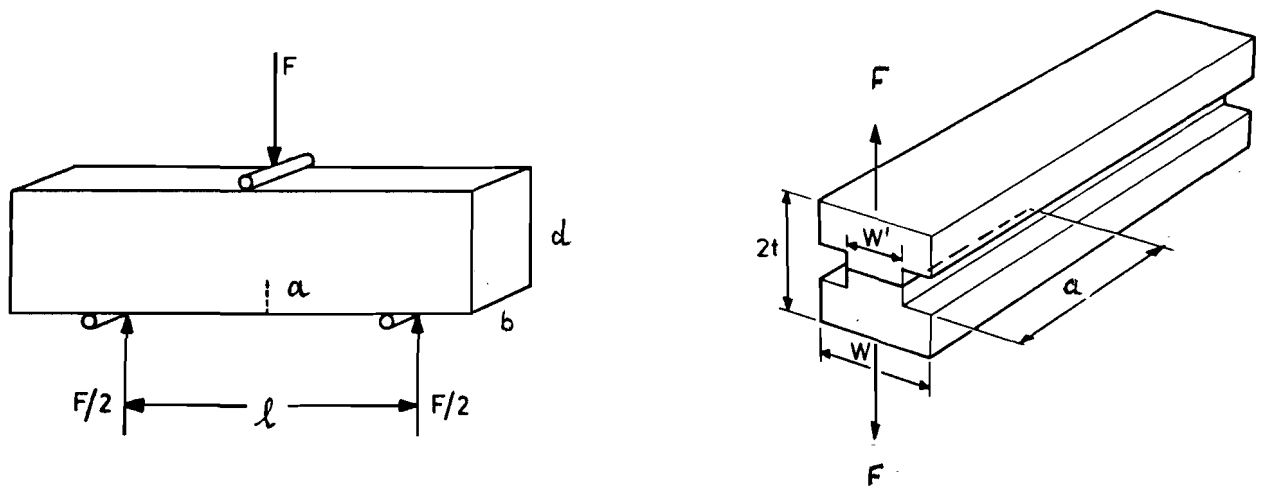


Fig. 1.7 : Measurement of K_{Ic} with the 3-point bend test (left) and double cantilever beam test (right).

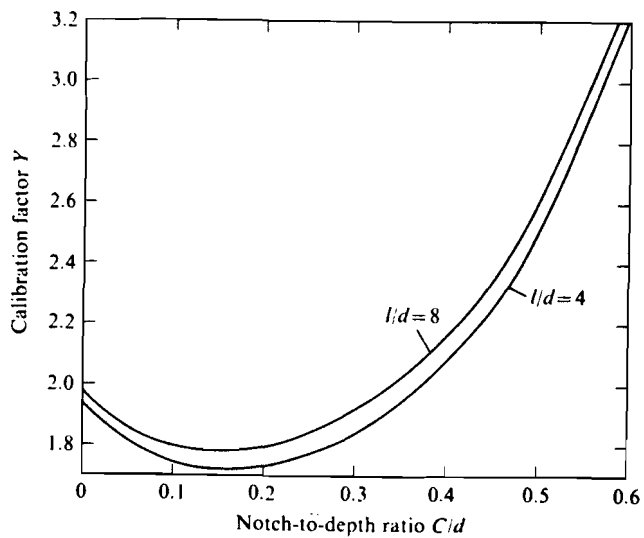


Fig. 1.8 : The compliance factor Y for the K_{Ic} 3-point bend test.

Pulse-echo method

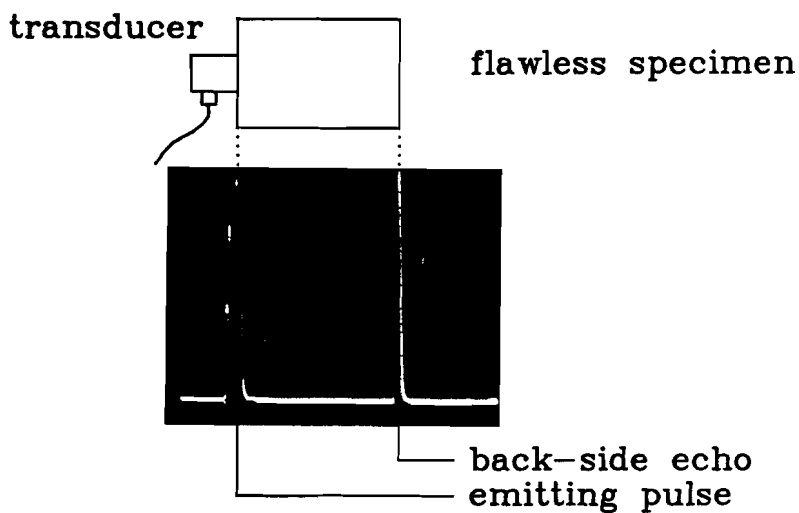


Fig. 1.9 : Principle of the pulse-echo technique for measuring the Young's modulus.

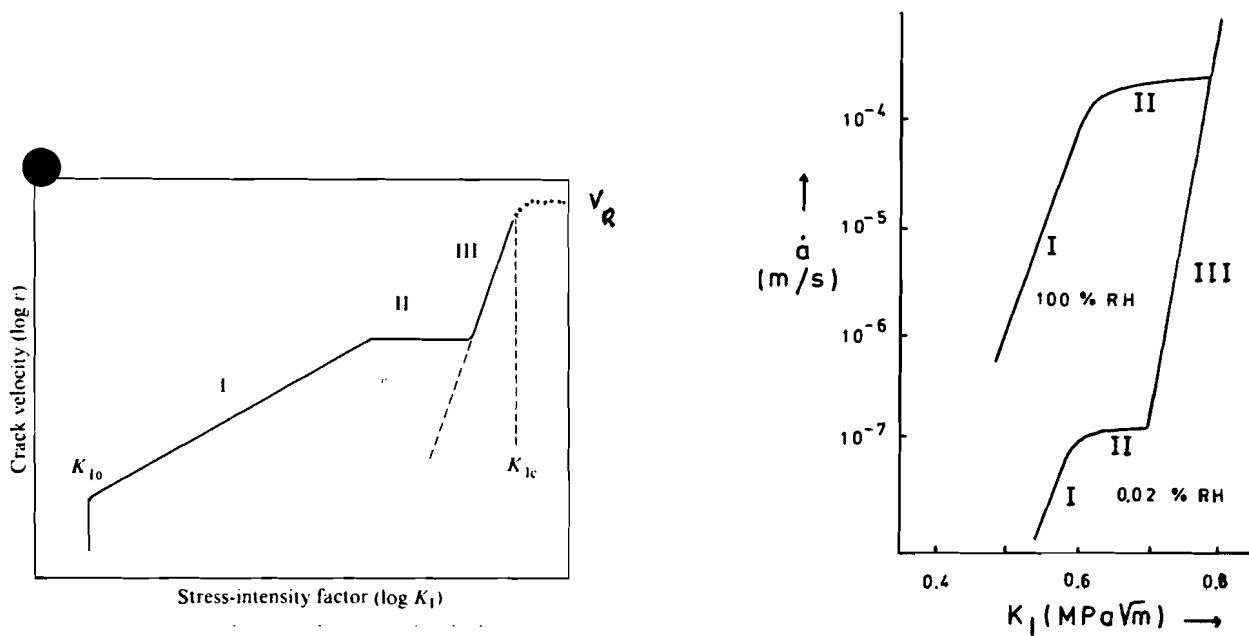
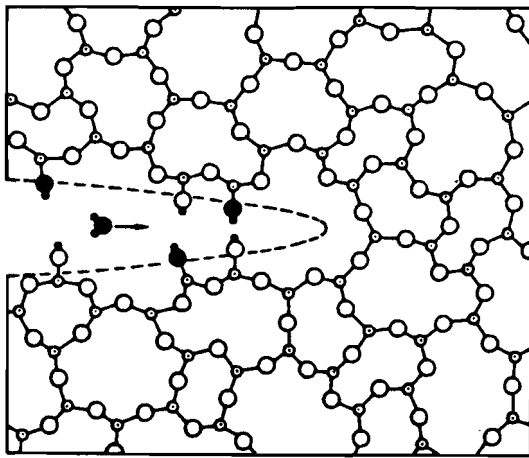
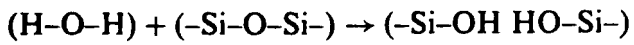


Fig. 1.10 : Schematic of the relation between the crack velocity \dot{a} and the applied stress intensity K_I . The influence of relative humidity is indicated as well. The possible existence of a stress corrosion limit is indicated by K_{Ic} . The maximum crack velocity at catastrophic failure is the Rayleigh wave velocity v_R .



F ↑

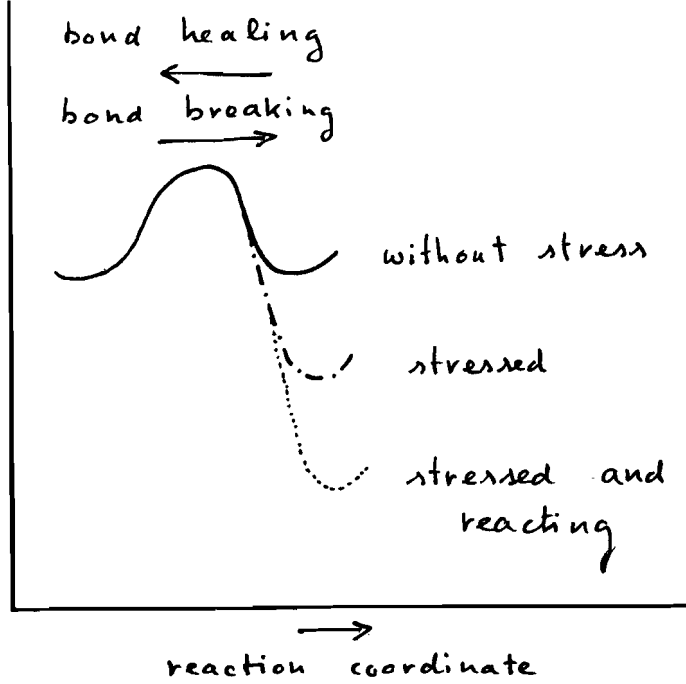


Fig. 1.11 : Schematic of the reaction at the crack tip and the corresponding energy-reaction path diagram.

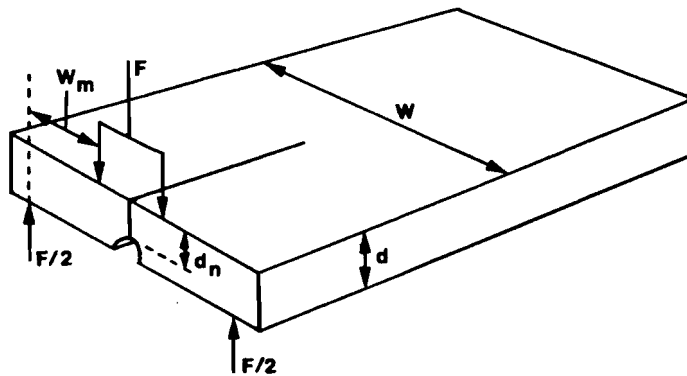


Fig. 1.12 : The double torsion specimen which can be used to determine slow crack growth behaviour as well as the toughness of ceramics.

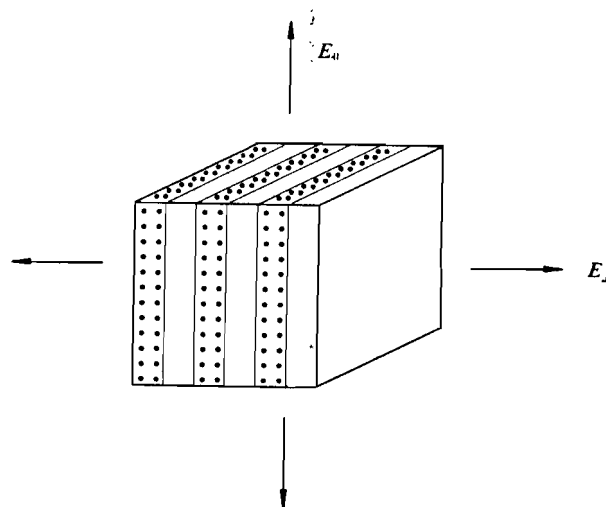


Fig. 2.1 : Schematic of the parallel and series model for estimating the Young's modulus of two-phase ceramics.

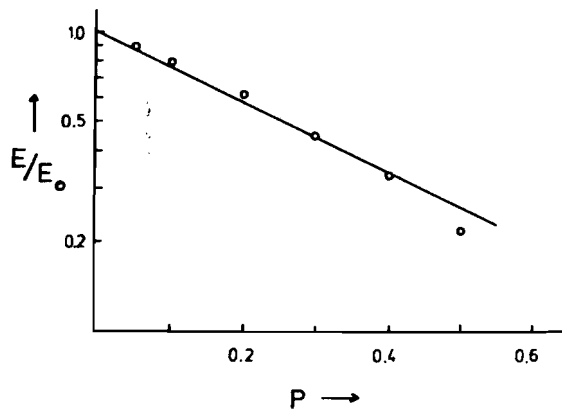


Fig. 2.2 : The dependence of the Young's modulus E of an alumina ceramic as a function of porosity p . In this case the dependence is reasonably well described by an exponential relation with $a = 3$.

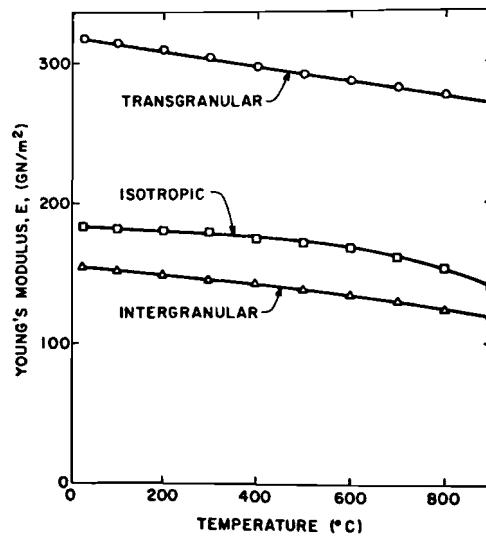


Fig. 2.3 : Influence of texture on the elastic behaviour of Sr-hexaferrite ceramic. The microstructure of this material contains plate-like grains. Transgranular and intergranular indicate fracture perpendicular and parallel to the plates respectively. Isotropic means the corresponding data for a similarly processed material having no texture.

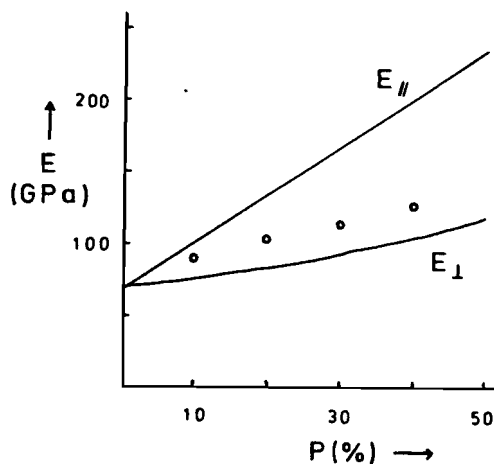


Fig. 2.4 : The elastic behaviour of a glass-alumina composite as a function of volume fraction alumina. Note that the estimate based on the parallel ($//$) and series (\perp) model differ widely.

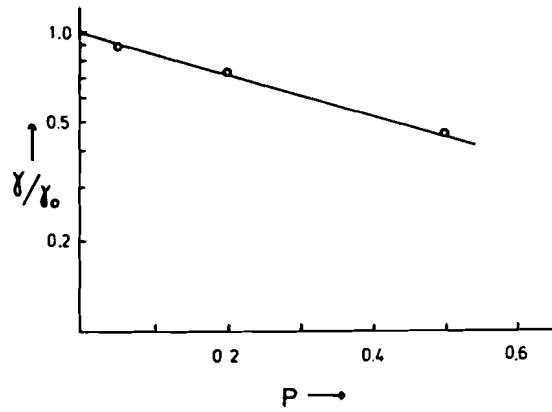


Fig. 2.5 : Influence of porosity on the fracture energy of alumina ceramic where porosity was the only parameter varied.

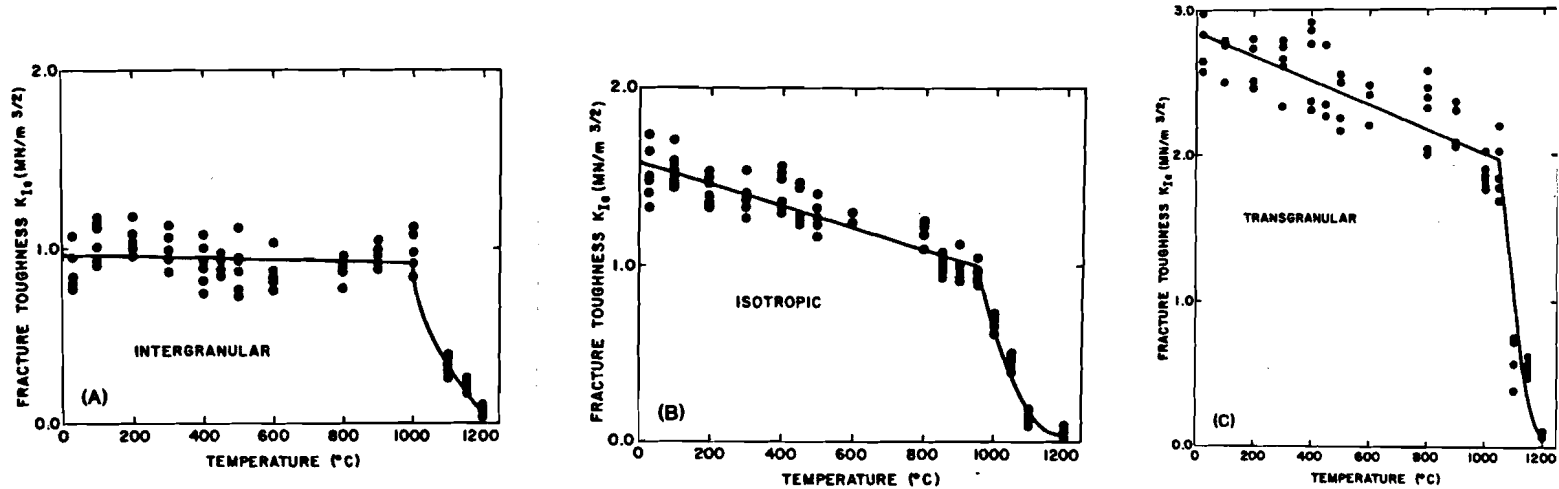


Fig. 2.6 : Influence of texture on the fracture toughness of Sr-hexaferrite ceramic. For terminology see fig. 2.3.

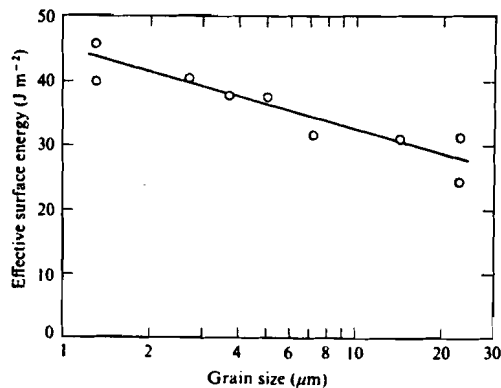


Fig. 2.7 : The fracture energy as a function of grain size for alumina. In this case only intergranular fracture was observed due the presence of a limited amount of porosity at the grain boundaries.

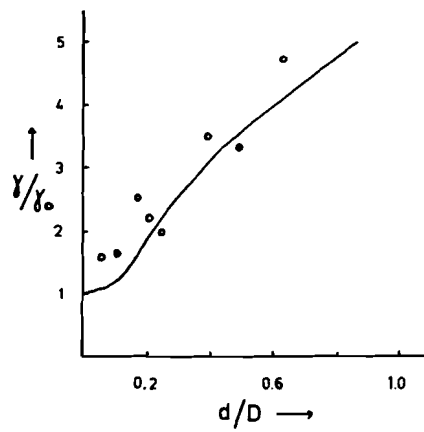


Fig. 2.8 : The (normalised) fracture energy of a glass-alumina composite as function of the ratio d/D where d is the distance between the alumina particles and D is the size of the alumina particles. The solid line represents the prediction of theory.

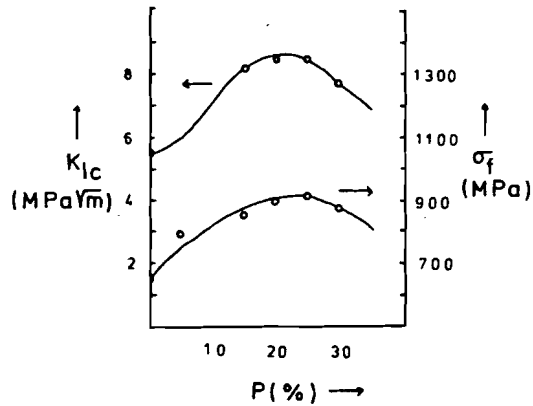


Fig. 2.9 : The strength and fracture toughness of $Si_3N_4-ZrO_2$ composites as a function of volume fraction ZrO_2 . Note the maximum in toughness at about 20 vol % ZrO_2 . The (corresponding) increase in strength is only realised if the ZrO_2 particles are well dispersed.

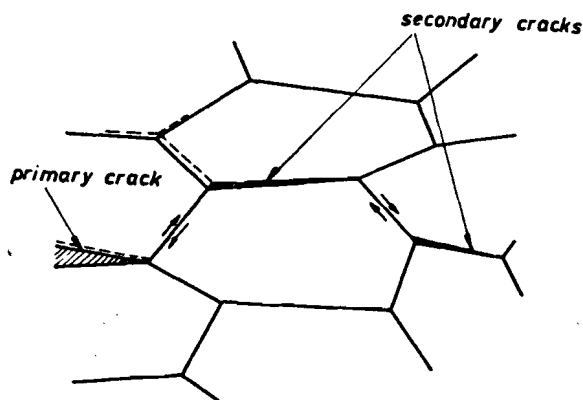


Fig. 2.10 : Subcritical crack growth preferentially along the grain boundaries possibly introducing a network of secondary cracks (process zone).

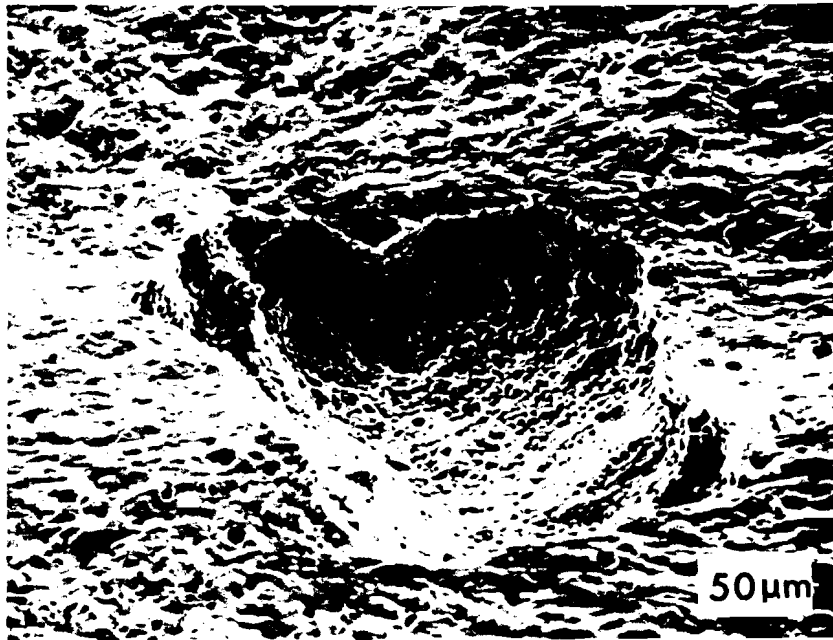


Fig. 2.11 : Strength determining flaw: pore in BaTiO_3 ceramic.

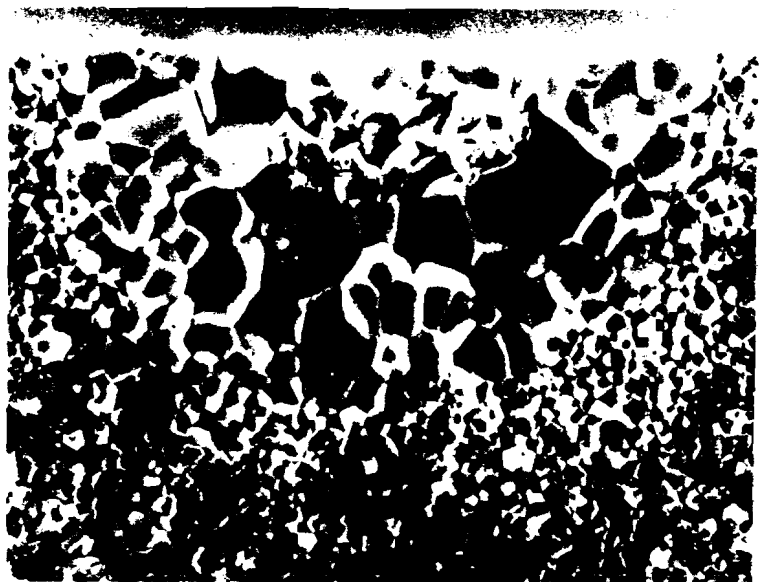


Fig. 2.12 : Strength determining flaw: SiC inclusion in Si_3N_4 ceramic.

Fig. 2.13 : Strength determining flaw: large grained area in hot-pressed alumina ceramic.

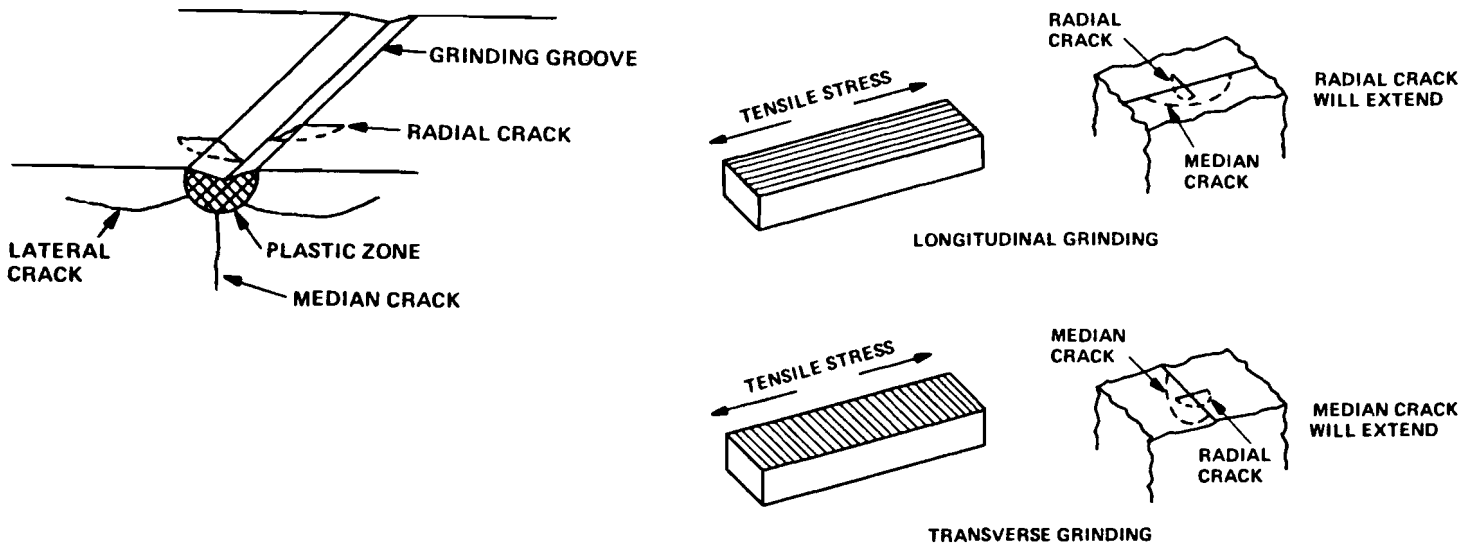


Fig. 2.14 : Schematic of single grinding groove showing the plastic zone and crack system.

Fig. 2.15 : Effect of transverse and longitudinal (circumferential) grinding on the strength of ceramics.

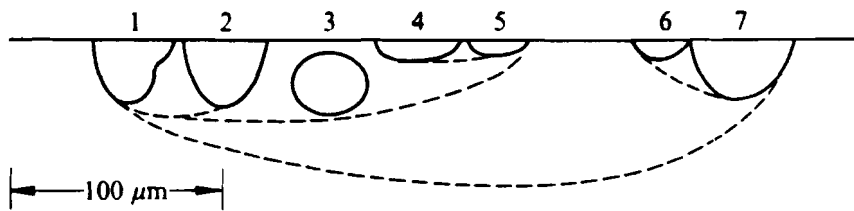


Fig. 2.16 : An array of surface defects and pores that linked together at sub-critical stresses to form a critical defect.

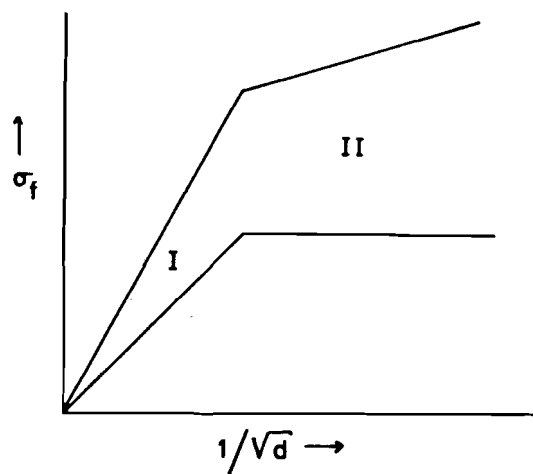


Fig. 2.17 : Schematic of the strength-grain size relation in ceramics. In the large grain size region I the strength is roughly proportional to the inverse square root of the grain size. In the small grain size region II the strength is mainly determined by surface machining.

Syllabus

PATO-cursus

MATERIAALEIGENSCHAPPEN

Overzicht van beschikbare technische keramische materialen -
mechanische eigenschappen in relatie tot microstructuur

Oxidische materialen op basis van Al_2O_3 , ZrO_2 en Al_2TiO_5 -
nitridische materialen, Si_3N_4 en sialons - carbides

Nieuwe ontwikkelingen - composieten

Prof.dr.ing. G. Ziegler

Gründe für das derzeitige Interesse an keramischen Werkstoffen
(Bild 1 und Tab. 1) [1]

Hier ist zunächst einmal zu bemerken, daß Keramik generell keine neue Werkstoffgruppe ist, sondern nur im Hinblick auf die Anwendung in bestimmten Einsatzbereichen, beispielsweise als Konstruktionswerkstoff oder für extreme Temperaturen bei gleichzeitiger Forderung nach speziellen mechanischen, thermischen oder physikalischen Eigenschaften. Ein Beispiel für hochleistungsfähige klassische keramische Werkstoffe ist Aluminiumoxid, das bereits vor mehr als 20 Jahren mit hervorragenden Eigenschaften entwickelt wurde und bei dem in den letzten Jahren nur noch geringe Fortschritte erzielt worden sind. Bekanntlich zeichnen sich nahezu alle klassischen keramischen Werkstoffe durch hohe Härte, geringe Wärmeleitfähigkeit und geringe elektrische Leitfähigkeit sowie hohe Beständigkeit gegen korrosive Medien aus. Diese Eigenschaften bestimmten im wesentlichen bisher die klassischen Anwendungen keramischer Werkstoffe in Bereichen, in denen gute elektrische Isolation, hohe Verschleißfestigkeit oder hohe chemische Beständigkeit gefordert wurden. Darüber hinaus weisen verschiedene keramische Werkstoffe hohe Steifigkeit, geringe thermische Ausdehnung und spezielle physikalische Eigenschaften auf. Viele keramische Werkstoffe haben zusätzlich ein geringes spezifisches Gewicht.

In neuerer Zeit sind keramische Werkstoffe insbesondere durch die gegenüber Metallen hervorragenden Hochtemperatureigenschaften (Bild 1) [2], die sehr guten Verschleißigenschaften, die ausgezeichneten Korrosionseigenschaften und vor allem durch die zuvor nicht erreichten Eigenschaftskombinationen von geringem spezifischen Gewicht, hervorragender Verschleißfestigkeit und guter thermischer und chemischer Beständigkeit interessant geworden. Hier seien nur 2 Beispiele aus dem Hochtemperaturbereich genannt: Als erstes Beispiel Keramik im weiteren Sinne zur thermischen Isolation bei hohen Temperaturen als Wärmeschutz bei Wiedereintrittskörpern (z.B. "ceramic tiles" beim Spacelab), als zweites Beispiel Keramik als hochwarmfester Konstruktionswerkstoff im Turbinenbau für Einsatztemperaturen von ca. 1350°C bei sehr hohen mechanischen und thermischen Belastungen. Der Grund für das starke Interesse an den keramischen Werkstoffen zum jetzigen Zeitpunkt

liegt vor allem darin, daß man heute bestrebt ist, die extrem positiven Eigenschaften der keramischen Werkstoffe zu nutzen und voll auszureizen und damit auch bereit ist, die dafür notwendigen Grundlagenuntersuchungen und technologischen Arbeiten mit großem Aufwand durchzuführen.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß man mit anderen Werkstoffgruppen seit einiger Zeit an Grenzen gestoßen ist und eine Realisierung verschiedener neuer Entwicklungsprojekte mit den bisher bekannten Werkstoffgruppen nicht möglich ist. Einen Lösungsweg sieht man im Einsatz keramischer Werkstoffe. Beispiele hierfür sind die bereits genannten Bereiche Elektronik und Elektrotechnik, Optik, Nukleartechnik, Medizin, vor allem aber auch mögliche Anwendungen im Motorenbau, im Bereich der Energie- und Verarbeitungstechnik, im allgemeinen Maschinenbau, im chemischen Anlagenbau, in der Schmelzmetallurgie sowie in der Raumfahrt. Ein weiterer Grund für den derzeitigen verstärkten Einstieg in die keramischen Werkstoffe liegt darin, daß heute wesentlich günstigere technologische und wissenschaftliche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Entwicklung vorliegen, z.B. verbesserte Rohstoffe, Fortschritte in den Bereichen Pulveraufbereitung, Formgebung, Verdichtungstechnik und Charakterisierung der Werkstoffe sowie ein größeres Verständnis der grundlegenden Einflußfaktoren. Darüber hinaus ist wichtig, daß die Rohstoffe für die hochqualitativen Sinterpulver nahezu unbegrenzt und preiswert zur Verfügung stehen.

Interessante hochfeste und thermisch belastbare ingenieurkeramische Werkstoffe (Bilder 2 bis 32; Tab. 2 bis 31; s. auch Anlage)

Generell kann man sagen, daß die chemischen Verbindungen der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Silicium mit Metallen, aber auch Verbindungen dieser Substanzen untereinander, also Oxide, Carbide, Nitride, Boride und Silicide von Interesse sind (Bild 2) [2]. D.h. es liegt eine umfangreiche Palette von Werkstoffen vor, von denen allerdings bisher erst wenige erforscht und technisch genutzt werden.

Dies soll am Beispiel der hochfesten, hochwarmfesten und thermisch belastbaren keramischen Werkstoffe demonstriert werden. An diese Werkstoffgruppe werden meist extreme Anforderungen hinsichtlich folgender Eigenschaften gestellt:

- Festigkeit
- Warmfestigkeit
- spezifisches Gewicht
- thermische Ausdehnung
- Wärmeleitfähigkeit
- Thermoschockverhalten
- Langzeitverhalten (statisch + zyklisch; mechanisch + thermisch)
- Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie
- Verschleißverhalten.

Für die meisten Einsatzfälle werden hohe Werte dieser Eigenschaften gefordert. Ausnahmen sind die Dichte, die thermische Ausdehnung und die Wärmeleitfähigkeit. Niedrige Dichtewerte werden deshalb angestrebt, um ein hohes Leistungs-/Masse-Verhältnis zu erreichen und um bei rotierenden Teilen die Fliehkräfte zu minimieren. Thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit müssen je nach dem Anwendungsfall eingestellt werden. Für gute Temperaturwechselbeständigkeit sind hohe Wärmeleitfähigkeit und niedrige thermische Ausdehnung erforderlich. Für Isolationszwecke werden niedrige Wärmeleitfähigkeitswerte, für Metall-Keramik-Verbindungen aufgrund der notwendigen Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten an den Metallpartner hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten gefordert. Für verschiedene Anwendungen muß je nach dem Verwendungszweck das Eigenschaftsprofil weiter differenziert werden.

Welche Werkstoffe können diese Anforderungen am ehesten erfüllen?

Bei Zugrundelegung der Auswahlkriterien für hochfeste, hochwarmfeste und thermisch hochbelastete Anwendungen ergibt sich aus dem Eigenschaftsvergleich (Bilder 3-15), vor allem aus der günstigen Kombination einzelner Eigenschaften, daß die Gruppen der Oxide, Nitride und Carbide am besten für diese Anforderungsprofile ge-

eignet sind. Die aussichtsreichsten Werkstoffe innerhalb dieser Gruppen sind Siliciumnitrid (Si_3N_4), Siliciumcarbid (SiC), Zirkonoxid (ZrO_2) und Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5):

- Si_3N_4 und SiC vor allem als Hochtemperaturwerkstoffe für Einsatztemperaturen bis 1400°C aufgrund der guten Hochtemperatureigenschaften, des guten Thermoschockverhaltens und der günstigen Kombination verschiedener Eigenschaften. Beide Werkstoffe gewinnen allerdings auch für Anwendungstemperaturen $<1000^\circ\text{C}$ zunehmend an Bedeutung, Si_3N_4 vor allem im Motorenbau und in der Verarbeitungstechnik, SiC für verschleißfeste Anwendungen.
- ZrO_2 aufgrund der hohen Festigkeit und niedrigen Wärmeleitfähigkeitswerte bei niedrigeren Anwendungstemperaturen und Einsatzfällen, bei denen eine gute Kombination von hoher Festigkeit und guter Wärmedämmung gefordert wird.
- Al_2TiO_5 aufgrund der niedrigen thermischen Ausdehnung und der niedrigen Wärmeleitfähigkeitswerte für Anwendungen, bei denen eine sehr gute Wärmedämmung bei gleichzeitig gutem Thermoschockverhalten erwünscht ist.

Hier muß allerdings noch erwähnt werden, daß hinter jedem Werkstoff verschiedene Stoffsysteme stehen, da man - ähnlich wie bei metallischen Werkstoffen - versucht, ausgehend von den Einstoffsystemen, durch Legierungstechniken Eigenschaftsverbesserungen zu erreichen.

Aus diesen Gründen standen zunächst einmal die Werkstoffe Si_3N_4 und SiC für die Anwendung in Kfz-Gasturbinen und stationären Turbinen sowie ZrO_2 und Al_2TiO_5 im Hinblick auf den Einsatz im Motorenbau in den letzten Jahren im Vordergrund der weltweiten Forschungsaktivitäten. Aufgrund der günstigen Kombination von Eigenschaften zeichnen sich aber insbesondere für Si_3N_4 und SiC zunehmend andere Anwendungen ab.

Derzeitiger Entwicklungsstand (Bilder 33 bis 44; Tab. 32 bis 34)

Im Rahmen dieses Beitrags ist die Beantwortung dieser Frage nur stichwortartig und anhand weniger Beispiele möglich.

Während der letzten Jahre hat man enorme Fortschritte in den Bereichen der Werkstoffentwicklung und Werkstofftechnologie sowie bei der Verbesserung der Eigenschaften (Optimierung und Einstellung bestimmter Eigenschaften) erzielt [3-9]. So erreicht man heute hohe Festigkeitswerte und ist in der Lage, für einen bestimmten Anwendungsfall über die Optimierung des Gefüges bestimmte Eigenschaftswerte gezielt einzustellen. Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen. Bild 33 zeigt als Beispiel für die Werkstoffentwicklung und Eigenschaftsoptimierung die während der letzten 10 Jahre erreichten Festigkeitssteigerungen. Es wurden bei den einzelnen Werkstoffen Eigenschaftsverbesserungen um den Faktor 2 bis 5 erreicht.

So können heute routinemäßig Si_3N_4 -Werkstoffe mit Biegefestigkeitswerten über 800 MNm^{-2} , ZrO_2 -Werkstoffe mit weit über 1000 MNm^{-2} hergestellt werden. Durch Optimierung bekannter und durch den Einsatz neuer technologischer Verfahren können komplizierte Bauteile hergestellt werden. Verschiedene Teile werden heute schon als korrosions-, verschleiß- und thermoschock-beanspruchte oder thermisch-beanspruchte und isolierende Bauteile serienmäßig produziert. Die Hochtemperatureigenschaften (Bilder 36 bis 39) wurden zwar verbessert, der große Durchbruch ist aber bisher noch nicht gelungen. Die Temperaturwechselbeständigkeit konnte durch Gefügeoptimierung vor allem beim Si_3N_4 wesentlich verbessert werden (s. Bilder 41 und 42).

Wesentliche Probleme von der Werkstoffseite

Der fundamentale Nachteil der hochfesten keramischen Konstruktionswerkstoffe ist ihre hohe Sprödigkeit, d.h. die mangelnde Fähigkeit, Spannungsspitzen durch plastische Deformation abzubauen. So liegt die Reißfähigkeit (als Maß für die Duktilität) der besten keramischen Werkstoffe um mehr als den Faktor 2 bis 3 niedriger als die Reißfähigkeit spröder metallischer Legierungen.

Diese Eigenschaft der keramischen Werkstoffe ist durch ihren Kristallaufbau bestimmt, der bei niedrigen Temperaturen eine für gute Duktilitätswerte zu geringe Anzahl von Gleitsystemen aufweist. Die Folgen des geringen Widerstands gegen instabile Rißausbreitung sind die hohe Empfindlichkeit gegen Zugspannungen und die gegenüber metallischen Werkstoffen mangelnde Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und thermische Schockbelastung. Diese negativen Charakteristika erschweren bzw. beschränken den Einsatz keramischer Werkstoffe zum jetzigen Zeitpunkt trotz verschiedener außergewöhnlicher Eigenschaftswerte dieser Werkstoffgruppe.

Das Spröbruchverhalten und die damit im Zusammenhang stehende z.Zt. noch unbefriedigende Zuverlässigkeit ist das Haupthindernis für die stärkere Nutzung des Anwendungspotentials der ingenieurkeramischen Werkstoffe. Kurzfristig kann die Verringerung der Eigenschaftsstreuung und die bevorzugte Belastung der keramischen Werkstoffe durch Druckspannung eine Verbesserung der Situation schaffen, mittel- und langfristig müssen allerdings neue Werkstoffkonzepte realisiert werden.

Ein weiteres wesentliches Problem besteht trotz erzielter Fortschritte nach wie vor in den noch nicht befriedigenden Hochtemperatureigenschaften. Es gibt heute noch kein Material, das hohe Festigkeitswerte über den gesamten Temperaturbereich aufweist.

Darüber hinaus sind von der technologischen Seite noch eine Reihe von Einzelproblemen zu lösen. Beispiele hierfür sind:

- Übertragung der bisher erreichten relativ guten Eigenschaftswerte auf Bauteile
 - reproduzierbare Herstellung von Bauteilen in großen Stückzahlen
 - konturrennahe Herstellung von Bauteilen
 - Verbindungstechnik
 - Qualitätssicherung durch zerstörungsfreie Prüfverfahren
 - statistisch abgesicherte Lebensdauervorhersage sowie
 - keramikgerechtes Konstruieren.
- . Beschichtungen

Entwicklungstendenzen

Aus der Diskussion der Probleme ergeben sich für die Weiterentwicklung der Werkstoffe verschiedene wesentliche Entwicklungstendenzen [1]:

- Die Verringerung der Eigenschaftsstreuung.

Dies kann erreicht werden durch Vermeidung von Fehlern und Rissen, durch Verbesserung der Homogenität und Reinheit sowie durch Optimierung des Gefüges mittels besserer Techniken bei der Pulverherstellung, bei der Grünverarbeitung, bei der Formgebung und bei der Sinterung.

- Die Verbesserung der Warmfestigkeitseigenschaften.

Das Ziel weiterer Entwicklungsarbeiten ist es, den Festigkeitsabfall zu reduzieren und damit Materialien zu entwickeln, die ein hohes Festigkeitsniveau und einen möglichst geringen Festigkeitsabfall bei hohen Temperaturen zeigen. Der entscheidende Punkt ist hier die Optimierung der Korngrenzenphasen.

("grain boundary engineering").

- Die Verbesserung des Sprödbruchverhaltens.

Für den Einsatz der hochfesten keramischen Werkstoffe auf breiter Basis als Konstruktionswerkstoff ist die Verbesserung des Widerstands gegen Rißausbreitung, d.h. die Erhöhung der Rißzähigkeit, eine grundlegende Voraussetzung. Mit monolithischen keramischen Werkstoffen ist dieses Ziel nicht zu erreichen, da hier nur noch graduelle Verbesserungen zu erwarten sind. Der Durchbruch kann hier durch Entwicklung neuer Konzepte erfolgen. Wesentliche Fortschritte zeichnen sich durch den Einbau zweiter Phasen in die keramischen Grundwerkstoffe ab, die durch Einleiten energieverbrauchender Mechanismen im Mikrobereich den Widerstand gegen Rißausbreitung positiv beeinflussen. Dabei bieten sich nach dem heutigen Kenntnisstand prinzipiell zwei Lösungen an: Die Verstärkung einer keramischen Matrix mit keramischen Fasern oder Whiskern sowie die Umwandlungsverstärkung keramischer Werkstoffe durch den Einbau von Teilchen aus ZrO_2 (oder Phasen mit ähnlichem Verhalten) unter kontrollierter Ausnutzung der tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung. Bei beiden Konzepten wird eine Verringerung der Sprödigkeit durch Erhöhung der Bruchenergie und Rißzähigkeit erwartet.

- Die Entwicklung keramischer Werkstoffe mit speziellen mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften.
Hier geht es vor allem darum, neue keramische Werkstoffe zu erforschen und neue Stoffkombinationen, ausgehend von den Einstoffsystemen, zu entwickeln.

Einfluß des Gefüges auf die mechanischen, thermischen und thermomechanischen Eigenschaften (Bilder 45 bis 68; Tab. 35 bis 38)

Bei den Bestrebungen, die Eigenschaften der Hochleistungskeramiken zu verbessern, kommt dem Gefüge eine Schlüsselrolle zu. Durch Optimierung des Gefüges ist es möglich, die Absolutwerte der Eigenschaften zu erhöhen, die Streuung der Eigenschaften zu verringern und definierte Eigenschaftswerte für bestimmte Belastungsfälle einzustellen. Die Grundlage für die Gefügeoptimierung bildet der Zusammenhang zwischen Herstellung, Gefüge und Eigenschaften (Bild 49).

Das Zusammenwirken dieser 3 Schwerpunkte in beiden Richtungen ist die Basis jeder Werkstoffentwicklung. Jeder dieser 3 Schwerpunkte spaltet sich allerdings wiederum in eine große Zahl von Einzelproblemen auf (s. Bild 50).

Zu nennen sind hier die stoffliche Optimierung, der Einfluß der verfahrenstechnischen Parameter, die quantitative Gefügeanalyse und die Korrelation Gefüge-Eigenschaften. Die stoffliche Optimierung schließt die Pulvereigenschaften, die Formgebung und die Optimierung der Konzentration der Sinteradditive ein. Die verfahrenstechnische Optimierung beinhaltet die Abstimmung einer Vielzahl verschiedener technologischer Parameter und darüber hinaus die Möglichkeiten, die die neuen Herstellungstechniken bieten. Die Voraussetzung für die Untersuchung des Zusammenhangs von Gefüge und Eigenschaften ist die Einstellung bestimmter Gefügezustände durch stoffliche und verfahrenstechnische Variation und die quantitative Analyse der verschiedenen Gefügeparameter. Der Quantifizierung des Gefüges, die bisher nicht in ausreichendem Maße betrieben wurde, kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu. Neben den Inhomogenitäten sind vor allem die stereologischen Parameter Korngröße, Korngrößenverteilung und Kornmorphologie sowie die chemische Zusammensetzung und Struktur der meist dünnen Korngrenzfilme zu bestimmen. In einem weiteren Schritt geht es bei der hier diskutierten Werkstoffgruppe um den Nachweis der strukturellen Fehlstellen.

Als Beispiel für die Korrelation Gefüge-Eigenschaften wird der recht komplizierte Zusammenhang zwischen Gefügeparametern, die durch Variation der Pulvereigenschaften und Herstellungsparameter gezielt verändert werden können, und dem Thermoschock- bzw. Thermoermüdungsverhalten diskutiert (s. Bilder 62 bis 68 und Tab. 37 und 38). Hier ist zu beachten, daß die einzelnen mechanischen und thermischen Eigenschaften teils gleichsinnig, teils gegensinnig von den verschiedenen Gefügeparametern beeinflusst werden können (Bilder 51 bis 61 und Tab. 35 bis 37). Durch Optimierung der verschiedenen Gefügeparameter ist es möglich, bei den in Bild 62 gezeigten Ergebnissen die Höchstwerte in den schraffierten Bereichen zu erreichen.

Einfluß der Korngrenzenphasen auf die Hochtemperatureigenschaften (Bilder 69 bis 73)

Während der letzten Jahre hat man enorme Fortschritte auf dem Gebiet der hochfesten keramischen Werkstoffe, insbesondere auf Silicium-Basis (Si_3N_4 , SiC) gemacht. Aber trotz der enormen Anstrengungen, die vor allem im Rahmen der Projekte zur Entwicklung der vollkeramischen Gasturbine weltweit gemacht worden sind, besteht ein wesentliches Problem in den nach wie vor nicht befriedigenden Hochtemperatureigenschaften. Die Eigenschaftsverminderung bei Temperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ verhinderte bisher den breiten Einsatz dieser Werkstoffe bei hohen Temperaturen, obwohl eine Reihe technischer Anwendungsfälle gegeben wäre (Bild 69).

Die Ursache für die Eigenschaftsverminderung bei hohen Temperaturen ist das Erweichen einer amorphen oder teilkristallinen Phase, die in sehr dünnen Schichten (einige Å) und in den Tripelpunkten der Korngrenzen angeordnet ist. Diese Korngrenzenphase entsteht meist über einen Flüssigphasensinterprozeß. Ein Beispiel dafür ist Si_3N_4 , der hochfeste keramische Werkstoff mit der zur Zeit höchsten Warmfestigkeit, der bisher im technischen Maßstab nur durch Initiierung einer Flüssigphasensinterung durch Zusatz meist oxidischer Additive hergestellt werden kann. Durch Zugabe spezieller Additive zum Si_3N_4 , z.B. von Al- und Be-Verbindungen, gelingt es ganz oder teilweise, die Additive während der Sinterung in die sich ausscheidenden Si_3N_4 -Kristalle unter Ausbildung von Mischkristallen einzubauen. Diese Materialien zeigen aufgrund der Mischkristallbildung keinen bzw. nur einen geringen Festigkeitsabfall bei hohen Temperaturen, haben aber den erheblichen Nachteil, daß das gesamte Festigkeitsniveau relativ niedrig liegt (s. Bild 69). Daraus folgt, daß es zur Zeit noch kein Material gibt, das hohe Festigkeitswerte über den gesamten Temperaturbereich aufweist.

Das Ziel der weiteren Entwicklungsarbeiten ist es daher, Materialien zu entwickeln, die ein hohes Festigkeitsniveau und keinen bzw. nur einen möglichst geringen Festigkeitsabfall bei hohen Temperaturen zeigen. Diese Zielsetzung gliedert sich in zwei Zielbereiche (1). Zum einen ist es notwendig, durch den Einsatz spezieller Untersuchungsverfahren den strukturellen und chemischen Aufbau der Werkstoffe im Submikron-Bereich zu verstehen und darauf aufbauend neue Konzepte zur Optimierung der Korngrenzenphase zu entwickeln. Beispiele hierfür sind die oberflächen-spezifischen Verfahren Auger- Elektronen- und Photoelektronen-Spektroskopie, die eine Tiefenauflösung von nur wenigen Nanometern besitzen, und die analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Gerade das letztgenannte Verfahren hat in den vergangenen Jahren durch neue Methoden in der Abbildung, der Elektronenbeugung und der Mikrobereichsanalyse eine stürmische Entwicklung hin zur "analytischen" Transmissionselektronenmikroskopie beschrieben die der Materialforschung neue Aspekte eröffnen. So können in der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie durch die Verwendung sehr kleiner Sonden mittels konvergenter Beugung oder durch An-

wendung der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie Gefügestände im Nanometerbereich strukturell und chemisch charakterisiert werden, was gerade für die Charakterisierung der Korngrenzenphasen von außerordentlicher Wichtigkeit ist.

Neben der detaillierten Charakterisierung spielt die Reduzierung der Korngrenzenphasenmenge und die Einstellung bestimmter Phasen (kristalline Phasen oder amorphe Phasen hoher Viskosität) durch stoffliche und verfahrenstechnische Verbesserungen die entscheidende Rolle (s. Bild 70).

Einfluß des Ausgangspulvers auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen (Bild 75)

Die Pulvereigenschaften bestimmen bei den Hochleistungskeramiken in starkem Maße das Verhalten bei der Grünverdichtung, bei der Formgebung und beim Sintern und damit die Eigenschaften des Endprodukts. Die genaue Charakterisierung der Pulver, die Einstellung bestimmter Pulvereigenschaften und die reproduzierbare Herstellung der Pulver sind daher von enormer Bedeutung.

Als Ausgangsmaterialien für Hochleistungskeramiken verwendet man heute synthetische Rohstoffe, deren Charakteristika gezielt geändert werden können. Die wesentlichen Pulvercharakteristika, die das Sinterverhalten, die Gefügebildung und Gefügehomoogenität sowie die Eigenschaften des Endproduktes in starkem Maße beeinflussen, kann man unterteilen in die morphologischen Eigenschaften, die Reinheit der Ausgangspulver und den kristallographischen Zustand. Durch die Optimierung ist es möglich, die Absolutwerte der Eigenschaften zu verbessern, die Streuung der Eigenschaften zu verringern und damit die Zuverlässigkeit des Endprodukts zu steigern. Dies soll am Beispiel des Si_3N_4 demonstriert werden [10, 11]. In Bild 75 ist der Einfluß verschiedener Charakteristika von technischen Si_3N_4 -Pulvern, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt worden sind, auf die Raumtemperatur- und Hochtemperatureigenschaften von gesintertem Si_3N_4 gezeigt. Ohne zunächst auf Details einzugehen, kann man sehr deutlich erkennen, daß die heute mit verschiedenen Herstellungsverfahren erreichten Pulvercharakteristika zu stark unterschiedlichen Festigkeitswerten führen.

Die Unterschiede in der RT-Festigkeit sind auf Änderungen der Korngröße, vor allem aber auf Änderungen der gestreckten Kornmorphologie zurückzuführen. Die Unterschiede in der Warmfestigkeit werden durch Änderungen der Zusammensetzung und der Struktur der Korngrenzenphase bewirkt. Einen negativen Einfluß auf die Hochtemperatureigenschaften von Si_3N_4 haben der Sauerstoff (s. Material G) und metallische Verunreinigungen, insbesondere Calcium und in Kombination mit Calcium Aluminium und Eisen. Neuere Untersuchungen zeigen dabei zwei interessante Ergebnisse: Auch bei Vorliegen höherer Verunreinigungen können bei relativ niedrigen Sauerstoffgehalten gute Warmfestigkeitswerte erreicht werden (s. Material L). Das Vorhandensein von geringen Mengen an Cl verursacht auch bei hochreinen Pulvern einen starken Festigkeitsabfall bei hohen Temperaturen (s. Material K). Die erste Beobachtung ist damit zu erklären, daß bei niedrigen Sauerstoffgehalten eine bevorzugte Kristallisation der Korngrenzenphase auftreten kann. Das zweite Ergebnis kann damit interpretiert werden, daß der Chlorgehalt die Löslichkeit von Stickstoff in der flüssigen Phase reduziert, die Kristallisation der Korngrenzenphase behindert und damit die Viskosität und die Erweichungstemperatur der Korngrenzenphase herabsetzt. Dies zeigt deutlich, daß selbst geringe Mengen an bestimmten Elementen die Eigenschaften der Hochleistungskeramiken wesentlich beeinflussen können.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, daß es möglich ist, das Gefüge und damit die Eigenschaften des Endprodukts bei den Hochleistungskeramiken ganz wesentlich durch die Pulverzusammensetzung zu beeinflussen.

Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch neue Herstellungstechniken (Bilder 76 bis 78)

In vielen Fällen ist es nur möglich, hochfeste und hochwarmfeste keramische Werkstoffe oder Bauteile aus Hochleistungskeramiken mittels spezieller Techniken herzustellen. Dafür gibt es zwei Gründe: Viele Hochleistungskeramiken, insbesondere die nichtoxidischen keramischen Werkstoffe, weisen einen hohen Anteil an kovalenter Bindung und damit niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten auf. Eine Verdichtung nach den üblichen Sinterverfahren ist daher in vielen Fällen nicht möglich. In diesen Fällen kann die Herstellung durch Anwendung alternativer Techniken und/oder durch zusätzliche Maßnahmen erfolgen:

- Durch Reaktionssintern bei relativ niedrigen Temperaturen, was allerdings meist zu nicht vollständiger Verdichtung führt. Als Folge davon erhält man Werkstoffe, die noch eine gewisse Restporosität oder noch einen Anteil an nichtreagierten Ausgangssubstanzen aufweisen. Dies führt in vielen Fällen zu einer Begrenzung der Eigenschaftswerte.
- Durch Zusatz spezieller Sinteradditive, die eine Verdichtung über einen Flüssigphasen- oder Gasphasenprozeß einleiten.
- Durch die (zusätzliche) Anwendung von Druck, der den Verdichtungs Vorgang bei allen Arten der Sinterung (Feststoff-, Flüssigphasen- und/oder Gasphasensinterung) fördert.
- Durch Verwendung hochaktiver Sinterpulver und durch Erhöhung der Sintertemperatur. In vielen Fällen muß hier allerdings unter speziellen Sinteratmosphären gearbeitet werden, um Zersetzungserscheinungen zu verhindern. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Gasdrucksintern von Si_3N_4 unter hohem N_2 -Druck.

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe, z.B. der Verbundwerkstoffe, werden darüber hinaus weitere Verfahren eingesetzt, beispielsweise das Sol-Gel-Verfahren für oxidische Systeme und das CVD-Verfahren.

Ein weiterer Grund für die Anwendung spezieller Techniken ist die Herstellung von kompliziert geformten Bauteilen ohne die beim Heißpressen oft notwendige aufwendige und kostenintensive Nachbearbeitung, die den Einsatz der Hochleistungskeramiken für einen weiten Anwendungsbereich bisher einschränkt. Durch Entwicklung spezieller Herstellungstechniken, z.B. dem heißisostatischen Pressen (Verdichten unter gleichzeitiger Einwirkung von Temperatur und allseitigem durch Gas übertragenen Druck) oder dem Gasdrucksintern beim Si_3N_4 , besteht die Möglichkeit, die Vorteile des Drucksinterns bei hohen Temperaturen mit der konturennahen Bauteilherstellung zu kombinieren. Darüber hinaus zeichnet sich bei diesem Verfahren durch Anwendung hoher Drucke der Vorteil ab, die Eigenschaftsstreuung zu vermindern und damit die Zuverlässigkeit der Werkstoffe zu steigern. Aber hier gibt

es noch eine Reihe von Problemen, die Grundlagenarbeiten und technologische Entwicklungsarbeiten erfordern. Als Beispiel ist hier die Kapseltechnik beim heißisostatischen Pressen von kompliziert geformten Bauteilen zu nennen, die angewendet werden muß, wenn man von Materialien mit offener Porosität ausgeht. Wichtige Voraussetzungen für das erfolgreiche Kapseln sind: die thermische Stabilität der Kapsel bei Temperaturen bis 2000°C bei gleichzeitig plastischem oder viskosem Verhalten, die chemische Verträglichkeit von Kapsel und Keramikteilen, die Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten des Kapselmaterials und des keramischen Werkstoffs sowie die Entkapselung der verdichteten Teile ohne Beschädigung der Bauteiloberflächen. Durch Entwicklung spezieller Kapseltechniken (Glaspartikel-Kapseltechnik, Sinter-Kapseltechnik) ist es heute möglich, auch kompliziert geformte Bauteile, wie Turbolader oder Turbinenrotoren herzustellen.

Drei Beispiele sollen den erfolgreichen Einsatz dieser neuen Fertigungstechniken demonstrieren [13, 14].

- Die Verringerung der Eigenschaftsstreuung durch eine Nachbehandlung mittels des heißisostatischen Pressens (Bild 76). Der Erfolg hängt hier ganz wesentlich von der Gefügemorphologie des Ausgangsmaterials ab.
- Die Vorteile des Gasdrucksinterns bei der Verdichtung von Si_3N_4 (Bilder 77 und 78).

Dies wird am 3. Beispiel etwas ausführlicher diskutiert.

Der wesentliche Vorteil des Gasdrucksinterns besteht, wie bereits erwähnt, darin, daß aufgrund thermodynamischer Überlegungen mit steigendem Gasdruck höhere Sintertemperaturen angewendet werden können. Die Ergebnisse in Bild 9 zeigen, daß mit steigendem Druck und damit steigender Sintertemperatur die Enddichte ansteigt. Beim Einstufenprozeß ist die Verdichtung allerdings begrenzt. Wesentliche Vorteile bringt der Zweistufenprozeß, der zu nahezu vollständiger Verdichtung führt. Wichtig ist hierbei, daß während des ersten Sinterschrittes geschlossene Porosität erreicht wird. Beim zweiten Sinterschritt genügt dann bereits

ein Gasdruck von 100 bar, um das Material vollständig zu verdichten. Das Gasdrucksintern ermöglicht im Vergleich zum Sintern unter 1 bar N_2 eine Reduktion des Additivgehaltes bzw. die Verwendung refraktärerer Additive. Der Einfluß der Sinteraktivität der Ausgangspulver auf das Verdichtungsverhalten wird mit ansteigendem Druck/Temperatur vermindert und bei Anwendung des Zweistufen-Sinter-Prozesses minimiert.

Damit führt das Gasdrucksintern zu wesentlich besseren Ergebnissen. Allerdings ist das Verfahren sehr sensitiv gegenüber den Additivkonzentrationen und dem Verunreinigungsgehalt der Ausgangspulver. Die Verdampfung der Additive und die daraus resultierende Bildung von Hohlräumen in der flüssigen Phase kann zu einer Verschlechterung des Sinterverhaltens führen.

Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe [15] (Bilder 79 und 80)

Das Prinzip der Umwandlungsverstärkung beruht auf dem Einbau feinsten Teilchen einer zweiten, umwandlungsfähigen Phase. Ein Material, das die geforderten Teilcheneigenschaften in idealer Weise erfüllt und außerdem in großen Mengen verfügbar ist, ist das Zirkoniumoxid. Es besitzt drei Modifikationen mit kubischem, tetragonalem und monoklinem Kristallgitter. Üblicherweise werden ZrO_2 -Teilchen im Matrixmaterial, z.B. Aluminiumoxid, dispergiert und bei etwa 1400-1600°C verdichtet, bei Temperaturen also, bei denen die tetragonale Modifikation vorliegt. Beim Abkühlen wandeln sich die ZrO_2 -Teilchen im allgemeinen in ihre monokline Tieftemperaturmodifikation um, die ein um etwa fünf Prozent größeres Volumen aufweist. Die Volumenausdehnung der in der Matrix eingeschlossenen ZrO_2 -Teilchen ist die Voraussetzung für eine Reihe energieabsorbierender Mechanismen, die sich günstig auf den Bruchwiderstand auswirken.

Zunächst sei jedoch noch auf eine andere Besonderheit im Umwandlungsverhalten der ZrO_2 -Teilchen hingewiesen: Die Temperatur, bei der sich die Umwandlung vollzieht, hängt von der Teilchengröße ab. Beim Abkühlen nach dem Sintern wandeln relativ große Teilchen mit einem Durchmesser von über 1 μm bei etwa 1000°C um, wobei sie in der Matrix durch die Volumenausdehnung unterkritische, d.h. die Festigkeit nicht wesentlich mindernde Mikrorisse erzeugen (Fall 1). Mit abnehmender Teilchengröße wird die Umwandlungstemperatur zu immer tieferen Werten verschoben.

Zwar bewirken auch diese Teilchen Spannungen in der Matrix, die jedoch nicht zur Erzeugung von Mikrorissen ausreichen (Fall 2). Sehr kleine Teilchen mit Durchmessern unter etwa $0,5 \mu\text{m}$ wandeln beim Abkühlen zunächst gar nicht um, weil die Eigenspannung der Matrix die Umwandlung verhindert, sondern bleiben metastabil in der tetragonalen Form erhalten (Fall 3). Erst durch weiteres Abkühlen oder durch äußere Spannungen, also z.B. bei technischen Beanspruchungen, erfolgt die Umwandlung.

Da normalerweise in realen Proben die einzelnen Pulverteilchen nicht alle gleich groß sind, sondern in den Ausgangspulvern ein mehr oder weniger breites Teilchengrößenspektrum vorliegt, treten alle soeben geschilderten Fälle in den Dispersionskeramiken auch nebeneinander auf.

Die Gefügecharakteristika einer Dispersionskeramik können die gefährlichen Spannungsspitzen überkritischer Risse abbauen, was sich in einem Anstieg des Bruchwiderstands auswirkt. Dabei werden die verschiedenen Gefügebestandteile durch spezifische Energieabsorptionsmechanismen wirksam.

Die Rißverzweigung wird durch die bei der Umwandlung erzeugten Mikrorisse entsprechend Fall 1 ausgelöst; sie stellen sozusagen die Weichen für die Aufspaltung eines großen Risses. Große (kritische) Risse werden auf diese Weise verästelt und dadurch geschwächt. Die Rißverzweigung ist in ihrer Wirksamkeit allerdings dadurch stark beeinträchtigt, daß zu hohe Mikrorißdichten von sich aus eine Werkstoffschwächung zur Folge haben.

Die Mikrorißbildung wird wirksam im Bereich der die umgewandelten Teilchen umgebenden Spannungsfelder, also unter Bedingungen, die dem Fall 2 entsprechen; die vor dem kritischen Riß erzeugten Spannungen "reagieren" mit den Spannungsfeldern der Teilchen so, daß sich die angestaute elastische Energie durch die Bildung eines feinen Rißnetzwerkes in Oberflächenenergie umwandelt. Bildlich gesprochen werden kritische Risse in Spannungsfeldern abgebremst. Die Matrix kann wie ein Metall "nachgeben", mit dem Unterschied, daß die Rißverästelungen die Funktion der bei der Plastizität wirksamen Versetzungen übernehmen.

Der Mechanismus der spannungsinduzierten Umwandlung setzt Gefügebestandteile nach Fall 3 voraus, also dispergierte ZrO_2 -Teilchen in der tetragonalen Kristallform. Im Moment einer äußeren Belastung wandeln sich diese metastabilen Dispersoide in die stabile monokline Form um. Durch die damit gekoppelte Volumenzunahme entstehen Druckspannungen in der Matrix, die den Bruchspannungen entgegenwirken; die Rißspitze wird gewissermaßen "zugedrückt".

Hinzu kommt die Rißablenkung, die praktisch in allen eingelagerten Teilchen erfolgen kann. Dieser Mechanismus bringt den kritischen Riß vom kürzesten Weg ab und zwingt ihn zu energieverzehrenden Umwegen, auf denen er außerdem mit erhöhter Wahrscheinlichkeit den "Attacken" der anderen Mechanismen ausgesetzt ist.

Das Konzept der Umwandlungsverstärkung ist allgemeingültig und hat sich bei vielen Keramiken als wirksam erwiesen.

Die Umwandlungsverstärkung wird heute bereits vereinzelt industriell genutzt. In Zukunft ist auf dem Gebiet der Umwandlungsverstärkung eine größere Palette von Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erwarten. Allerdings gibt es bei dieser Werkstoffgruppe noch eine Reihe von Problemen: So konnten bisher weder ein schadenstoleranteres Verhalten durch Vermeiden des katastrophalen Rißfortschritts noch Verbesserungen im Thermoermüdungsverhalten erreicht werden. Außerdem sind die bei dieser Werkstoffgruppe wirksamen Verstärkungsmechanismen nur bis zu begrenzten Temperaturbeanspruchungen wirksam.

Damit ergibt sich als aussichtsreichstes Konzept über den gesamten Temperaturbereich die Whisker-/Faser-Verstärkung.

Verbesserung des Spröbruchverhaltens keramischer Werkstoffe durch Verstärkung mit keramischen Whiskern und Fasern (Bilder 81 bis 106 und Tab. 39)

Das Hauptproblem aller keramischen Werkstoffe ist, wie bereits erwähnt, das Spröbruchverhalten und die damit im Zusammenhang stehende z.Zt. noch unbefriedigende Zuverlässigkeit. Das erfolgversprechendste Konzept, dieses Problem zu lösen, ist nach dem heutigen Kenntnisstand die Verstärkung keramischer Materialien mit keramischen Whiskern oder Fasern (s. Bilder 81 und 82). Die Eigenschaften einiger Verstärkungskomponenten sind in Bild 86a und 86b sowie in Tab. 39 [16] zusammengefaßt.

Die Grundidee dieser Entwicklungsrichtung ist, daß durch den Einbau der Whisker und Fasern Mechanismen initiiert werden, die Energie absorbieren und damit das Rißausbreitungsverhalten positiv beeinflussen. Nach dem heutigen Kenntnisstand können dabei folgende Mechanismen ablaufen: Spannungsübertragung vom Matrixwerkstoff auf die hochfesten Verstärkungskomponenten durch Einbau von Fasern mit hohem E-Modul; die Erzeugung von Druckspannungen in der Matrix durch Einlagerung von Fasern mit höherem thermischen Ausdehnungskoeffizienten; die Hemmung des Rißfortschritts durch die Fasern oder Whisker; die Auslenkung der Risse entlang der Grenzfläche Faser-Matrix sowie die Mikrorißbildung infolge unterschiedlicher Eigenschaften von Faser und Matrix. Bei den whisker- und faserverstärkten Werkstoffen kann es dabei zu einer Überlagerung der verschiedenen Mechanismen kommen. Diese Verformungsmechanismen führen dazu, daß die Kraft-Dehnungskurve einen pseudoplastischen Verlauf zeigt, obwohl die Mikrobrüche weiterhin spröde erfolgen (s. Bild 87).

Die Entwicklungsarbeiten führten bereits bei der Verstärkung von verschiedenen Gläsern und Glaskeramiken mit C-, SiC- und Al_2O_3 -Fasern zu einer erheblichen Erhöhung der Rißzähigkeit und Bruchenergie bei gleichzeitiger Verbesserung von Festigkeit, E-Modul und Ermüdungsverhalten [1]. So wurden bei diesen Werkstoffen Spitzenwerte der Rißzähigkeit von $22 \text{ MNm}^{-3/2}$ erreicht; das sind Werte, die in der Größenordnung metallischer Werkstoffe liegen. Die Verstärkung mit hochfesten Fasern brachte damit gegenüber der unverstärkten Matrix eine Verbesserung der Rißzähigkeit um nahezu eine Zehnerpotenz. Die Entwicklung von United Technology hat bereits zu einem industriellen Produkt geführt (COMPGLAS). Auch im Labormaßstab wurden bereits bei der Whisker- und Faserverstärkung von Al_2O_3 und Si_3N_4 vielversprechende Ergebnisse erzielt (s. Bild 88).

Einige typische Ergebnisse für verschiedene Werkstoffgruppen, die auch im wesentlichen den derzeitigen Entwicklungsstand widerspiegeln, sind in den Bildern 15 bis 32 dargestellt:

- SiC (Nicalon)-Faser-verstärkte LAS-Glaskeramik (Bilder 89 bis 92) [17, 18]
- SiC-Whisker-verstärktes Al_2O_3 (Bilder 93 bis 96) [19, 20]
- SiC-Whisker-verstärkter Mullit (Bild 97) [21]
- SiC-Faser-verstärktes SiC (Bilder 98 bis 101) [22, 23, 24]
- SiC-Whisker-verstärktes Si_3N_4 (Bilder 102 bis 104) [25, 26]
- SiC-Faser-verstärktes reaktionsgesintertes Si_3N_4 (Bilder 105 und 106) [22]

Der große Vorteil dieser faserverstärkten Verbundwerkstoffe besteht darin, daß die matrixspezifischen Eigenschaften, wie die Hochtemperatureigenschaften, die Verschleißfestigkeit und die gute thermische und chemische Beständigkeit, erhalten bleiben. Mit dieser Entwicklungsrichtung ist damit die Möglichkeit gegeben, als wichtige Ergänzung zu den bereits vorliegenden monolithischen ingenieurkeramischen Werkstoffen bruchzähe, unkritisch versagende, schadenstolerante und noch höher belastbare faserverstärkte keramische Werkstoffe verfügbar zu machen. Bei einer erfolgreichen Entwicklung wäre die Grundlage für den umfassenden Durchbruch der keramischen Werkstoffe geschaffen. Das Konzept der faserverstärkten Werkstoffe wird weltweit verfolgt, wobei insbesondere die großen, von den Regierungen geförderten Programme in USA und Japan zu erwähnen sind.

Die Entwicklung dieser neuen Werkstoffgruppe wirft allerdings eine Vielzahl von Problemen auf, die den Problembereich der monolithischen keramischen Werkstoffe weit übersteigt.

Zu nennen sind in diesem Zusammenhang einige wesentliche Probleme: die Entwicklung geeigneter Verstärkungskomponenten, Whisker oder Fasern mit hoher thermischer Stabilität bis zu Temperaturen von ca. 2000^oC; die Steuerung der Grenzflächeneigenschaften zwischen Faser und Matrix, der eine Schlüsselrolle für das Eigenschaftsspektrum der Verbundwerkstoffe zukommt; die Vielzahl technologischer Probleme bei der Herstellung der whisker- und langfaserverstärkten Verbundwerkstoffe sowie die bruchmechanische Beschreibung des Schadensverhaltens dieser Verbundwerkstoffe, das neue Konzepte erfordert. Die Arbeiten auf dem Gebiete der whisker- und faserverstärkten Werkstoffe stehen noch ziemlich am Anfang. Sie sind einerseits noch stark grundlagenorientiert, müssen aber andererseits schon in der Entwicklungsphase technologie- und anwendungsorientiert sein, um schon frühzeitig durch die Zusammenarbeit von Werkstoffwissenschaftlern, Konstrukteuren und Anwendern die gerade bei dieser Werkstoffgruppe so wichtigen konstruktionsrelevanten Probleme zu berücksichtigen. Sie werden mit Sicherheit einen sehr hohen Entwicklungsaufwand erfordern, aber die Voraussetzung dafür bilden, daß die keramischen Werkstoffe als Hochleistungswerkstoffe bei extremen Beanspruchungen eine breitere Anwendung finden.

Literatur

- [1] G. Ziegler: Keramik - eine Werkstoffgruppe mit Zukunft?
Z. Metall, im Druck.
- [2] G. Ziegler: Microstructural Aspects of Thermal Stress Resistance of High-Strength Engineering Ceramics.
Part I: Data of Thermal Stress Resistance of Engineering Ceramics, Z. Werkstofftech. 16 (1985) 12-18;
Part II: Influence of Microstructure on Thermal Shock Resistance of Engineering Ceramics, 44-55;
Part III: Improvement of Thermal Stress Resistance of Engineering Ceramics, 81-88.
- [3] Tagungsband "Keramische Hochleistungsbauteile für den Motoren- und Triebwerksbau", 22. Febr. 1985 Baden-Baden, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik.
- [4] W. Bunk, M. Böhmer, H. Kißler: "Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III", Statusseminar 13.-15. Februar 1984, Bad Neuenahr, Springer-Verlag.
- [5] Proc. of the First Internat.Symp. "Ceramic Components for Engine", ed. by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, Verlag KTK Scientific Publ./Tokyo 1984.
- [6] Proc. of the Second Internat.Symp. "Ceramic Materials and Components for Engine", ed. by W. Bunk and H. Hausner, Verlag Dt. Keram.Ges. 1986.
- [7] G. Ziegler: Microstructural Effects on Properties and New Processing Techniques of Silicon Nitride, Z. Werkstofftech. 14 (1983) 147 - 156 und 189 - 196.
- [8] G. Ziegler: Microstructural Aspects of Thermal Stress Resistance of High-Strength Engineering Ceramics.
Part I: Data of Thermal Stress Resistance of Engineering Ceramics, Z. Werkstofftech. 16 (1985) 12 - 18;
Part II: Influence of Microstructure on Thermal Shock Resistance on Engineering Ceramics, 44 - 55;
Part III: Improvement of Thermal Stress Resistance of Engineering Ceramics, 81 - 88.
- [9] G. Wötting, G. Ziegler: Dichtes Siliciumnitrid: Physikalisch-chemische Grundlagen, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Sprechsaal (1986).

- [10] G. Wötting, G. Ziegler: Powder Characteristics and Sintering Behaviour of Si_3N_4 -Powders, Powder Met. Internat. 18 (1986) 25-32.
- [11] W. Braue, G. Wötting, G. Ziegler: Influence of Impurities in Different Processed Si_3N_4 Powders on High Temperature Properties of Sintered Materials, Special Ceramics 8 (1986) 71-80.
- [12] J. Heinrich: Beitrag zur Technologie des heißisostatischen Pressens einiger nichtoxidischer keramischer Werkstoffe, cfi/Ber. Dt. Keram. Ges. 62 (1985) 222-228.
- [13] G. Ziegler, G. Wötting: Post-Treatment of Pre-Sintered Silicon Nitride by Hot-Isostatic Pressing, Internat. J. High Technology Ceramics 1 (1985) 31-58.
- [14] G. Wötting, G. Ziegler: Sintering of Si_3N_4 Powder Compacts under High Nitrogen Pressure, Proc. of the 6th CIMTEC World Congress on High Tech Ceramics, Milan/Italy, June 23-28, 1986.
- [15] G. Petzow: Hochleistungskeramiken - eine neue Werkstoffgeneration, Sonderdruck aus dem Jahrbuch 1986 der Max-Planck-Gesellschaft, S. 62-77.
- [16] D. Rouby: Verbundwerkstoffe mit Keramikfasern und -Matrix in: Tagungsband der II. Deutsch-Franz. Tagung über Technische Keramik Aachen, 4.-6. März 1987, franz. S. 265-286, dt. S. 78-109.
- [17] J.J. Brennan, K.M. Prewo: in: K.M. Prewo in: Proc. 21th. Ann.Conf.Sc.Ceramics "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics", July 17-19, Penn. State Univ. (1985) 529-547.
- [18] K.M. Prewo, J.J. Brennan, G.K. Layden: Fiber Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Applications, Ceramic Bull. 65 (1986) 305-313.
- [19] T.N. Riggs, P.F. Becker: Whisker Reinforced Ceramic Composites in: Proc. 21th. Ann.Conf.Sc.Ceramics "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics", July 17-19, Penn. State Univ. (1985) 639-647.
- [20] J. Kolaska, K. Dreyer: Keramik als Spannungswerkstoff, Sonderdruck zu den 1. Duisburger Sonderkeramik Tagen am 20. und 21. Febr. 1986, Krupp WIDIA GmbH, HA Werkzeugtechnik.

- [21] S.C. Samanta, S. Musikant: SiC-Whiskers-Reinforced Ceramic Matrix Composites in: Proc. of the "9th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials", ed. by F.D. Gac, Publ. by the Am.Ceram.Soc. (1985) 663-672.
- [22] P. R. Naslain: Inorganic Matrix Composite Materials for Medium and High Temperature Applications: A Challenge to Materials Science in: "Development in the Science and Technology of Composite Materials", ed. by A.R. Bunsell et.al, First ECCM - 24.-27.9.1985, Bordeaux France, S. 34-45.
- [23] G. Bernhart et.al: in: Fibrous Ceramic Composite Materials Processing and Properties von R. Naslain, J. de Physique (1986) C1-703.
- [24] E. Fitzer, R. Gadow: Fiber-Reinforced Silicon Carbide, Ceramic Bull. 65 (1986) 326-335.
- [25] S.T. Buljan: Silicon-Nitride-Metal Carbide Composites in: "Ceramic Technology for Advanced Heat Engine Project Semianual Progress Report for Period, Oct. 1985 through March 1986", ed. by D.R. Johnson, ORNL/TM-10079, (1986) 32-45.
- [26] H. Kolaska, K. Dreyer, N. Reiter: Property Improvements in Various Ceramics through Whisker Reinforcement, Sonderdruck zu "The Technical Program of PM '86" vom 7.-11.7.1986 in Düsseldorf, Krupp WIDIA GmbH, HA Werkzeugtechnik.
- [27] R.T. Bhatt: Mechanical Properties of SiC Fiber-Reinforced Reaction-Bonded Si_3N_4 Composites, NASA Techn. Memorandum 87085, USA AVSCOM Techn.Rep. 85-C-14.

Vergleich der Eigenschaften
von metallischen und
keramischen Werkstoffen

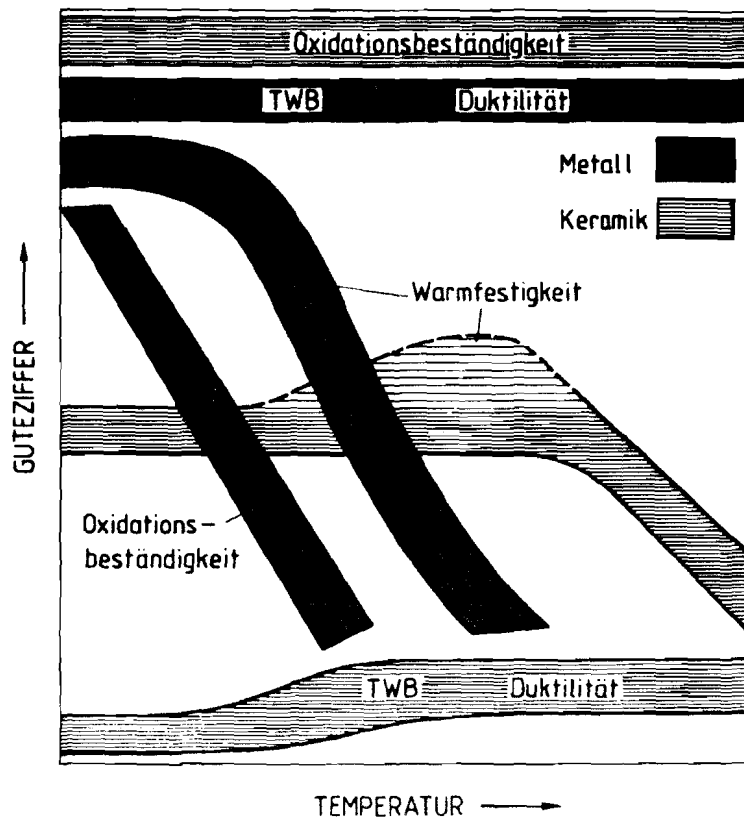


Bild 1: Vergleich wichtiger Eigenschaften für den Hochtemperatur-einsatz (Warmfestigkeit, Oxidationsbeständigkeit, Duktilität, Temperaturwechselverhalten) von metallischen und keramischen Werkstoffen (relative Werte, gekennzeichnet durch einen Gütefaktor) [2].

Tab. 1: Vergleich wichtiger Eigenschaften von metallischen und keramischen Werkstoffen.

Eigenschaft	Metallische Stoffe	Keramische
Warmfestigkeit	—	+
Oxidations.-Best.	—	+
TWB.	+	—
Verformbarkeit	+	—
Dichte	mittel - hoch	niedrig
Härte	niedrig - mittel	hoch
el. Leitfähigkeit	Leiter	Isolatoren
therm. Leitfähigkeit	gut	schlecht - gut
Schmelzpunkt	bis 3400°C	• bis 4000°C

Eigenschaften interessanter hochfester
und thermisch belastbarer ingenieur-
keramischer Werkstoffe

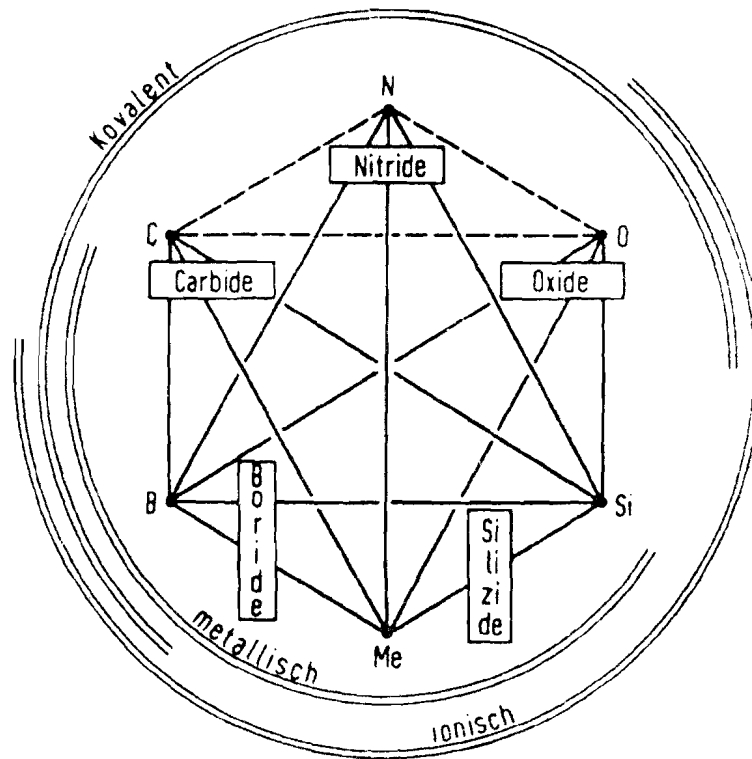


Bild 2: Wichtige keramische Werkstoffe und deren Bindungsverhältnisse [2].

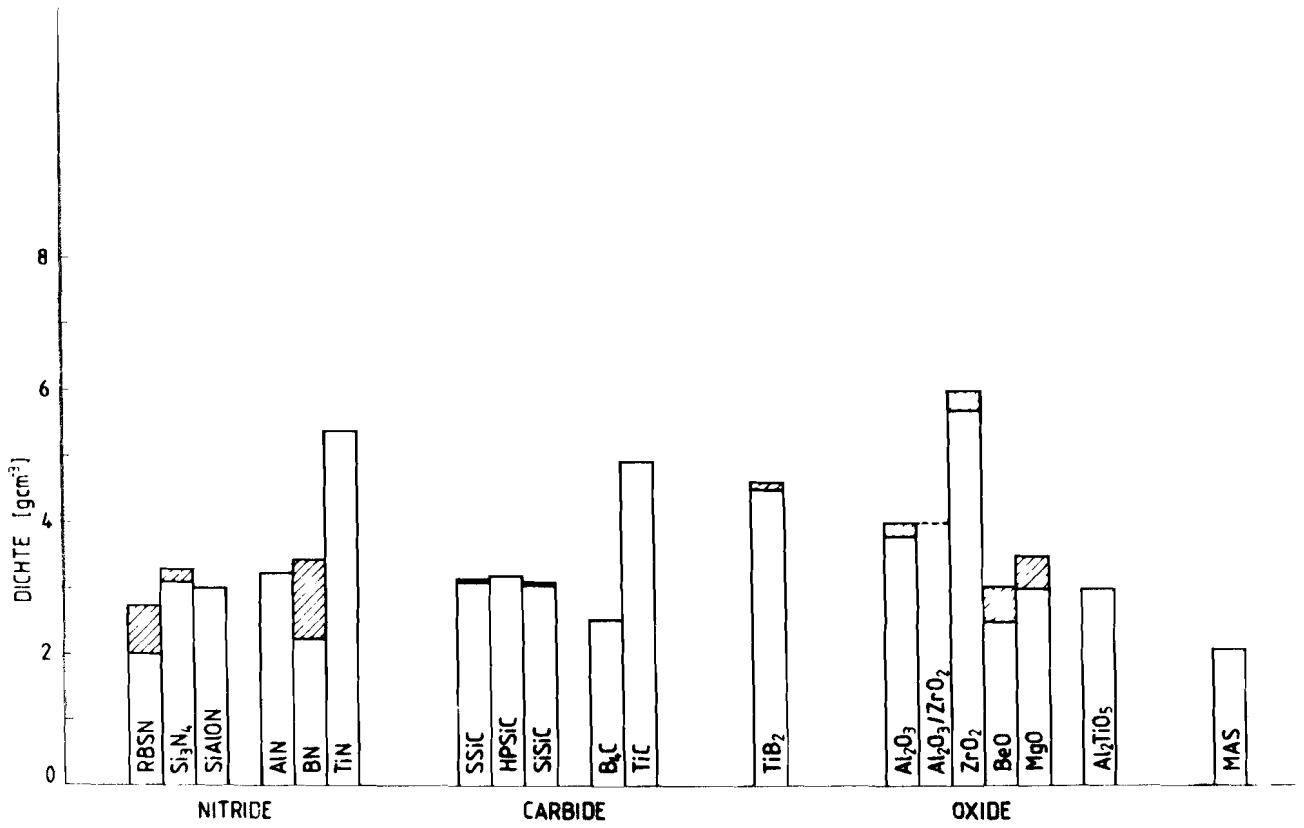


Bild 3: Dichte verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

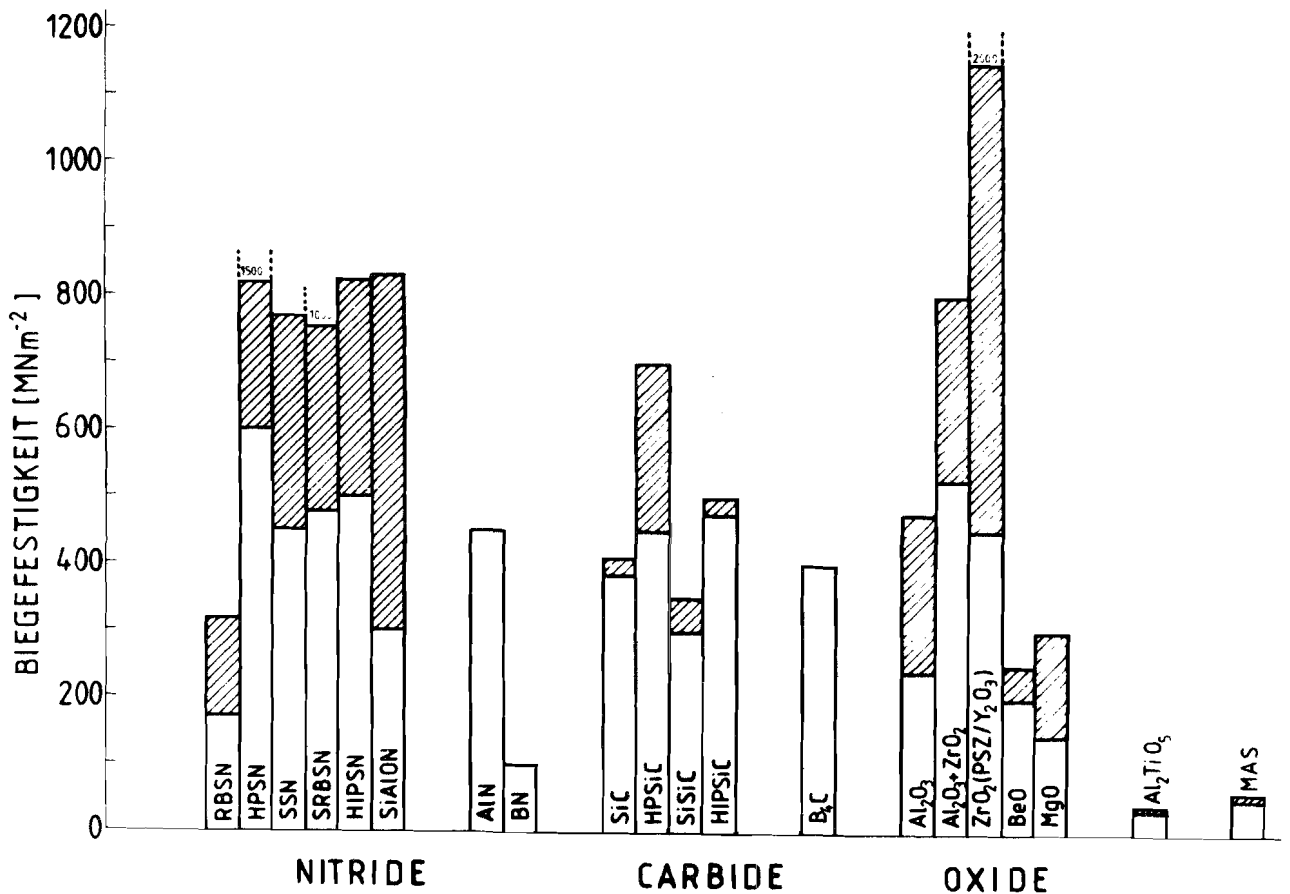


Bild 4: Biegefestigkeit verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

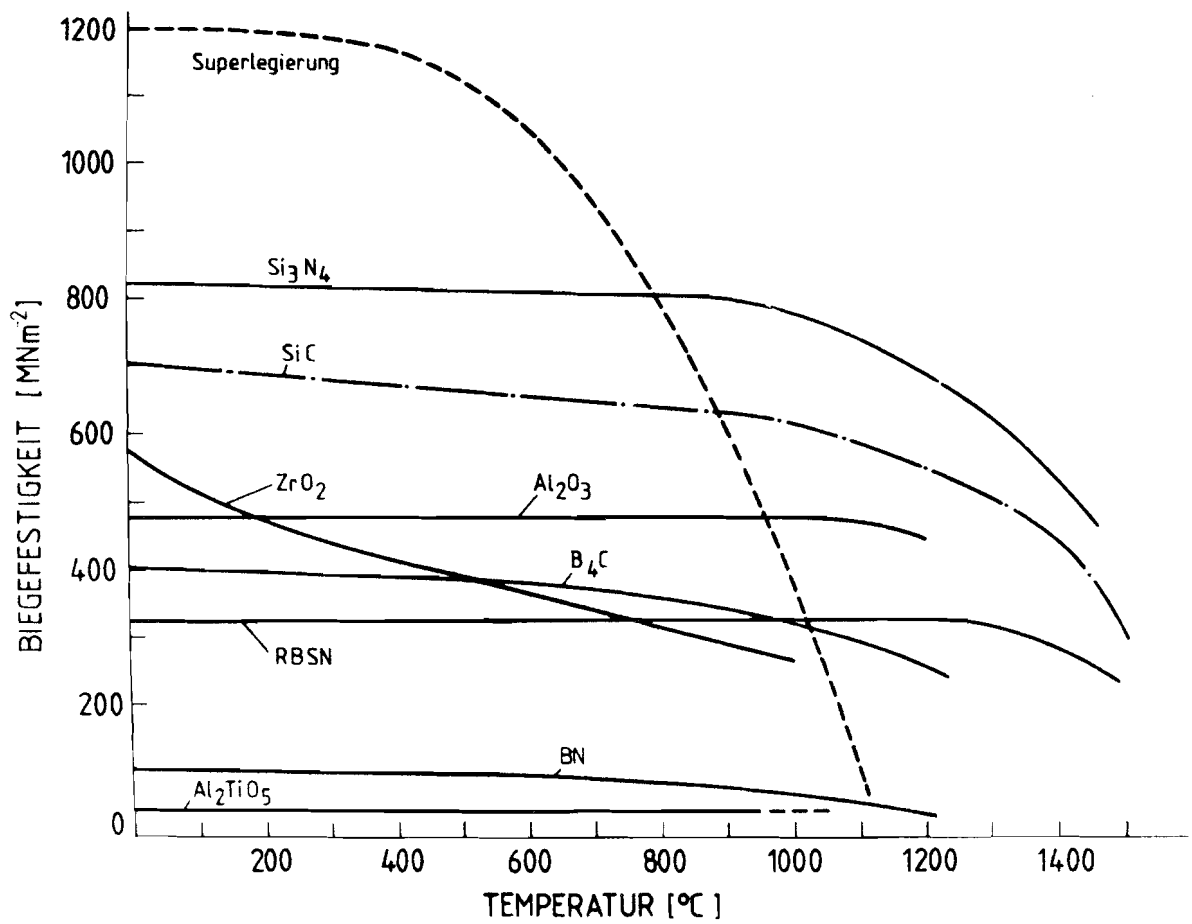


Bild 5: Biegefestigkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene ingenieurkeramische Werkstoffe

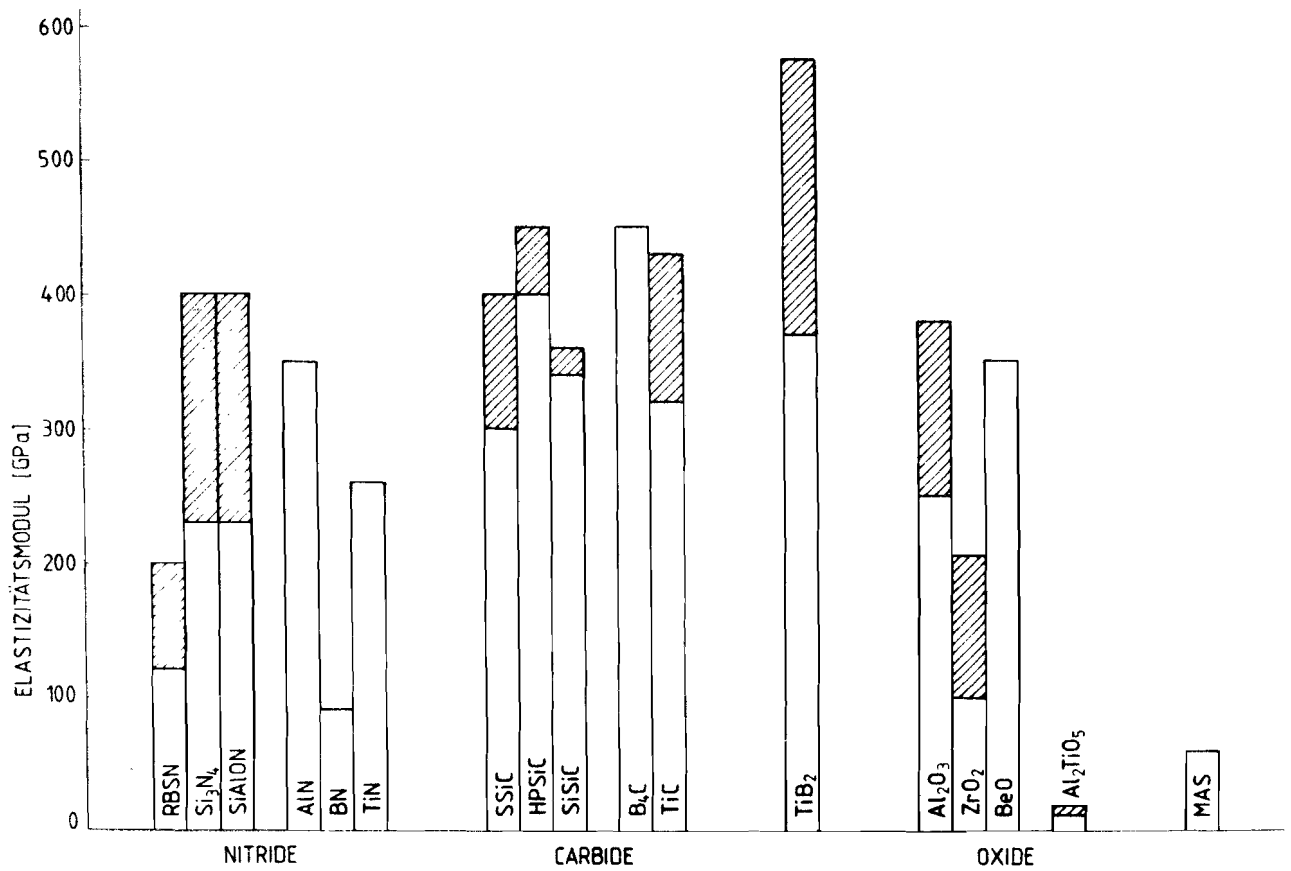


Bild 6: E-Modul verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

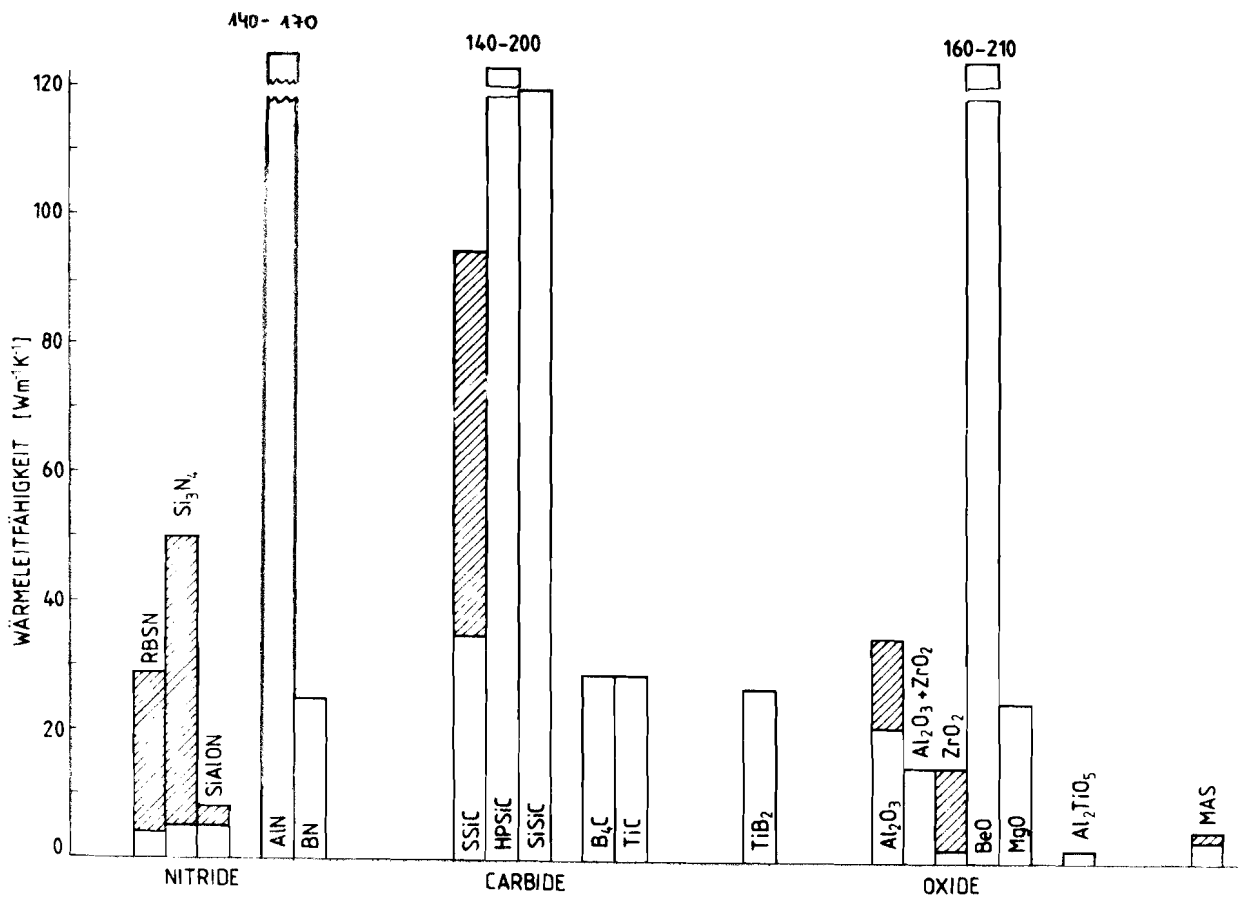


Bild 7: Wärmeleitfähigkeit verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

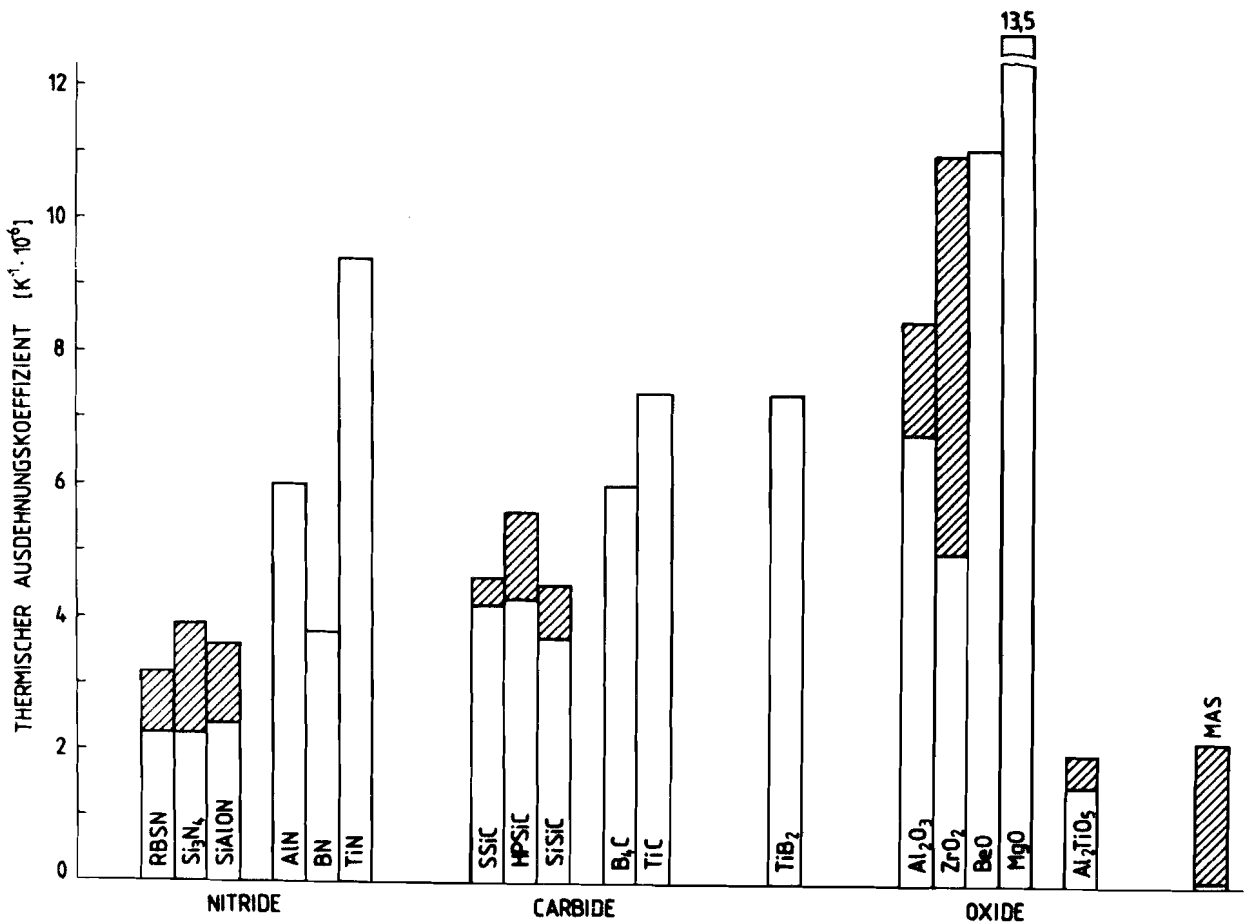


Bild 8: Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

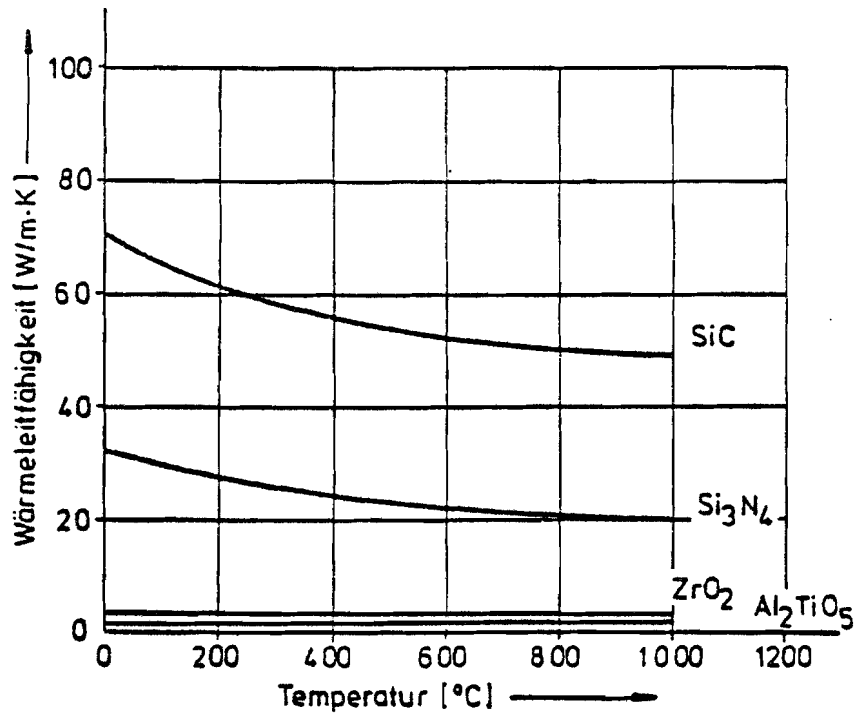


Bild 9: Wärmeleitfähigkeit verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe als Funktion der Temperatur

von U. Dworak, D. Fingerle, M. Schumacher

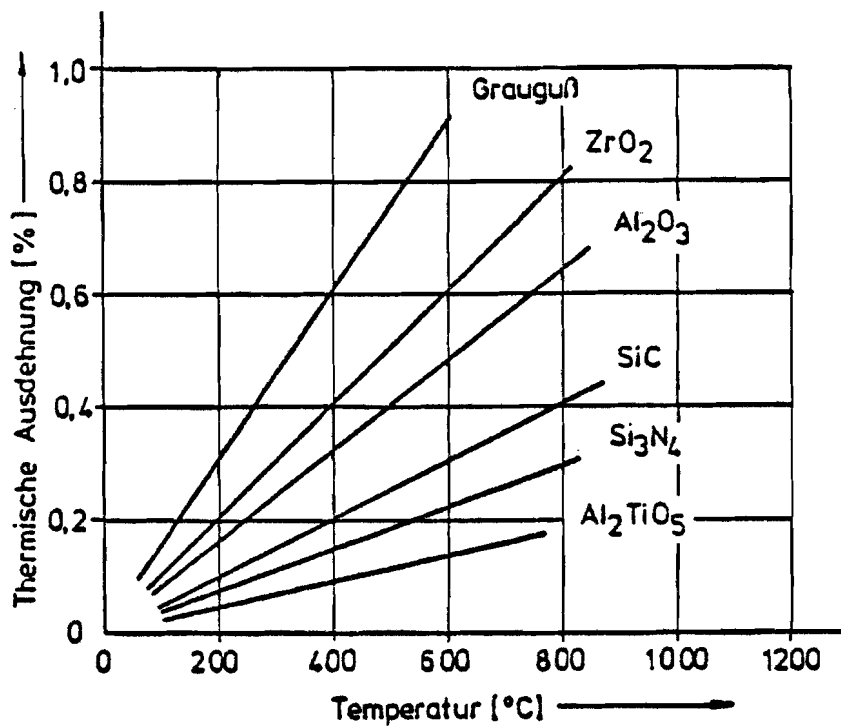


Bild 10: Thermische Ausdehnung als Funktion der Temperatur verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe

von U. Dworak, D. Fingerle, M. Schumacher

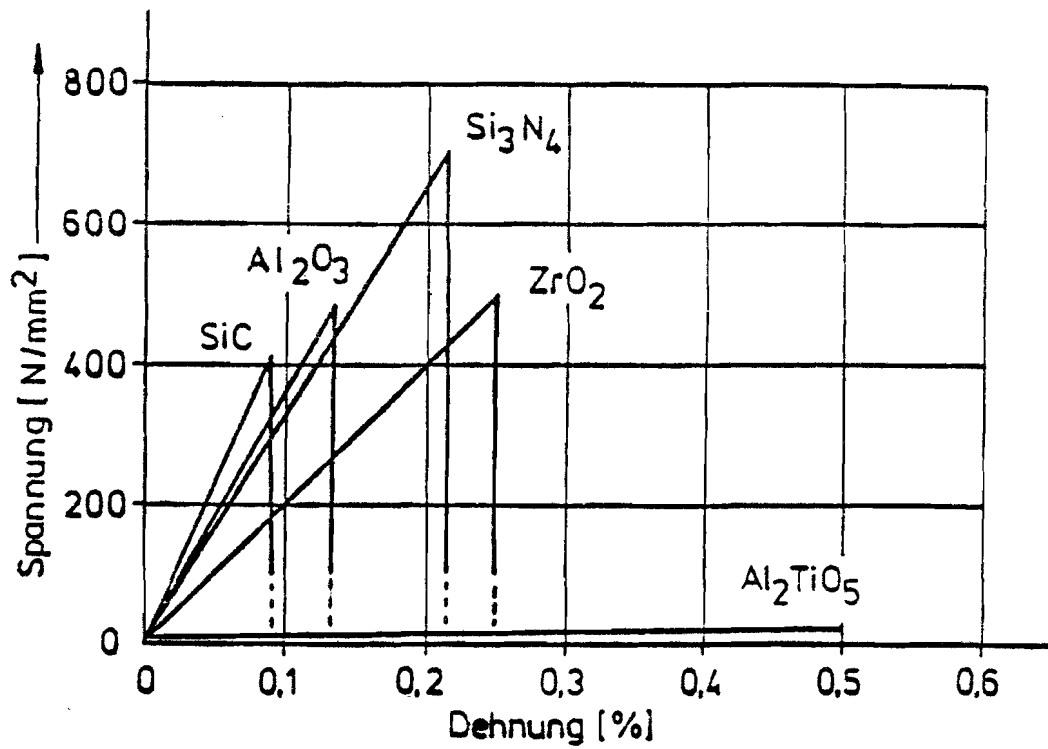


Bild 11: Spannungs-Dehnungs-Kurve für verschiedene ingenieurkeramische Werkstoffe

von U. Dworak, D. Fingerle, M. Schumacher

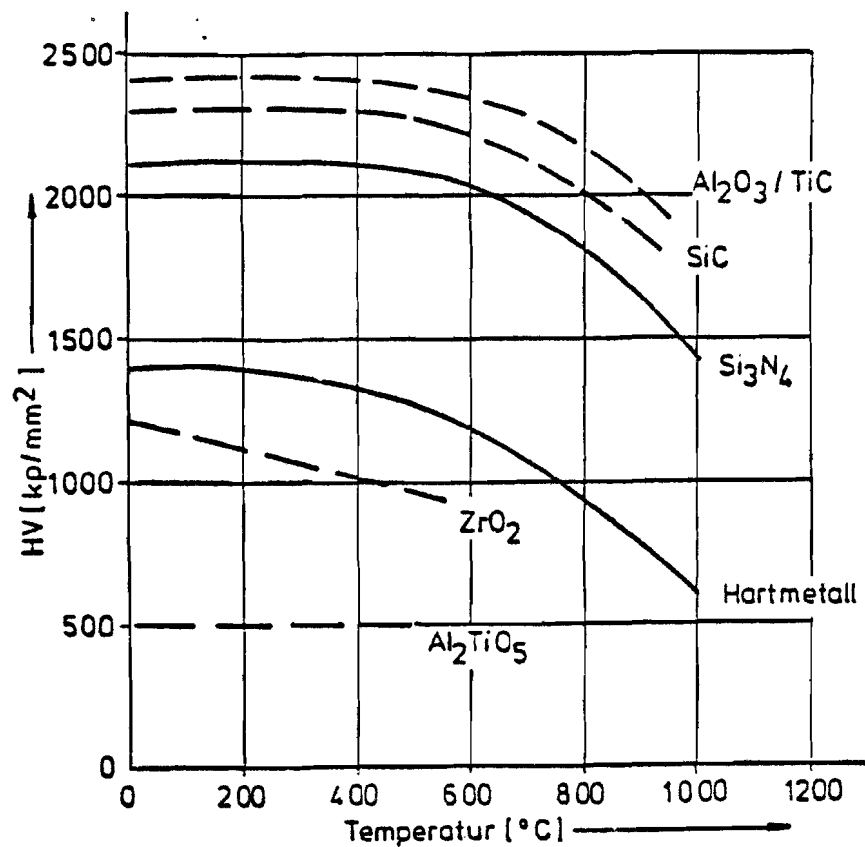


Bild 12: Härte verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe als Funktion der Temperatur

von U. Dworak, D. Fingerle, M. Schumacher

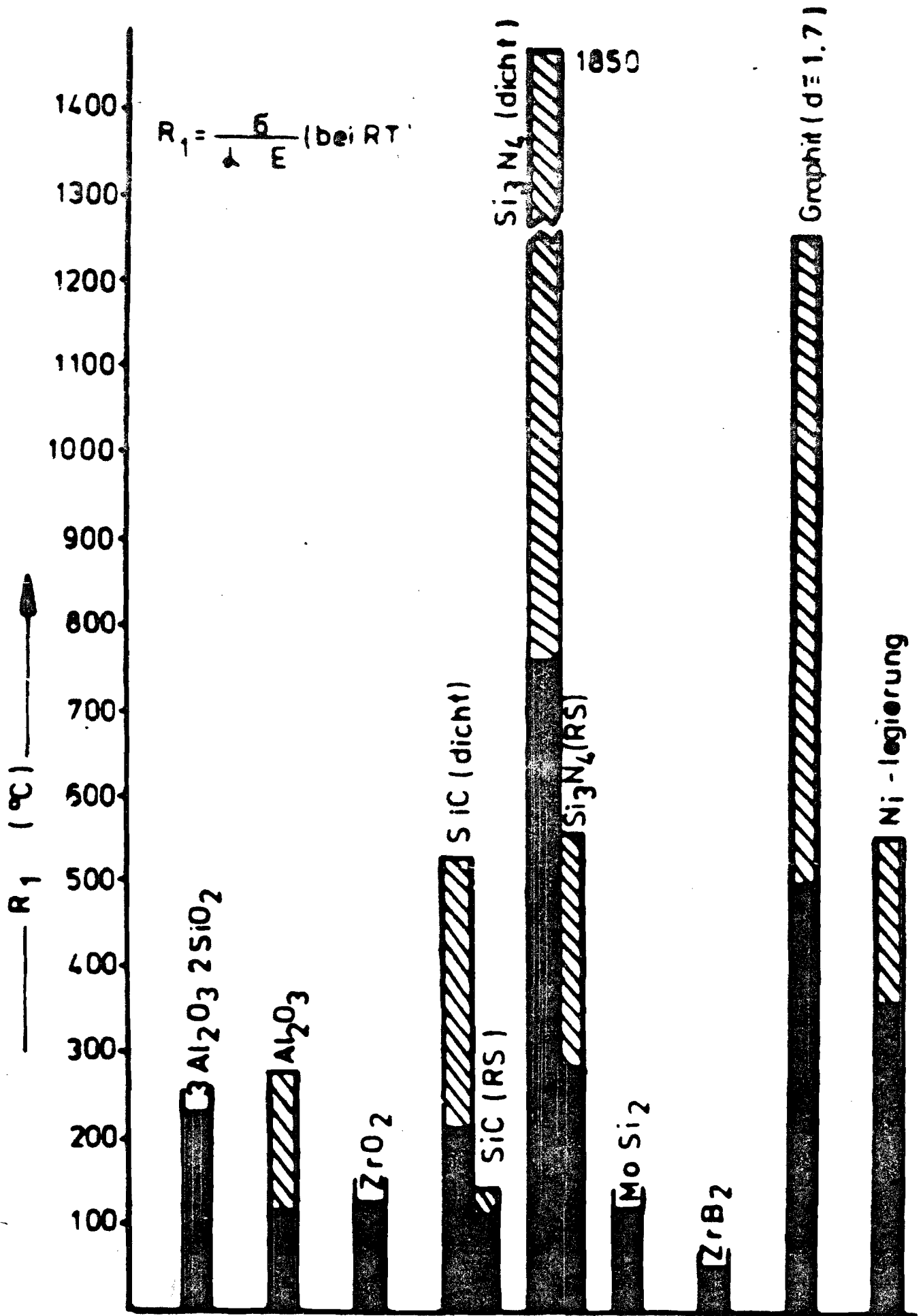


Bild 13: Wärmespannungsparameter R_1 ($\hat{=}$ R' für schroffe Abschreckung) für verschiedene keramische Werkstoffe

von Leimer, Gugel

$$R_2 = R_1 \lambda = \frac{\delta \lambda}{E}$$

R_2 (kcal/cm h)

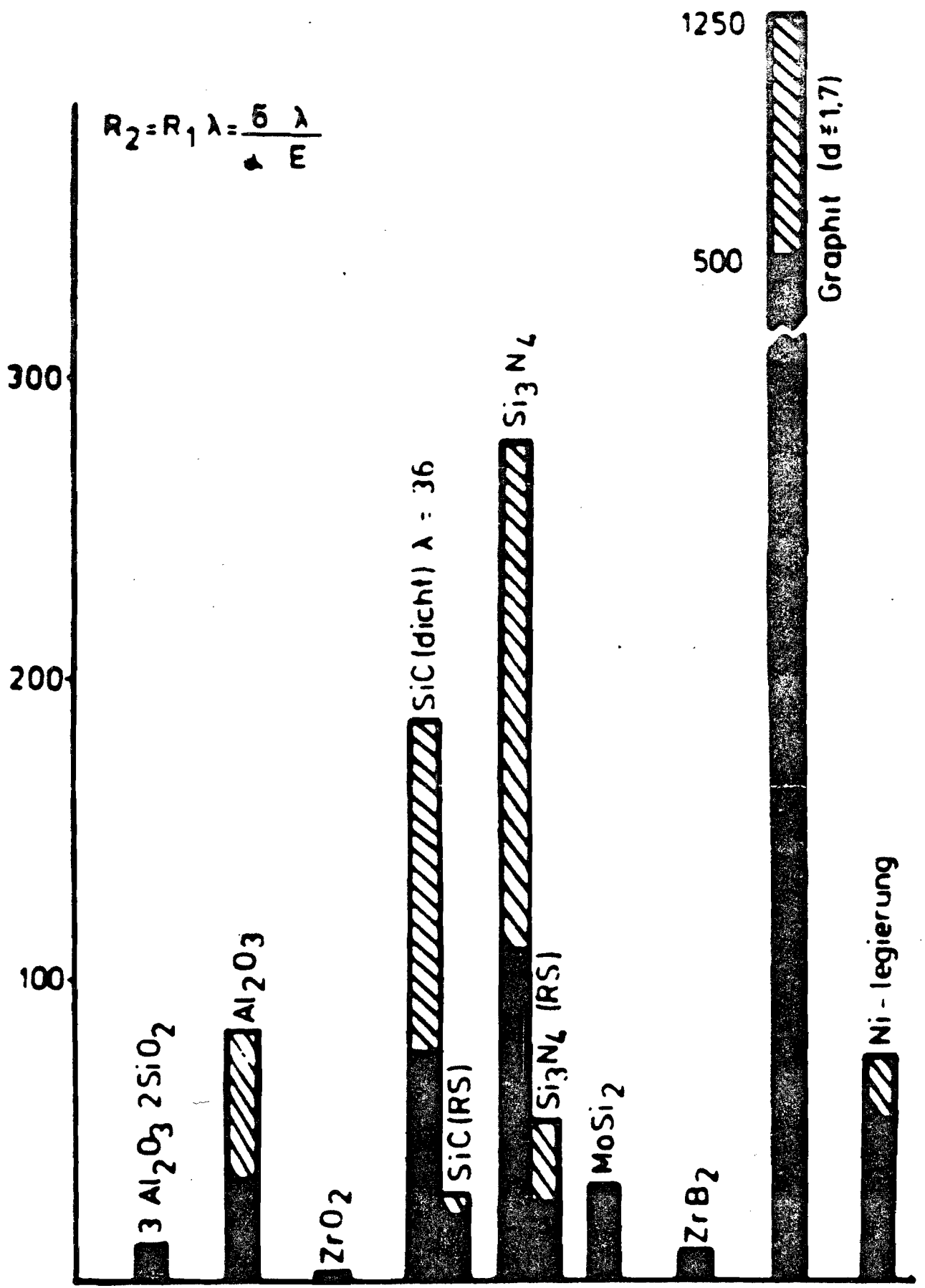


Bild 14: Wärmespannungsparameter R_2 ($\hat{=}$ R' für mildere Abschreckbedingungen) für verschiedene keramische Werkstoffe

Bild 15: AUSSICHTSREICHE HOCHFESTE, HOCHWARMFESTE UND
THERMISCH BELASTBARE KERAMISCHE WERKSTOFFE

• Si_3N_4	$\sigma_{\text{RT}} \uparrow$	$\sigma_{\text{HT}} \uparrow$		$\alpha \downarrow$	$\text{TS} \uparrow$	$\Rightarrow 1400 \text{ }^\circ\text{C}$
• SiC	$\sigma_{\text{RT}} \uparrow$	$\sigma_{\text{HT}} \uparrow$	$\lambda \uparrow$		$\text{TS} \uparrow$	$\Rightarrow 1400 \text{ }^\circ\text{C}$
• ZrO_2	$\sigma_{\text{RT}} \uparrow$		$\lambda \downarrow$	$\alpha \uparrow$		$\Rightarrow 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
• Al_2TiO_5			$\lambda \downarrow$	$\alpha \downarrow$	$\text{TS} \uparrow$	$\Rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$

Tab. 2: Grouping of material types by short-term strength after Morrell

Very high strength, $> 400\text{MNm}^{-2}$

Hot-pressed silicon nitride, silicon carbide, boron carbide and alumina.
Zirconia-toughened alumina, optimally-aged partially-stabilized zirconia.
All-tetragonal zirconia (t.z.p.).
Sintered sialons and sintered silicon nitrides.
Cemented carbides.

High strength, $200\text{--}400\text{MNm}^{-2}$

Most sintered aluminas of fine grain size.
High-density reaction-bonded silicon nitride.
Fine-grained reaction-bonded silicon carbide.
Sintered silicon carbide.
Thermally-strengthened soda-lime glass.

Medium strength, $100\text{--}200\text{MNm}^{-2}$

Aluminous porcelains of high alumina content, mullite ceramics, low-loss steatite and forsterite.
Medium- to coarse-grained high-alumina ceramics and reaction-bonded silicon carbides.
Low-density reaction-bonded silicon nitride.
Beryllia, stabilized zirconia, titania.
Opaque glass-ceramics.
Single-crystal sapphire.

Low strength, $50\text{--}100\text{MNm}^{-2}$

Quartz and cristobalite porcelains, aluminous porcelains, normal steatite, vitreous cordierite.
Coarse-grained porous silicon carbides.
Magnesia ceramics, magnesium titanate.
Glasses in the polished or flame-finished state.
Transparent glass-ceramics, machinable glass-ceramics.
Fired pyrophyllite.
Single-crystal quartz.

Very low strength, $< 50\text{MNm}^{-2}$

Porous electrical refractories, porous steatite and forsterite, porous cordierite.
Glasses in the ground surface condition.
Unfired pyrophyllite, talc, machinable alumina, sintered fused silica.

Note: This Table groups basic product types into strength categories based on what would normally be obtained for the mean strength in bend tests at ambient temperature and humidity on small (e.g. 5×3 mm cross-section) test bars with a ground surface tested in four-point bending at a rate such that fracture occurs in the time range of about 10–100 seconds. It also reflects minimum acceptable mean strengths quoted in the draft IEC classification for electrotechnical materials. Reports in manufacturers' brochures and in the scientific literature of higher levels of strength may refer to polished or lapped finishes rather than ground finishes, and special test precautions, such as rounded edges on test bars, may have been employed.

Table 3 Limits on use temperatures under load (see also Figures 2.6.3–2.6.6) after Morrell

Material type	Temperature, °C, for		
	Long-term use under load	Detectable creep under load	Short-term use, no load
Glass-bonded mica	250	300	350
Soda-lime glass	300	450	470
Borosilicate glass ('Pyrex' type)	300	450	480
Machinable glass-ceramic ('Macor')	600	750	950
Electrical porcelains, steatite, etc.	600	800	1000
Silica glass and sintered fused silica	800	950	1400
'Pyroceram 9606' glass-ceramic	800	900	1100
Aluminous porcelains	800	900	1100
High-alumina ceramics (>95% Al ₂ O ₃)	900	1000	1100
Refractory porcelains, refractory mullites	1000	1200	1600
High-alumina ceramics (>99.5% Al ₂ O ₃)	1200	1400	1700
Refractory, high-purity aluminas	1400	1550	1900
Stabilized zirconia	1200 ⁴	1300	2000
Hot-pressed silicon nitride (with MgO)	1200	1300	1600
Reaction-bonded silicon nitride	1600 ¹	1700 ¹	1800
			(dissociates)
Reaction-bonded silicon carbide	1400 ²	1600 ²	1600
Sintered silicon carbide (fully dense)	>1500 ³	>2000	>2100
Alumina refractories	1500	1650	1850
Thoria	1500	1600	2200
Magnesia refractories	1200(?)	1200(?)	>2000
Hot-pressed boron nitride	1200 ³	1500(?)	>2000
Graphite, in air	400 (oxidizes)		
in inert or reducing gas	>1500	>1500	>2500

¹ In inert conditions. In oxidizing conditions, performance is limited by the tendency to oxidize. Low density materials oxidize internally and begin to creep at around 1100°C. They also crystallize to cristobalite and are weakened by subsequent cooling to room temperature. Higher-density materials, i.e. those with densities greater than about 2.4 Mgm⁻³, tend to glaze over and are not affected in the same way.

² The silicon phase melts at about 1410°C, and tends to vaporize at above 1600°C. For materials that have free silicon removed, temperatures in excess of 2000°C can be achieved in inert conditions. In oxidizing conditions oxidation occurs above 900°C, and the same comments apply as for silicon nitride. Oxidation is not catastrophic at temperatures below about 1600°C. Sintered silicon carbide is not limited by having free silicon, but nevertheless tends to oxidize at temperatures above 900°C to form a surface layer of silica.

³ In inert conditions. In oxidizing conditions, boron nitride oxidizes to B₂O₃ at temperatures in excess of 800°C. B₂O₃ glazes the surface at low temperatures, but tends to volatilize at temperatures above 1000°C. Use under load may depend on pre-existing B₂O₃ content.

⁴ Stabilization is lost slowly on holding at temperatures between 800°C and 1200°C, stabilization by MgO being less effective than by CaO or Y₂O₃.

Table 4 Grouping of materials by fracture toughness after Morrell

K_{Ic}/γ_i ranges $MNm^{-3/2}/Jm^{-2}$	Material types
<1.0/<2	Most single-crystal materials. Glasses of all types. Some glass-ceramics, particularly those of a very fine grain size or of high glass content.
1.0-2.5/2-15	Most glass-ceramics. Most porcelains and other clay-based materials. Some alumina ceramics, particularly those of fine grain size designed for acid resistance. Some oxide ceramics, such as MgO.
2.5-5.0/15-50	Most alumina ceramics. Most dense non-oxide ceramics, B_4C , SiC, Si_3N_4 . Reaction-bonded silicon nitride. Many porous ceramics (these may be weak but may show high levels of toughness as determined by a fracture toughness test).
5.0-15/50-500	Transformation-toughened ceramics based on alumina or zirconia. Low binder content hardmetals.
>15/>500	High binder content hardmetals. Some fibre-reinforced ceramics. Carbon fibre-reinforced carbon.

Note: This table is intended to give a broad picture of relative values. Allowance should be made for departures from this grouping as a consequence of variations in microstructure in individual products.

Table 5 Susceptibility to sub-critical crack growth at ambient temperatures* after Morrell

Range of 'n'	Material types
<30	Most glasses in most water or water-containing environments. Some porcelains and oxides in alkaline solution.
30-60	Glasses in inert conditions. Some porcelains and oxide ceramics in neutral or acid environments.
60-150	Most oxides in dry air or inert conditions. Some porcelains.
>150	Most non-oxides in inert conditions, some in water-containing conditions. Most hardmetals.

*'n' tends to stay constant with increasing temperature, but the actual velocity for a given K_I increases. At temperatures substantially above 100°C, water vapour seems to have little extra influence over and above the effect of temperature. The rankings above assume that no gross chemical attack takes place. If this is not the case (see Section 2.9), slow crack growth rates may have a lower, non-zero limit defined by gross dissolution rather than pH-assisted propagation.

Table 6 Types of wear after Morrell

- 1 Fixed abrasive particles (similar to machining by grinding)
- 2 Rolling abrasive particles
- 3 Impact by small hard particles
- 4 Impact by large objects
- 5 Abrasion by sliding surfaces, self-abrasion, surface fatigue
- 6 Adhesive wear (adhesion of abrading material followed by removal with some substrate)
- 7 Chemical wear with or without any of the above

Table 7 Effect of material properties on wear behaviour after Morrell

Material properties and wear parameters	Requirements for:	
	low wear rate	high wear rate
Material toughness	high	low
Material hardness	high	low
Porosity	low	high
Abrasive size	low	high
Abrasive shape	rounded	angular
Abrasive hardness	low	high
Applied pressure	low	high
Speed	low	high
Abrasive particle movement	rolling	fixed, impact
Lubricant	present	absent
Coefficient of friction	low	high
Chemical conditions	inert	corrosive, with intergranular attack

Figure 16
Relative wear rates of ceramic materials under fine fixed grit silicon carbide and coarse fixed grit flint abrasives, from Moore, M A, and King, F S (1979), (see Bibliography).

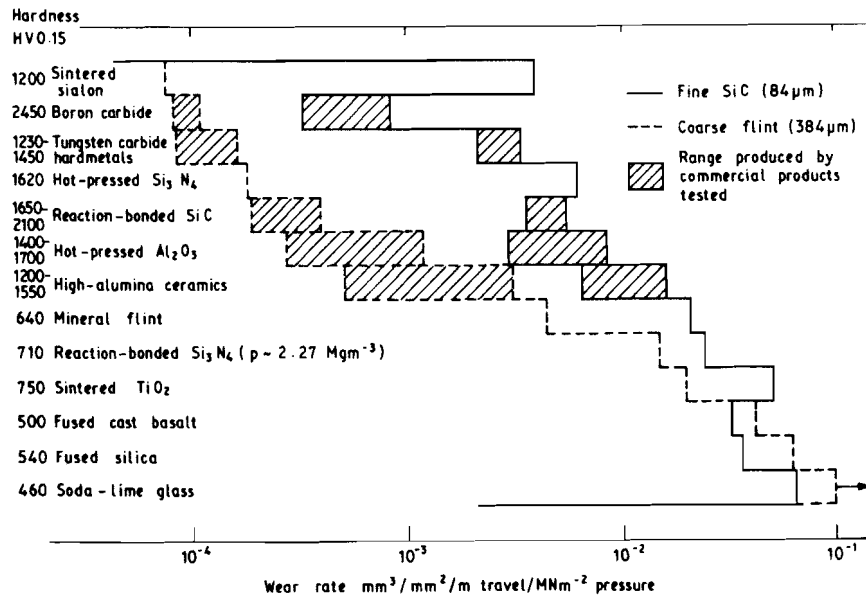


Figure 17
 Time to 0.1% nominal bend strain as a function of temperature under a nominal bend stress of 50 MNm^{-2} for a range high-alumina ceramics. Note that creep resistance is not directly related to alumina content. (NPL results)

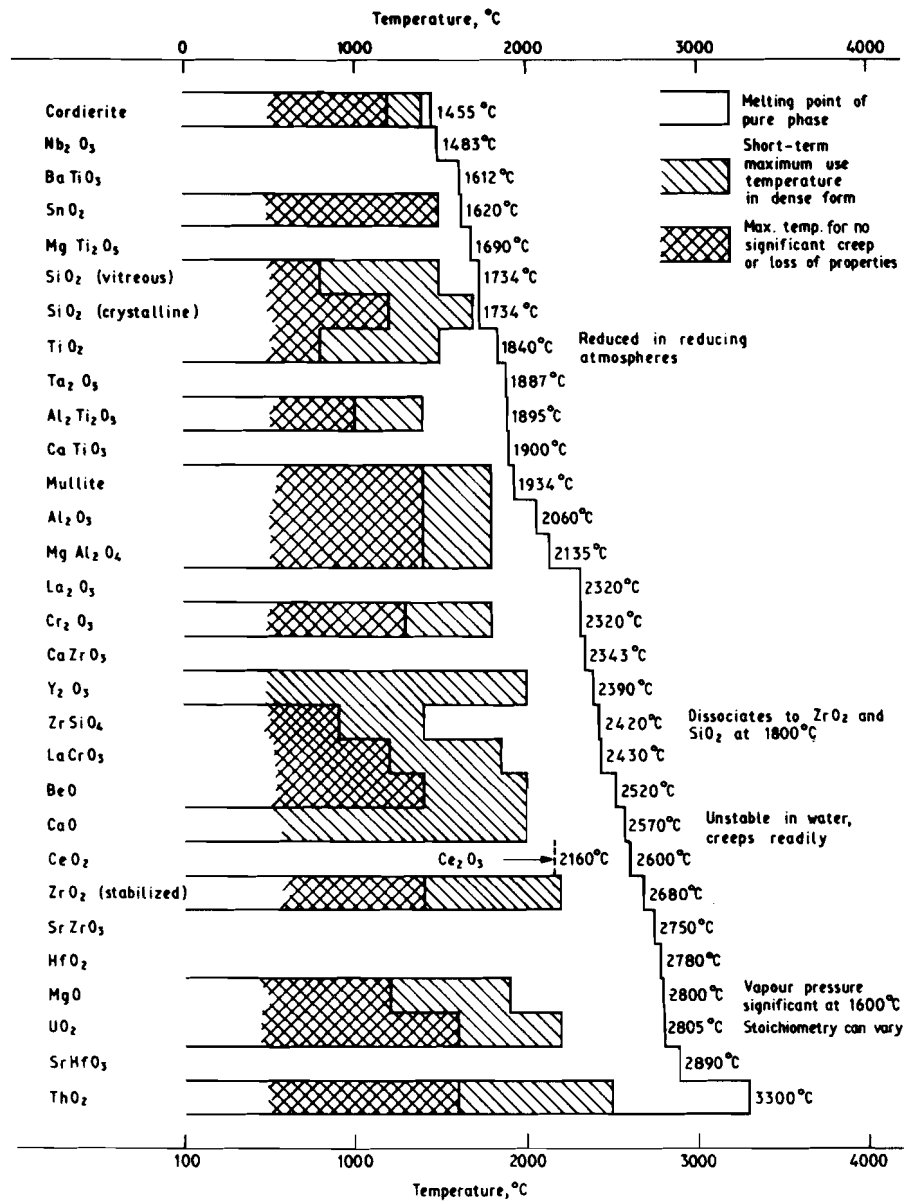
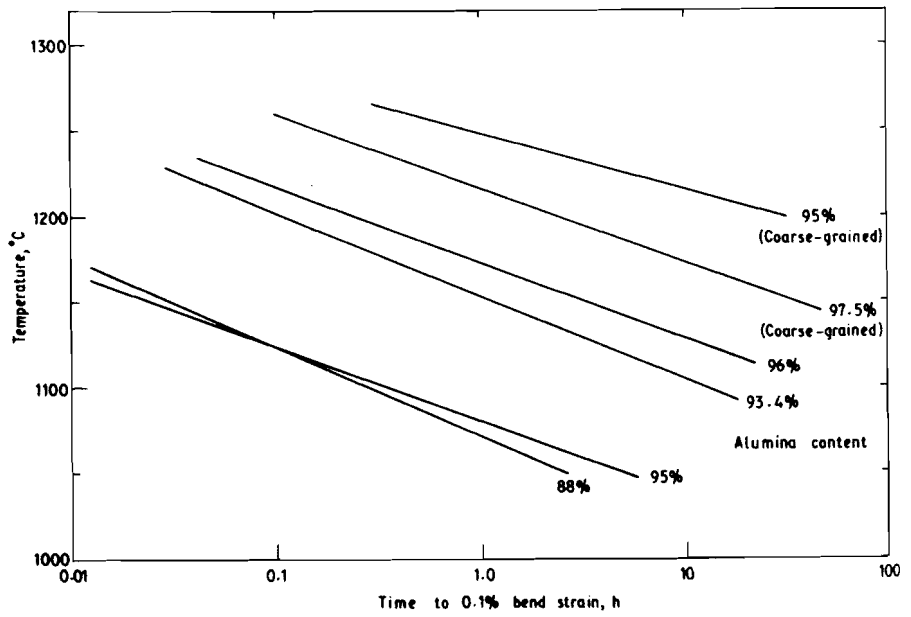


Figure 18
 Melting points, maximum short-term use temperatures, and temperatures for the onset of significant creep for pure single-phase oxide materials.

after Morrell

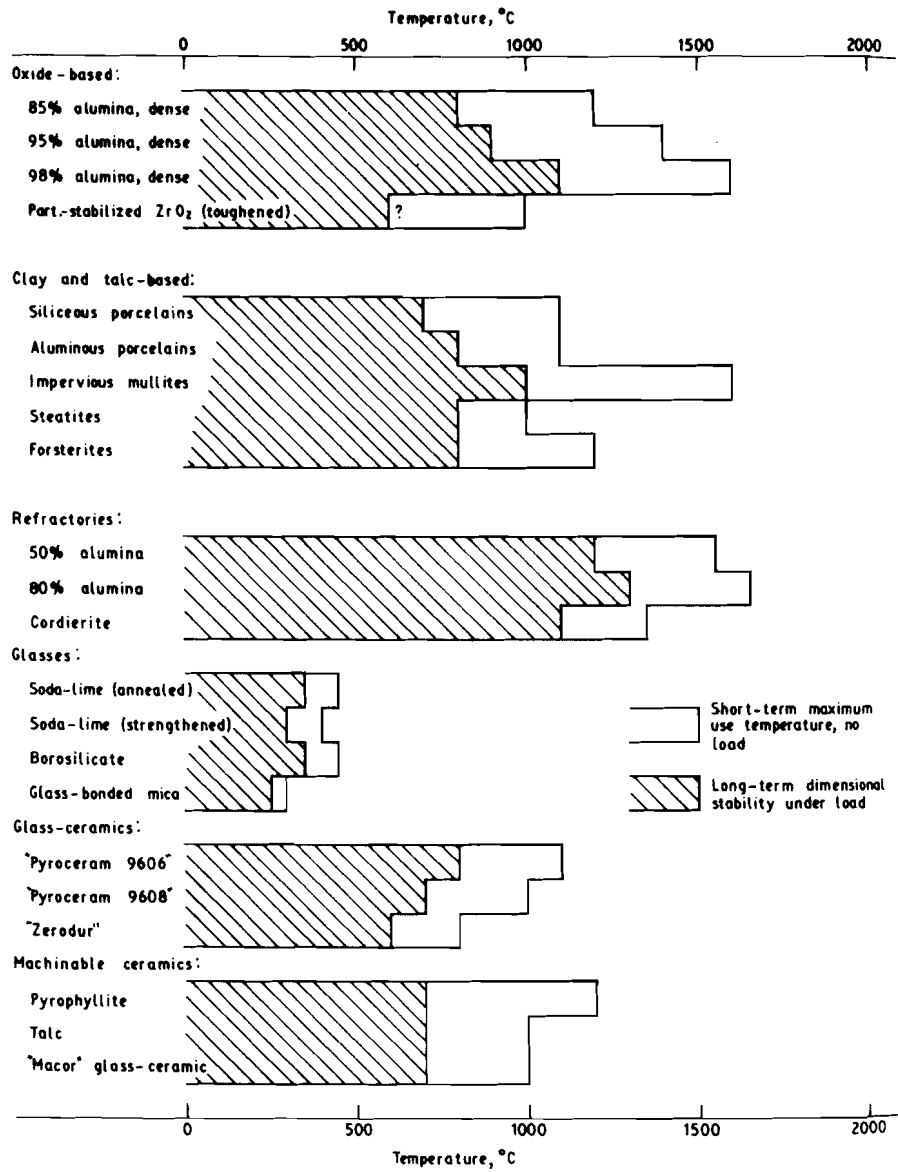


Figure 19
Maximum short-term use temperatures and temperatures
for the onset of creep in commercial polyphase oxide
materials.

after Morrell

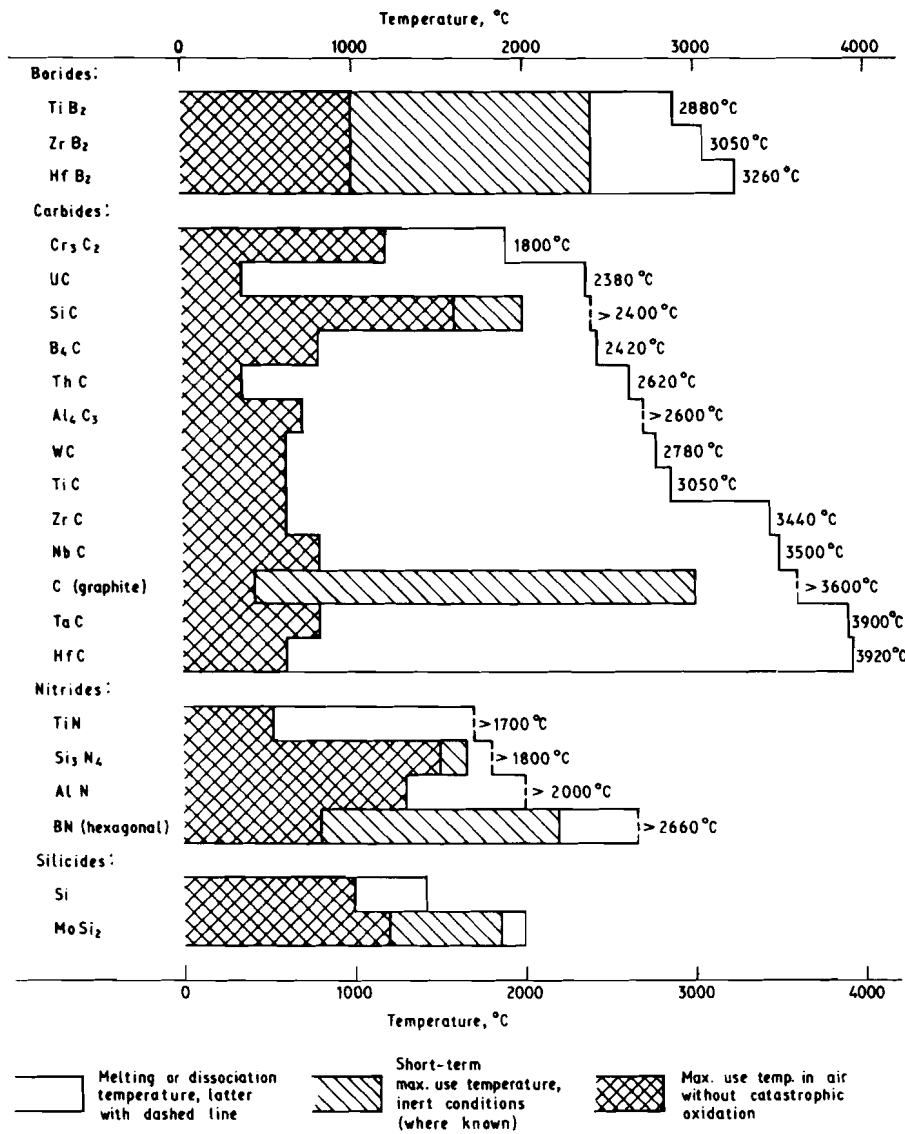


Figure 20
 Melting, vaporization or dissociation temperatures for single-phase, dense, non-oxide materials compared with maximum use temperatures in inert conditions and temperatures for the onset of significant rates of oxidation in oxidizing conditions.

after Morrell

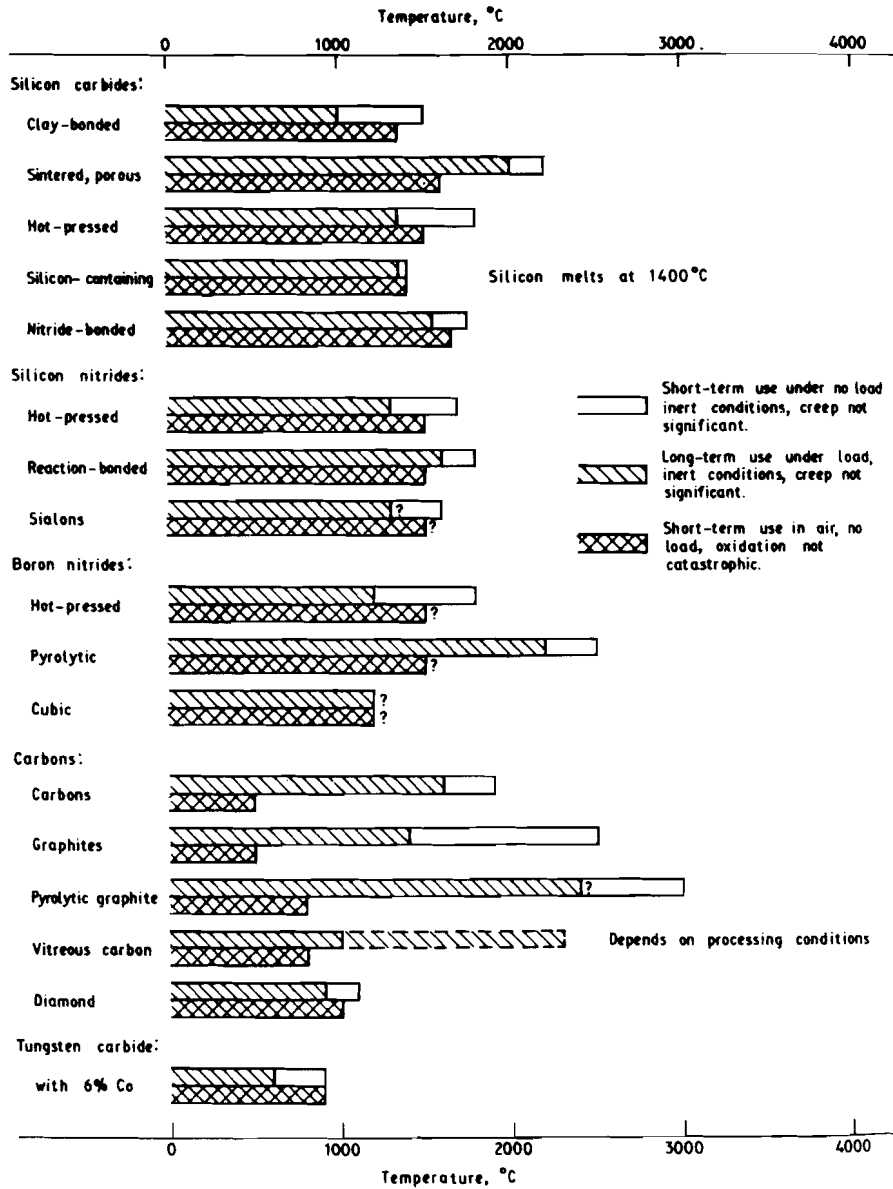


Figure 21
 Maximum short-term no-load temperatures in inert conditions compared with temperatures for the onset of creep under load and with temperatures for significant rates of oxidation in commercial types of non-oxide materials. Note that oxidation can enhance creep rates in some materials.

after Morrell

Table 8 Maximum working temperatures of refractory ceramics
(See also Section 2.6 where more materials are included.)

after Morrell

Material	Temperature of fusion or decomposition °C	Approximate maximum working temperature, °C		
		Oxidizing atmospheres	Reducing or inert atmospheres	Remarks
Silicates:				
Silica, vitreous	1710	1050	~ 500*	Can be used for short periods to 1350°C in oxidizing conditions.
Impervious mullite	~1900	1650	uncertain	
Oxides:				
Beryllia	2570	1900	**	
Magnesia	2850	2300	1700	Easily reduced at high temperatures.
Spinel	2100	1950	~1800	
Alumina	2050	1900	1900	
Titania	1840	1600	< 800	Easily reduced at high temperatures.
Zirconia (CaO stabilized)	2550	2200	**	
Tin oxide	1500 (sublimes)	1400	—	Easily reduced, volatile above 1500°C.
Thoria	3300	2500	~2000	
Non-oxides:				
Silicon carbide	2600 (decomposes)	1650	2320	Oxidation at low partial pressures of O ₂ more severe than at higher pressures.
Boron carbide	2450	800	2000	
Tungsten carbide	2750 (decomposes)	550	2000	With metallic binders softens at about 800°C.
Silicon nitride (reaction-bonded)	1900 (sublimes)	1200	1850	
Boron nitride	2300	1200	1870	In solid form can be used to 1600°C in air for short periods.
Titanium diboride	2980	800	>2000	
Molybdenum disilicide (glass-bonded)	1870	1700	1350 (in dry hydrogen)	Above 1500°C the glass phase is fluid and the material deforms.
Graphites	3600 (sublimes)	450	2500	Plastic deformation and vaporization begin above 2500°C.
Vitreous carbon	3600 (graphitizes)	550	2500	Performance depends on manufacturing conditions.

*Depends on medium. Can be used in argon to > 1000°C.

**Depends on medium.

Table 9 Resistance to acids, alkalis and halogens from Morrell

Reagent	Silicates		Oxides				
	Silica, vitreous	Mullite	BeO	MgO	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Acids:							
General inorganic	A ⁸	—	B ¹²	C ¹²	A ¹²	—	B ¹²
HCl	A ⁸	A ¹⁴	—	C ¹²	A ¹²	A ¹⁵	A ¹²
HNO ₃	A ⁸	A ¹⁴	—	C ¹²	A ¹²	A ¹⁵	B ¹²
H ₂ SO ₄	A ⁸	A ¹⁴	—	C ¹²	A ¹²	A ¹⁵	B ¹²
H ₃ PO ₄	B ⁸ 200	B ¹⁴	—	B ¹²	A ¹²	A ¹⁵	B ¹⁴
HF	C ⁸	C ¹⁴ 20	—	B ¹²	B ¹²	A ¹²	B ¹²
Alkalis:							
General	—	—	—	A ¹²	A ¹²	—	—
Hot alkali solutions	B ⁸	—	—	A ¹²	A ¹²	B ¹²	—
Hot KOH solution	C ¹⁴ 80	B ¹⁴ 80	—	A	A	A ¹⁴ 80	A ¹⁴ 80
Fused alkali carbonates	—	—	B ¹² 1200	A ¹²	A ¹²	B ¹²	—
Fused Na ₂ CO ₃	C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900	—	A ¹⁵ 900	B ¹⁵ 900	B ¹⁴ 900	B ¹⁴ 900
Fused alkalis	C ⁸	C ¹⁴ 500	B ¹²	A ¹²	A ¹²	C ¹²	C ¹²
Fused KOH	C ¹⁴ 500	C ¹⁴ 500	—	C ¹⁵ 500	B ¹⁵ 500	B ¹⁵ 500	A ¹⁵ 500
Halogens:							
Fluorine	C ⁸	C ²⁶	—	C ²⁶	—	A ¹²	C ²⁶
Chlorine	A ⁴ 500	B ²⁶ > 700	—	B ¹²	—	A ¹²	A ²⁶
Bromine	A ²² 400	—	—	—	—	A ¹²	—
Iodine	A ⁸	—	—	—	—	A ¹²	—

Key: A — Resistant to attack up to temperature (°C) indicated (often not given in technical literature).
 B — Some reaction at temperature indicated.
 C — Appreciable attack at temperature indicated.

Non-oxides					
SiC reaction-bonded	Si ₃ N ₄ reaction-bonded	Si ₃ N ₄ hot-pressed	BN hot-pressed	TiB ₂ hot-pressed	Vitreous carbon
A ⁷	A	A	B ⁴	—	A ¹⁸
A ⁷ 200	A ⁵	A ¹⁴	—	A ¹¹	A ¹⁸
A ⁷ 226	A ⁵	A ¹⁴	B ¹¹	A ¹¹	A ¹⁸
A ⁷ 200	A ⁵	A ¹⁴	B ¹¹	A ¹¹	A ¹⁸
A ⁷ 226	A ¹⁴	B ¹⁴	B ¹¹	—	A ¹⁸
A ¹³	B ⁵	C ¹⁴ 20	B ¹¹	—	A ¹⁸
A ¹³	B ⁵	—	A ⁴	—	A ¹⁸
B ⁷	B ⁵	—	A	—	A
B ¹⁴ 80	A ¹⁴ 80	A ¹⁴ 80	A	—	A
—	—	—	B ⁹	—	B ¹⁸
C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900	—	—	—
C ¹⁴	C ⁵	C ¹⁴ 500	B ⁹	—	B ¹⁸
C ¹⁴ 500	C ¹⁴ 500	C ¹⁴ 500	—	—	—
{ A ⁷ 400 } C 800	— A ⁵ 900	—	— C ¹¹ 980	—	A ¹⁸ A ¹⁸
—	—	—	—	—	A ¹⁸
—	—	—	—	—	—

Superscript — Reference number to list of cited sources.
 No reference indicates expected behaviour.

Table 10 Resistance to fused salts and oxides from Morrell

Reagent	Silicates		Oxides				
	Silica, vitreous	Mullite	BeO	MgO	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Salts:							
Fluorides	C	C	—	C ²⁷	C ²⁷	C ¹²	C ¹²
KF	C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900	—	—	C ¹⁵ 900	C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900
Chlorides	—	—	—	B ²⁷	—	A ¹² 1200	B ²⁷
MgCl ₂	B 1200	—	—	—	—	—	—
BaCl ₂	C ¹⁵ 1000	A ¹⁵ 1000	—	—	A ¹² 1350	B ¹² 1350	B ¹⁵ 1000
Nitrates	B ¹⁷	—	—	—	—	A ¹²	—
Sulphates	—	—	—	—	—	A ¹²	—
Na ₂ SO ₄	—	A ¹⁴ 1000	—	—	—	A ¹⁴ 1000	A ¹⁴ 1000
Bisulphates	—	—	—	—	—	B ¹²	B ¹²
Phosphates	B ¹⁷	—	A ¹²	—	—	A ¹²	—
Borax	C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	A ¹²	—	—	C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000
NaVO ₃	C ¹⁵ 800	C ¹⁵ 800	—	—	—	B ¹⁵ 800	A ¹⁵ 800
PbO	C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	—	A ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	B ¹⁵ 1000	B ¹⁵ 1000
V ₂ O ₅	B ¹⁴ 800	C ¹⁴ 800	—	—	—	C ¹⁴ 800	C ¹⁴ 800

Key: A — Resistant to attack up to temperature (°C) indicated.
 B — Some reaction at temperature indicated.
 C — Appreciable attack at temperature indicated.

Non-oxides			
SiC reaction-bonded	Si ₃ N ₄ hot-pressed	BN hot-pressed	TiB ₂ hot-pressed
—	B ⁵	A ⁴	A ²⁷
C ¹⁴ 900	C ¹⁴ 900	A ²⁸ 1060	—
B ⁷ 900	A ⁵	—	B ²⁷
B ⁷ 900	—	—	—
C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	—	—
—	A ⁵	A ¹⁵ 350	B ¹¹
—	—	—	—
C ¹⁴ 1000	C ¹⁴ 1000	C ¹⁵ 1000	—
—	—	—	B ¹¹
—	—	—	—
B ¹⁵ 1000	A ¹⁵ 1000	B ¹⁵ 1000	—
C ¹⁵ 800	C ¹⁵ 800	—	—
B ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000	C ¹⁵ 1000
C ¹⁴ 800	C ¹⁴ 800	—	—

Superscript — Reference number to list of cited sources.
 No reference indicates expected behaviour.

Table 11a Resistance to some metals and non-metals from Morrell

Element	Melting point °C	Silicates		Oxides				
		Silica, vitreous	Mullite	BeO	MgO	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Li	109	B ⁸ 250	C ¹⁴ 400	A ²⁵ 400	B ²⁵ 400	C ²⁵ 400	C ²⁵ 400	B ¹²
Na	98	C ¹⁴ 500	C ¹⁴ 500	A ³² 800	B ³² 600	A ²⁷ 815	B ¹²	B ¹²
K	64	B ²⁹ M	—	A ³² 800	B ³² 600	—	A ¹⁶	B ¹²
Be	1277	—	—	A ¹²	B ¹⁷ 1800	—	B ¹⁷ 800	A ¹² 1800
Mg	650	B ⁸ 800	B ²⁶	C ³² 900	C ²⁶	B ¹²	B ¹² 900	B ¹²
Ca	838	B ⁸ 600	—	B ¹² 850	—	B ¹²	B ¹²	B ¹²
Sr	768	B ²⁹ M	—	—	—	B ¹²	A ¹²	B ¹²
Ba	714	B ²⁹ M	—	—	—	—	A ¹²	B ¹²
B	2300	B ²⁹ M	—	—	—	—	B ¹² 1300	—
Al	660	C ⁸ 800	C ¹⁴ 800	B ¹²	B ²⁶	—	B ¹² 1500	B ¹²
C	3727 (sublimes)	B ⁸ 1000	—	B ¹² 1800	B ¹² 1600	B ¹²	B ¹² 1600	B ¹² 1300
Si	1410	A ³⁰ 1400	—	B ¹² 1800	B ¹² 1800	—	B ¹² 1800	A ²⁸ 1450
Ge	937	—	—	—	—	—	A ²⁸ 1100	—
Sn	232	A ⁸	A ²⁸ 1300	—	A ¹²	—	A ¹⁰	—
Pb	327	A ²¹ 700	A ²⁶	A ³² 800	A ¹²	A ²⁸ 1400	A ²¹ 700	A ²⁶
As	817	—	—	—	—	—	A ¹² M	—
Sb	631	—	—	—	—	—	A ¹² M	—
Bi	271	—	—	—	A ²⁷ 1000	—	A ¹²	A ²⁷ 1000
Ti	1668	—	—	C ¹² 1800	C ¹⁷ 1800	—	B ¹⁷ 1800	B ¹² 1800
V	1900	—	—	A ¹²	—	—	A ¹² 1700	A ¹²
Cr	1875	—	—	A ¹²	A ²⁶ 2100	—	A ¹²	A ¹²
Mn	1245	—	—	B ¹²	A ¹²	A ²⁸ 1710	A ¹² 1250	A ¹²
Fe	1536	—	A ²⁶	A ¹²	A ¹² M	—	A ¹² 1500	A ¹⁰ M
Co	1495	—	—	—	—	—	A ¹² 1500	A ²⁸ 1550
Ni	1453	—	—	A ¹² 1800	A ¹² 1800	—	A ¹⁷ 1800	A ¹⁷ 1800
Cu	1083	—	A ²⁸ 1300	—	A ¹²	—	A ²⁸ 1843	—
Zn	420	A ⁸	A ²⁸ 1300	—	A ¹²	—	A ¹⁰	A ²⁶ M
Zr	1852	—	B ¹² 1800	C ¹⁷ 1800	—	B ¹² 1800	A ¹² 1800	—
Nb	2415	—	—	B ¹² 1800	A ¹⁶ 1800	—	A ¹⁷ 1800	A ¹² 1800
Mo	2610	A ⁸	—	A ¹² 1800	A ¹⁷ 1800	A ¹²	A ¹² 1900	A ¹² 1800
Rh	1966	—	—	—	—	—	A ¹⁰	A ²⁶
Ag	961	A ⁸	—	—	A ¹²	A ²⁸ 1550	A ³³ M	—
Cd	321	A ⁸	A ²⁸ 1300	—	—	—	—	—
Ta	2996	—	—	A ¹² 1600	A ¹⁷ 1800	—	A ¹² 1700	A ¹⁷ 1600
W	3410	A ⁸	—	A ¹² 1800	A ¹⁷ 2000	A ¹²	A ¹² 1900	A ¹⁷ 1600
Ir	2454	—	—	—	—	—	A 1800	A
Pt	1769	A ⁸	A ³¹ 750	A ²⁶ M	A ¹²	A ³¹ 1600	A ¹⁰ M	A ²⁶ M
Au	1063	A ⁸	—	—	A ¹²	A ²⁸ 1897	—	—
Hg	-38	A ⁸	—	A ³² 300	A	A	A ³⁴ 300	A ³² 300
Ce	795	B ⁸ 800	—	—	—	—	—	—
Th	1750	—	—	B ²⁴	A ¹² M	—	—	—
U	1132	—	—	—	A ¹² M	—	A ³⁴ 1200	—

Key: A — Resistant to attack up to temperature (°C) indicated.

B — Some reaction at temperature indicated.

C — Appreciable attack at temperature indicated.

M — Denotes element in molten state (presumably near melting point).

Superscript—Reference number to list of cited sources.

No reference indicates expected behaviour.

s.s. — steel, mild or stainless, may also be a suitable crucible material.

m.p. — melting point.

Table 11b

ThO ₂	Non-oxides					Suitable container for melting at melting point
	SiC reaction-bonded	Si ₃ N ₄ hot-pressed	BN hot-pressed	TiB ₂ hot-pressed	Vitreous carbon	
B ¹² 400	C ¹⁴ 400	C ¹⁴ 400	A ²⁵ 400	—	B ¹⁸	BeO, Al ₂ O ₃ , BN
B ¹² 1400	C ¹⁴ 500	C ¹⁵ 500	A ⁷ M	—	B ¹⁸	s.s.
B ¹² 1400	—	—	—	A ²⁷ 871	B ¹⁸	BeO, Al ₂ O ₃ , s.s.
A ¹⁷ 1800	—	—	B ⁷ 1280	—	—	BeO, ZrO ₂ , ThO ₂
B ¹²	—	B ⁵ 750	—	A ¹¹ M	—	C, TiB ₂
B ¹²	—	—	—	—	—	C
A ³⁵	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃
A ³⁵	—	—	—	—	—	most at m.p.
—	—	—	A ⁷ M	—	—	BN
A ³² 1000	C ¹⁴ 800	A ⁵ 900	A ⁷ M	A ¹¹ M	A M	most at m.p.
A ¹²	—	B ⁵ 1050	B ³⁹ > 1700	A ¹¹ 2200	A	—
B ¹⁷ 1800	—	A ³⁷ M	A ⁷ M	B ¹¹ M	—	ZrO ₂ , BN
—	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃
—	A ¹⁵ 600	A ⁵ 300	A ⁷ M	A ¹¹ M	A ¹⁸	most at m.p.
—	A ¹⁵ 600	A ⁵ 400	A ²⁷ 815	A ¹¹ M	—	most at m.p.
—	—	—	A ³⁸ M	—	A ¹⁸	Al ₂ O ₃
—	—	—	A ⁷ M	—	—	Al ₂ O ₃ , C
A ²⁷ 1000	A ⁷ 600	—	A ⁷ M	A ¹¹ M	—	most at m.p.
A ¹⁷ 800	—	—	—	B ¹¹ M	—	ThO ₂
—	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃
—	—	—	B ³⁹ 1650	A ³⁹ M	—	BeO, ThO ₂
—	—	—	—	—	—	Spinel, Al ₂ O ₃
A ²⁸ 1550	—	B ⁵ 1450	A ⁷ M	—	—	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
—	—	—	—	B ¹¹ M	—	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
A ¹⁷ 1800	—	—	B ⁷ 1460	B ¹¹ M	—	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
—	A ⁷	C ⁵ 1150	A ⁷ M	A ³⁹ M	—	C, mullite, Al ₂ O ₃
—	A ⁷ 600	A ⁵ 550	A ⁹ M	A ¹¹ M	A M	Mullite, Al ₂ O ₃
A ¹⁷ 1800	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃ , ThO ₂
B ¹⁷ 1800	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
A ¹⁷ 1900	—	—	—	—	—	ThO ₂
—	—	—	—	—	—	MgO, ThO ₂
—	—	A ⁵ M	A ³⁸ M	A ¹¹ M	A M	most at m.p.
—	—	—	A ⁷ M	A ¹¹ M	A M	most at m.p.
A ¹⁷ 1900	—	—	—	—	—	—
A ¹⁷ 2200	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	ThO ₂
A ³¹ 1100	C ¹⁵ 1100	—	B ⁷ 1770	—	—	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
—	—	—	A ³⁸ M	—	—	most at m.p.
—	A ¹⁵ 20	—	—	—	—	most at m.p.
—	—	—	B ²⁶ M	—	—	CeS
A ³⁶ M	—	—	—	—	—	MgO, ThO ₂
A ³⁶ M	—	—	B ⁷ 1140	—	—	CeS, MgO, ThO ₂

Table 12 Resistance to attack by hot gases from Morrell

Gas	Oxides					
	Silica, vitreous	BeO	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ThO ₂
Air	A 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 2400	A ¹⁶ 3000
Steam	A ⁸	B ¹⁶	—	A ¹⁶ 1700	C ¹⁰ 1800	—
Argon	A	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A	A
Nitrogen	A ⁸	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	B ³⁷ 2200	A
Vacuum	—	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A	A
Carbon monoxide	A ³⁰	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	—	—
Hydrogen	A ⁸	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	A ¹⁶ 1700	—	—
Sulphur-containing	A ⁸	B ¹⁶	B ¹⁶	A ²⁶	B ¹⁶	B ¹⁶
Hydrogen sulphide	—	—	—	—	—	—
Fluorine	C ⁸ 20	—	C ²⁶	A ¹²	C ²⁶	—
Chlorine	A ⁴ 500	—	B ¹²	A ¹²	A ²⁶	—
Halogens	—	B ¹⁶	B ¹⁶	—	B ¹⁶	B ¹⁶

Key: A — Resistant to attack up to temperature (°C) indicated.

B — Some reaction at temperature indicated.

C — Appreciable attack at temperature indicated.

Superscript—Reference number to list of cited sources.

No reference indicates expected behaviour.

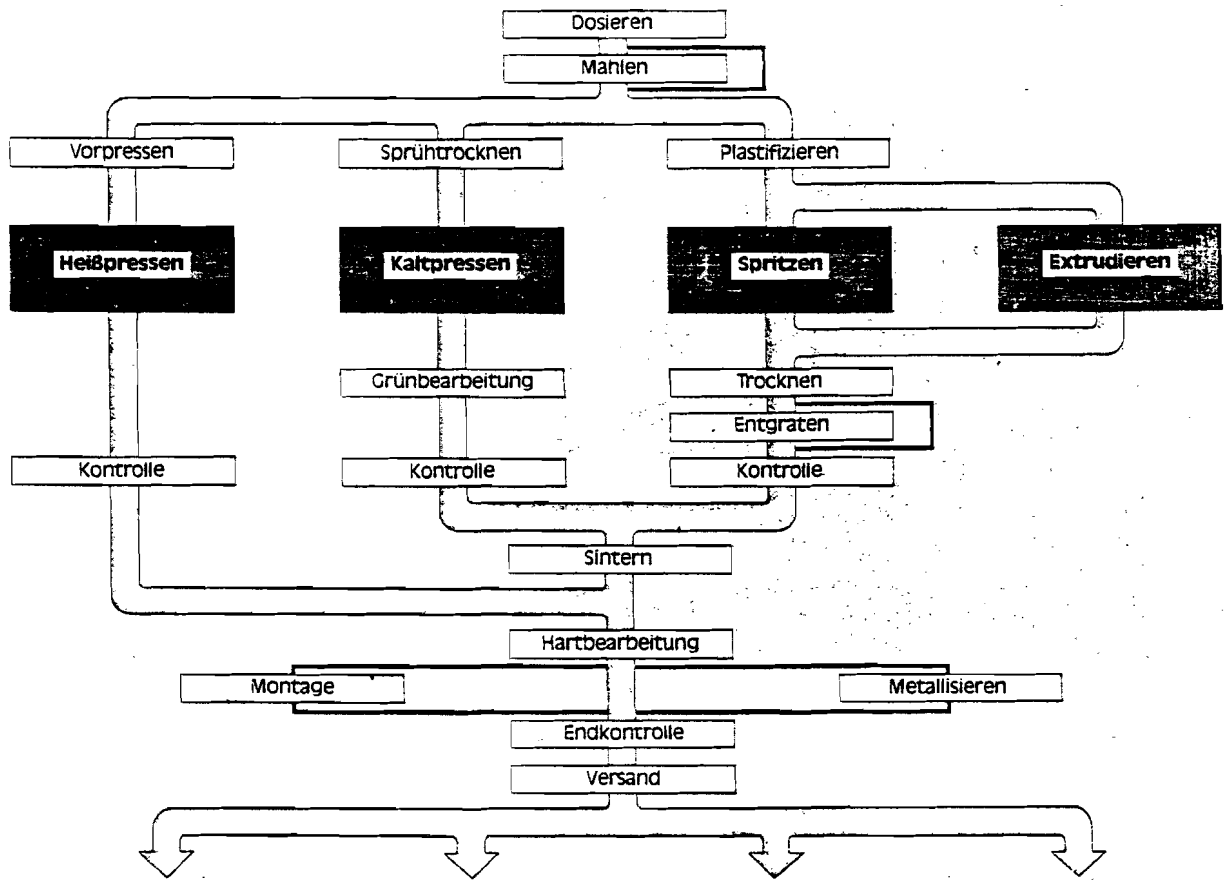


Bild 22: Verfahrensstammbaum der Oxidkeramik-Herstellung

von R. Voigt

Tab. 13: Charakteristika oxidkeramischer Werkstoffe
von R. Voigt

Aluminiumoxid-Keramik

- o hohe mechanische Festigkeit (300 - 500 MPa)
- o sehr gute Wärmeleitfähigkeit (ca. 30 W/m · K)
- o hohe Verschleißfestigkeit
- o hoher elektrischer Isolationswiderstand
- o gute Korrosionsbeständigkeit

Zirkonoxid-Keramik

- o extrem hohe Festigkeit, 350 - 950 Mpa
- o hohe Bruchzähigkeit, 6,0 - 10,5 MPa · m^{1/2}
- o sehr geringe Wärmeleitfähigkeit 2,5 W/m · K

Umwandlungsverstärkte Dispersionskeramik

- o erhöhte Bruchzähigkeit; ca. 5,8 MPa · m^{1/2}
- o erhöhte Festigkeit; 450 - 600 MPa
- o erhöhte Verschleißfestigkeit

Aluminiumtitanat-Keramik

- o geringe thermische Dehnung; ca. $1,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
im Bereich 20 - 500 °C
- o gute Temperatur-Wechselbeständigkeit
- o geringe Wärmeleitfähigkeit
- o niedriger Elastizitätsmodul; $\sim 20 \text{ GPa}$

Table 14 Some characteristic properties of two typical high alumina ceramics of different composition

Property	Unit	Composition	
		99.7% Al ₂ O ₃ +0.25% MgO	97% Al ₂ O ₃ +Silicates
<u>General properties</u>			
Average grain size	µm	4	10
Density	g/cm ³	3.9	3.7
Residual porosity	%	0.2	7.2
Leak rate	mb1/s	<10 ⁻¹²	<10 ⁻¹²
<u>Mechanical properties</u>			
Compressive strength			
at 20°C	MN/m ²	5000	3000
at 1000°C	MN/m ²	2000	600
Flexural strength			
at 20°C	MN/m ²	500	300
at 1000°C	MN/m ²	400	200
<u>Electrical properties</u>			
Volume resistivity			
at 100°C	Ωcm	10 ¹⁴	10 ¹³
at 500°C	Ωcm	10 ¹²	10 ¹¹
at 1000°C	Ωcm	10 ⁷	10 ⁶
Dielectric strength			
at 20°C	kV/mm	30	18
Loss coefficient (tanδ)			
at 20°C and 4000 mega-cycles	-	1.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴
<u>Thermal properties</u>			
Thermal conductivity	J/cmsK	0.20	0.38
Thermal expansion	1/K		
between 0 and 300°C		6.7.10 ⁻⁶	
0 and 500°C		7.3.10 ⁻⁶	
0 and 1100°C		9.5.10 ⁻⁶	

Table 15 Requirements of the various fields of application

Required properties	Mechanical engineering	Electronics	Medicine
Mechanical strength	x	(x)	x
Wear resistance	x	-	x
Corrosion resistance	x	(x)	x
Electrical resistance	-	x	-
High temperature endurance	x	x	-

x yes - no (x) sometimes

Eigenschaften nichtoxidischer Werkstoffe

Tabelle 16 Eigenschaften einiger nichtoxidischer Substanzen

Substanz	Kristall-system	Schmelz-punkt °C	Dichte bei 20 °C g/cm ³	Ausdehnungs- koeffizient α_{25}^{1000} 10 ⁻⁶ /K	Elastizitäts- modul bei 20 °C GN/m ²	Wärmeleit- fähigkeit bei 20 °C W/(m · K)	Spez. elektr. Widerstand bei 20 °C $\Omega \cdot \text{cm}$	
Kohlenstoff	Diamant	kubisch	3800 ^a	3,52	1,0	900	138	10 ¹²
	Graphit	hexagonal	3800 ^a	2,26	-1,5; +28,6 ^b	1000/35 ^b	>400; <8 ^b	0,5 · 10 ⁻⁴ · l
Carbide	Be ₂ C	kubisch	2150	2,26	7,4	350	21	10 ⁻³
	B ₄ C	rhomboedrisch	2450	2,52	6,0	450	29	400
	SiC	hexagonal	2300 ^a	3,21	5,0	480	59	>5
	TiC	kubisch	3140	4,93	7,4	320	29	7 · 10 ⁻⁵
	ZrC	kubisch	3420	6,6	6,7	390	19	6 · 10 ⁻⁵
	HfC	kubisch	3890	12,3	6,4	400	13	4 · 10 ⁻⁵
	TaC	kubisch	3880	14,5	6,3	290	21	3 · 10 ⁻⁵
	WC	hexagonal	2780	15,7	5,2	730	117	2 · 10 ⁻⁵
Nitride	BN	hexagonal	3000 ^a	2,25	3,8	90	25	10 ⁹
	AlN	hexagonal	2300 ^a	3,25	6,0	350	10	10 ⁵
	Si ₃ N ₄	hexagonal	1900 ^a	3,2	2,8	220	12	10 ¹²
	TiN	kubisch	2950	5,4	9,4	260	38	3 · 10 ⁻⁵
	ZrN	kubisch	2980	7,3	6,5	—	19	2 · 10 ⁻⁵
Boride	TiB ₂	hexagonal	2900	4,5	7,4	370	27	10 ⁻⁵
	ZrB ₂	hexagonal	2990	6,1	6,8	350	23	10 ⁻⁵
Silicide	MoSi ₂	tetragonal	2030	6,2	8,5	380	31	2 · 10 ⁻⁵
	Ti ₃ Si ₃	hexagonal	2120	4,3	10,0	—	—	5 · 10 ⁻⁵
Sulfide	BaS	kubisch	>2200	4,3	12	—	—	10 ⁶
	CeS	kubisch	2450	5,9	—	—	21	6 · 10 ⁻⁵
	ThS	kubisch	>2200	9,5	10,2	—	—	2 · 10 ⁻⁵
Fluoride	CaF ₂	kubisch	1360	3,18	25	150	8	>10 ¹⁵

^a Sublimation oder Zersetzung

^b parallel/senkrecht zu c-Ebenen (bei 20 bis 200 °C)

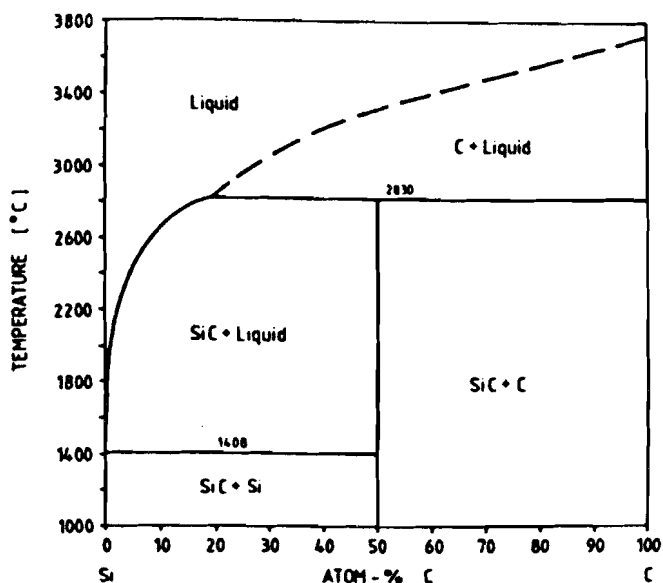


Bild 23 Zustandsschaubild des Systems Silicium-Kohlenstoff bei über 35 bar (von K. Schwetz)

In einem offenen System beginnt sich das Siliciumcarbid schon ab etwa 2300 °C unter Abgabe von gasförmigem Silicium und Zurückbleiben von Graphit zu zersetzen.

Tab.17 Bindungsart und Nomenklatur von SiC-Werkstoffen (von K. Schwetz)

BINDUNG	NOMENKLATUR	SiC-Gehalt (Gew.-%)	Werkstoff-kurzbezeichnung
<u>artfremd</u> <u>fremdgebundenes SiC</u>			
Ton, Silicate, Si_3N_4 , Si_2N_2O	keramisch gebund. SiC	bis 95	K-SiC
<u>arteigen</u> <u>selbstgebundenes SiC</u>			
SiC, Si + SiC od. C + SiC	rekristallisiertes SiC	100	R-SiC
	reaktionsgebund. SiC (inklusive infiltriertes)	100 90	RB-SiC Si-SiC
	drucklos gesintertes SiC	98	S-SiC
	heißgepreßtes SiC (inklusive HIP)	98 >99,5	HP-SiC HIP-SiC
	HIP-nachverdichtetes SSiC	98	HIPS-SiC

Tab.18 Typische physikalische Eigenschaften von selbstgebundenen SiC-Werkstoffen (von K. Schwetz)

Werkstoff-typ *)	Dichte g/cm^3	Porosität %	E-Modul GPa	Wärme- dehnung $10^{-6}/K$	Wärme- leitfähigkeit bei 600°C W/mK	Biegefestigkeit 20°C MPa	Biegefestigkeit 1400°C MPa
KSiC	2,55	20	100	5,8	16	30	20
RSiC	2,60	20	240	5,0	28	100	100
RBSiC porös	2,60	20	250	5,0	25	250	250
RBSiC**) dicht	3,18	0	280	4,2	n.b.	350	n.b.
SiSiC	3,12	< 1	400	4,3	60	350	200
SSiC	3,15	< 2	410	4,9	50	430	450
HPSiC	3,20	0	450	4,5	55	640	650
HIPSiC	3,21	0	450	4,5	75	640	610
HIPSSiC	3,19	0	430	4,8	50	450	450

*) Erklärung der Werkstoffbezeichnungen siehe Tab. 3
n.b. nicht bestimmt

**) hergestellt durch Si-Infiltration von Kohlenstoffvorkörpern (ggf. mit SiC-Whiskern verstärkt), Laborprodukt mit < 2 % freiem Si.

Tabelle 19

Mechanische und physikalische Eigenschaftswerte von gesintertem SiC "EKASIC D". (von H. Knoch)

Eigenschaft	Einheit	Temperatur (°C)	Wert
Dichte	gcm^{-3}	20	3.10
Porosität	vol.-%		3.5
Härtezahl (Knoop 100)		20	2700
Druckfestigkeit	MNm^{-2}	20	> 2200
4-P-Biegefestigkeit	MNm^{-2}	20	410
		1000	410
		1400	410
Weibull-Modul		20	10
Bruchzähigkeit (scharfer Anriß)	$\text{MNm}^{-3/2}$	20	3.2
E-Modul	GNm^{-2}	20	410
Querkontraktionszahl		20	0.17
Spez.el.Widerstand	cm	20	10-100
Wärmeleitfähigkeit	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	20	110
		1000	45
Wärmedehnung	10^{-6}K^{-1}	20- 500	4.0
		500-1000	5.8
		1000-1500	6.0

Tabelle 20

Chemische Zusammensetzung und Korrosionsverhalten von gesintertem SiC "EKASIC D" (von H. Knoch)

Analysenwerte (Gew.-%)		Korrosionsverhalten	
SiC	> 98.5	wässrige Medien	kein Angriff
C _{frei}	1.0	Säuren+Säuregemische	kein Angriff
Al	0.3	Laugen+Laugengemische	kein Angriff
Si _{frei}	0	organische Lösungsmittel	kein Angriff
O, N	Spuren		

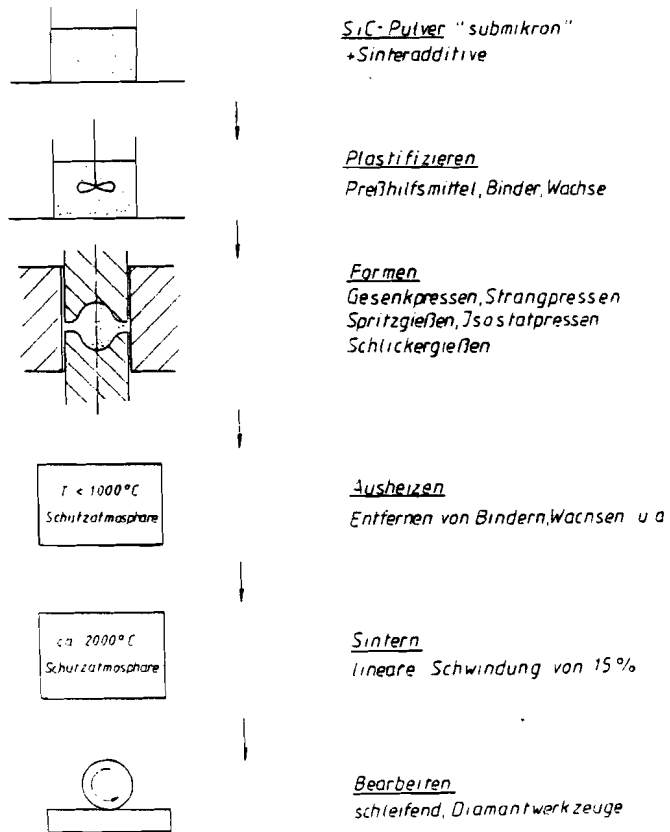


Bild 24: Herstellungsschema für gesintertes SiC
(von H. Knoch)

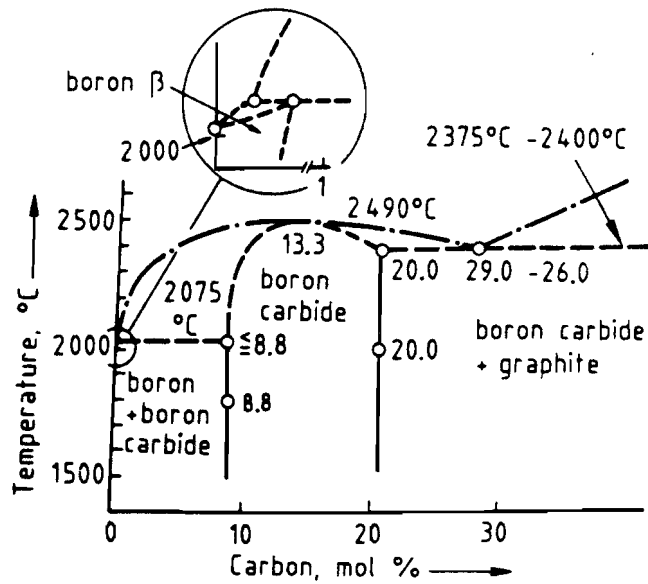


Bild 25: System Bor-Kohlenstoff (von K. Schwetz)

Tabelle 21 Eigenschaften von selbstgebundenen B_4C -Werkstoffen (von K. Schwetz)

EIGENSCHAFT	EINHEIT	HP- B_4C^*	S- B_4C^*	HIPS- B_4C^*
Kohlenstoffgehalt, C _{gesamt}	Gew.-%	21,7	22,5	22,5
Porosität	%	< 0,5	< 2	< 0,5
Sinterdichte	g/cm ³	2,51	2,44	2,51
mittl. Gefügekorngröße	µm	5	8	8
Biegefestigkeit (RT, 4-Punkt)	MPa	480 ±40	351 ±40	401 ±19
Elastizitätsmodul	GPa	441	390	433
Schubmodul	GPa	188	166	183
Poisson-Zahl	-	0,17	0,17	0,18
Bruchzähigkeit (K _{Ic} , SENB)	MPa · m ^{1/2}	3,6 ±0,3	3,3 ±0,2	3,4 ±0,3

HP heißgepreßt (axial)

S drucklos gesintert

HIPS gesintert und HIP-nachverdichtet

Tabelle 22

Physikalische und mechanische Eigenschaften von dichtgesintertem B_4C (von H. Knoch)

Eigenschaft	Dimension	Zahlenwert
Borgehalt in B_4C	Gew.-%	78,26
C-Gehalt in B_4C	Gew.-%	21,74
Gitterkonstanten (hexag.)	nm	$a_0 = 0,551; c_0 = 0,1207$
Dichte	g/cm^3	2,51
Schmelzpunkt	K	2720
Siedepunkt	K	3770
Therm. Ausdehnungskoeffizient	$10^{-6}/K$	5
Wärmeleitfähigkeit, RT	W/mK	29-67
Elektr. Widerstand, RT	Ohm cm	0,1-10
Einfangsquerschnitt f. therm. Neutr. barn		600
Härte, Knoop 100, RT	10 N/mm ²	2900-3100
4-Punkt-Biegefestigkeit, RT	MN/m ²	300- 500
Druckfestigkeit, RT	MN/m ²	2800
Elastizitätsmodul, RT	GN/m ²	450
Bruchzähigkeit, RT	MN/m ^{3/2}	3,1

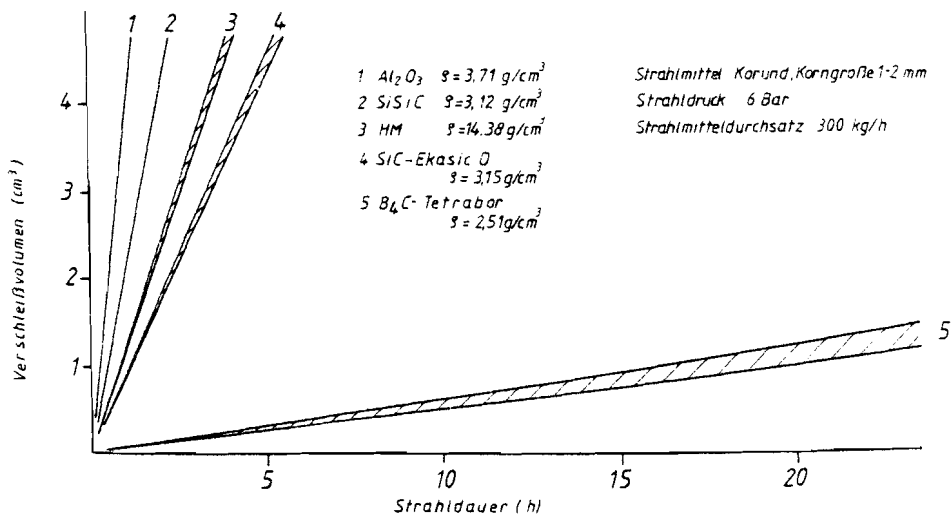


Bild 26: Verschiedene Werkstoffe im Verschleißvergleich als Sandstrahldüse (von H. Knoch)

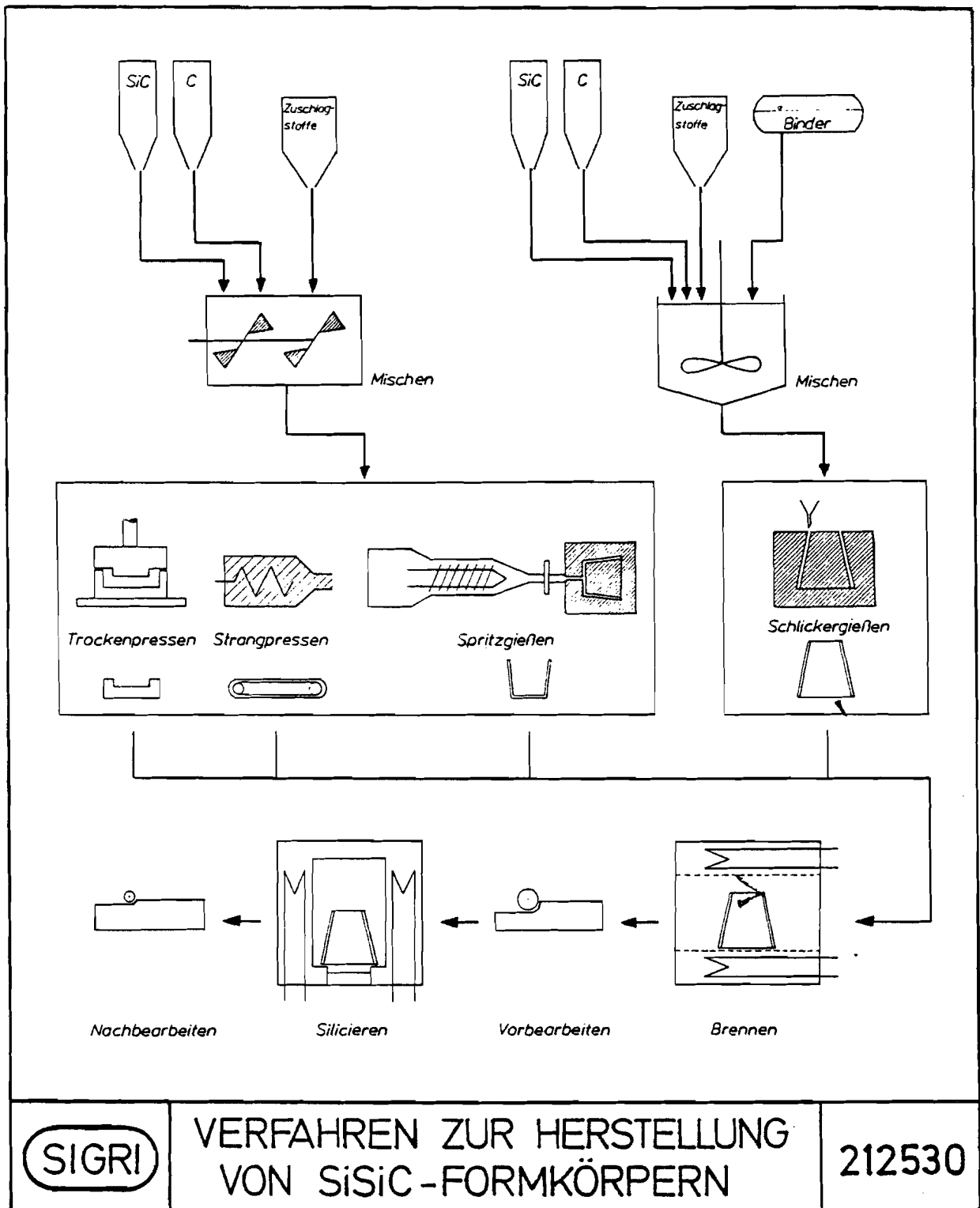


Bild 27 (von H. Böder)

Eigenschaft	Type	SiSiC SIGRI Silit SK 308	Feinkorngraphit Ringsdorff EK 42	Glaskohlenstoff SIGRI SIGRADUR G	CFC SIGRI CC 1501 G
Dichte	g/cm ³	3,08	1,70	1,42	1,40 - 1,45
offene Porosität	Vol. %	0			20 - 25
Gasdurchlässigkeit	cm ² /s	10 ⁻⁸		10 ⁻⁹	4 · 10 ⁻²
Biegefestigkeit	N/mm ² 20 °C 1200 °C	300 340	40	256 1)	210 - 250
Druckfestigkeit	N/mm ²	1250	100		
Zugfestigkeit	N/mm ²		28		260 - 330
Dyn. E-Modul	kN/mm ² 20 °C 1200 °C	340 320	9	35	60 - 65
Schubmodul	kN/mm ²	150			
interlam. Scherfestigkeit	N/mm ²	-			9 - 12
therm. Ausdehnungskoeff.	K ⁻¹	20- 1000K 4,5 · 10 ⁻⁶	290- 470K 2,2	2,7 · 10 ⁻⁶	
Wärmeleitfähigkeit	W/mK 20 °C 1200 °C	180 45	35	6,3	
spez. elektr. Widerstand	µm Ω 20 °C 1000 °C	· 2000 400 - 600		44	25 - 30

1) 4-Punkt Biegefestigkeit, Probengeometrie ø 3 mm x 60 mm

Table 24 Properties of silicon nitride ceramics

crystal structure:		
α-phase	hexagonal	a-axis 0.775-0.777 [nm] c-axis 0.516-0.569 [nm] c/a ~ 0.70
β-phase	hexagonal	a-axis 0.759-0.761 [nm] c-axis 0.271-0.292 [nm] c/a ~ 0.37
decomposition temperature [°C]		1900
theoretical density [gcm ⁻³]		
α-phase		3.168-3.188
β-phase		3.19 -3.202
density [gcm ⁻³]		
dense Si ₃ N ₄		90-100 % th.d.*
reaction-bonded Si ₃ N ₄		70-88 % th.d.
coefficient of thermal expansion (20 -1500 °C) [10 ⁻⁶ °C ⁻¹]		2.9-3.6
thermal conductivity (RT) [Wm ⁻¹ K ⁻¹]		
dense Si ₃ N ₄		15-50
reaction-bonded Si ₃ N ₄		4-30
thermal diffusivity (RT) [cm ² s ⁻¹]		
dense Si ₃ N ₄		0.08-0.29
reaction-bonded Si ₃ N ₄		0.02-0.22
specific heat [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]		700
electrical resistivity (RT) [Ωcm]		~ 10 ¹³
microhardness [Vickers, MNm ⁻²]		1600-2200
Young's modulus E (RT) [GNm ⁻²]		
dense Si ₃ N ₄		300-330
reaction-bonded Si ₃ N ₄		120-220

Continued next page ...

flexural strength (RT) [MNm^{-2}]		
dense Si_3N_4		400-950
reaction-bonded Si_3N_4		150-350
fracture toughness [$\text{MNm}^{-3/2}$]		
dense Si_3N_4		1.4-8.2
reaction-bonded Si_3N_4		1.5-2.8
thermal stress resistance		
parameter $R = \frac{\sigma_F(1-\nu)}{\alpha \cdot E}$ [$^{\circ}\text{C}$]		
and $R' = R \cdot \lambda$ [10^3 Wm^{-1}]		
dense Si_3N_4	$R = 300-780$	$R' = 7-32$
reaction-bonded Si_3N_4	$R = 220-580$	$R' = 0.5-10$

* theoretical density is dependent on the type and composition of consolidation aids (th.d. of pure $\text{Si}_3\text{N}_4 = 3.2 \text{ gcm}^{-3}$)

Table 25 Overview of processing techniques of
silicon nitride-ceramics

Reaction-bonded Silicon Nitride	RBSN
Dense Silicon Nitride	
Hot-pressed Si_3N_4	HPSN
Sintered Si_3N_4	
• starting material Si_3N_4 powder	SSN
• starting material RBSN	SRBSN
Hot-isostatically pressed Si_3N_4	
• starting material Si_3N_4 powder	HIPSN
• starting material RBSN	HIPRBSN
• starting material SSN	HIPSSN
• starting material SRBSN	HIPSRBSN

Table 26 Overview of the processing steps and typical processing conditions of the various production techniques for Si_3N_4 ceramics, and characteristics of the processing techniques

• Overview of Processing Techniques:

	Reaction-Bonding RBSN	Hot-Pressing HPSN	Sintering SSN	Sintering SRBSN	Hot-Isostatic Pressing
Starting-Materials	Si-Powder	Si_3N_4 -Powder + Additives	Si_3N_4 -Powder + Additives	Si-Powder + Additives	→ ① Si_3N_4 (Powder + Additive) - Compacts (HIPSIN)
Processing Steps	Moulding ↓ Nitridation $\leq 1420\text{ }^\circ\text{C}, \geq 72\text{h}$	↓ Hot-Pressing $\geq 1700\text{ }^\circ\text{C}, \geq 0,5\text{h}$ $\sim 30\text{ MNm}^{-2}$	Moulding ↓ Sintering $\geq 1750\text{ }^\circ\text{C}, \geq 1\text{h}$ $p_{\text{N}_2} \geq 0,1\text{ MPa}$	Moulding ↓ Nitridation $\leq 1420\text{ }^\circ\text{C}, \geq 72\text{h}$	→ ② RBSN-Parts with Additives (HIPRBSN)
			HIP ① ↓ HIP ③	HIP ② ↓ Sintering $\geq 1750\text{ }^\circ\text{C}, \geq 1\text{h}$ $p_{\text{N}_2} \geq 0,1\text{ MPa}$	→ ③ Pre-Sintered Si_3N_4 -Parts (HIPSSN)
Final Product	Final Part	Machining of the Final Part	Final Part	HIP ④ Final Part	→ ④ Post-Sintered RBSN (HIPSRBSN)

• Characteristics of Processing Techniques:

Shrinkage %	0		≤ 15	≤ 5	≤ 15
Post-Machining	No	Intensive	Low	Low	Low
Final Porosity %	≥ 20	~ 0	< 3	< 5	~ 0
Flexural Strength MNm^{-2}	~ 300 (RT-1400 °C)	≥ 700 (RT-1000 °C)	≥ 700 (RT-1000 °C)	≥ 700 (RT-1000 °C)	> 700 (RT-1000 °C)

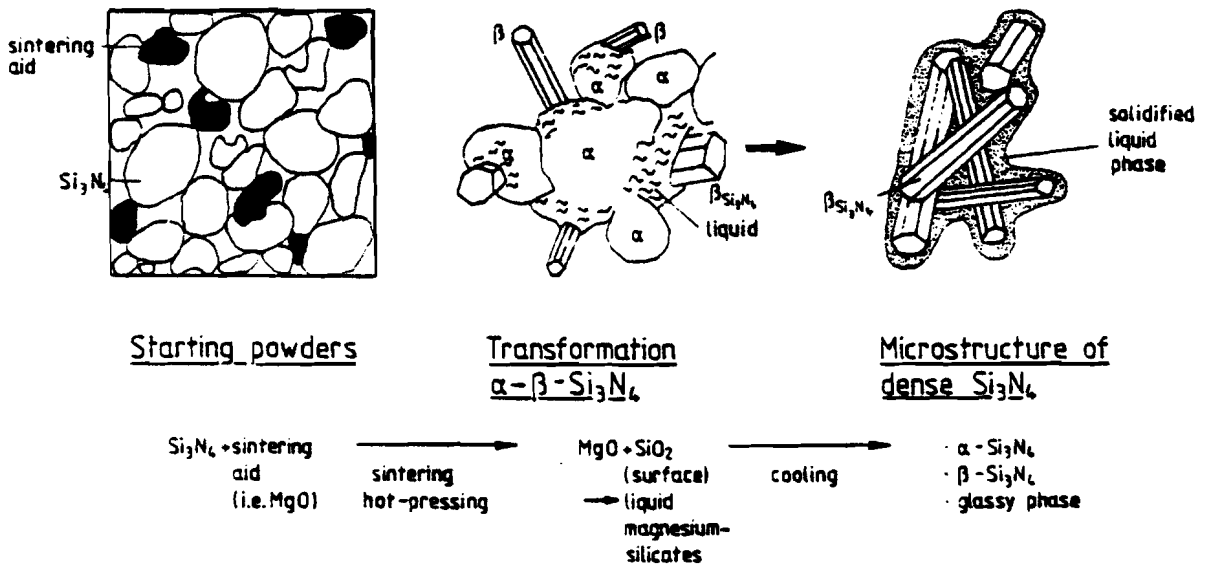


Fig. 28 Solution-precipitation model for the densification of dense Si_3N_4 (schematic plot).

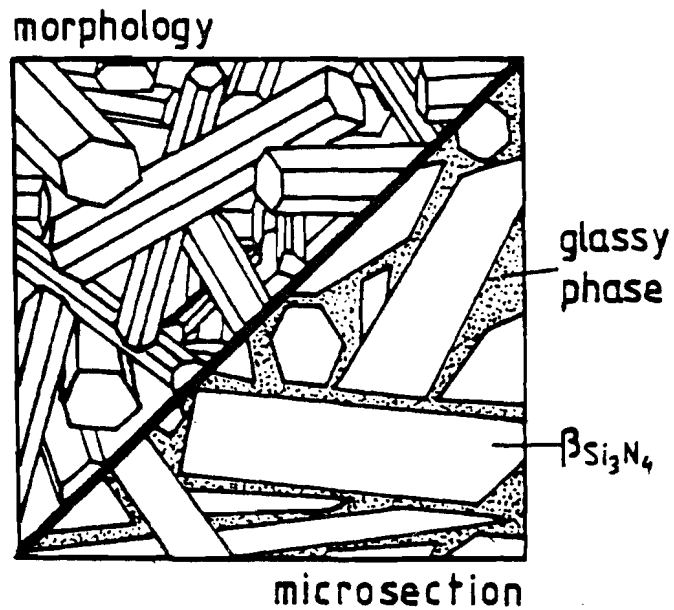


Fig. 29 Microstructure of dense Si_3N_4 (schematic plot).

Bild 30: PRODUCTION OF REACTION-SINTERED Si_3N_4

SI POWDER



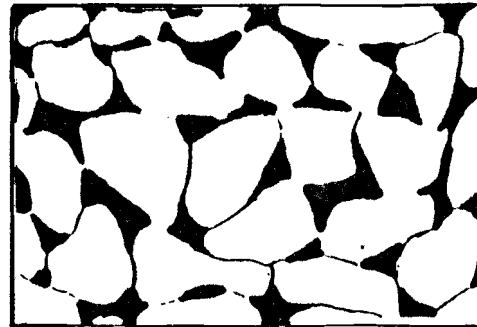
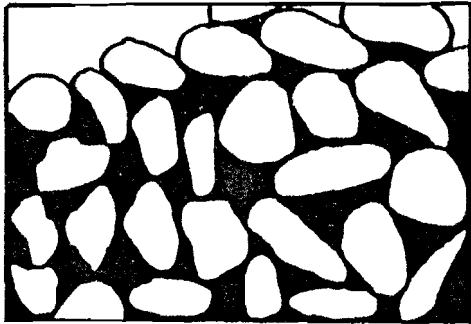
COMPACTION
OF SI POWDER



NITRIDATION
PROCESS



MICROSTRUCTURE



POROSITY 15-30 %
α-PHASE
β-PHASE
UNREACTED SILICON
IMPURITY PHASES

ISOSTATIC PRESSING
INJECTION MOLDING
SLIP CASTING

N_2
T 1100-1430 °C
T 3-10 D

SI GRAIN SIZE:
 \bar{D} 5-15 μM

GREEN DENSITY: 60-70 %

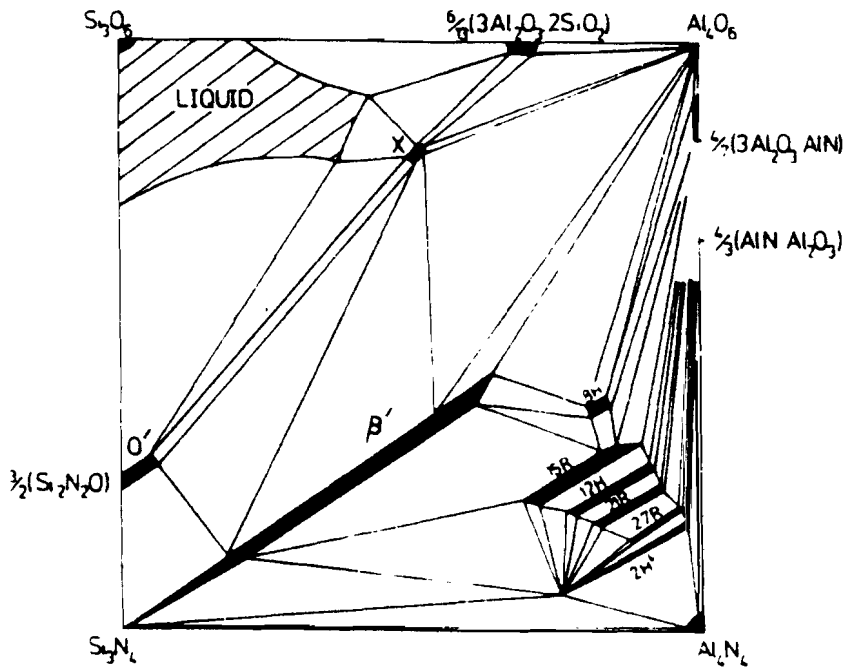


Fig. 31 Phase relationships in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ system at $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (after D.P. Thompson et al.)

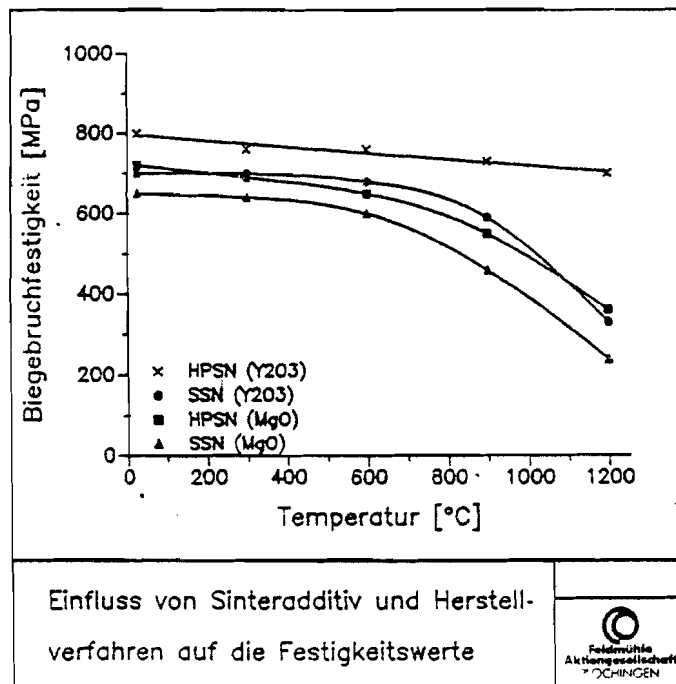


Bild 32 von K. Friedrich

Tab. 27

	RBSN	SSN	SiAlON	HPSN	HIPSN
Dichte (g/cm ³)	2.40	3.15 -3.30	3.12 -3.25	3.20 -3.30	3.20 -3.30
Biegefestigkeit RT (MPa)	200	600	600	700	700
1200°C (MPa)	200	300	300	300	300
Weibull-Modul	ca.15	15-20	15-20	15-20	15-25
E-Modul (GPa)	150	280	280	300	300
Bruchzähigkeit	-	ca.6	ca.6	ca.7	ca.7
Härte	-	1400 -1600	1400 -1600	1500 -1800	1500 -1700

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON SILIZIUMNITRID

Feldmühle Aktiengesellschaft PLOCHINGEN

Tab. 28

	RBSN	SSN	SiAlON	HPSN	HIPSN
Dichte [%]	75	95 -100	95 -100	98 -100	98 -100
Ausdehnungskoeff. 20-500°C	2.1	2.5	2.5	2.3	2.5
500-1000°C	3.2	4.3	4.0	3.6	4.0
Wärmeleitfähigk. [W/mK]	11	20-30	10-30	25-40	25-40
spez. Wärme [J/gK]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
max. Einsatztemperatur [°C]	1400	900 -1200	900 -1200	1100 -1400	1100 -1400

THERMISCHE EIGENSCHAFTEN VERSCHIEDENER SILIZIUMNITRID - SORTEN

Feldmühle Aktiengesellschaft PLOCHINGEN

von K. Friedrich

Tab. 29

Dichte	1.8-2.2 g/cm ³	
Biegefestigkeit 25°C	45-80 MPa	#115
1000°C	10-45 MPa	
Härte HK100 25°C	15-30	
E-Modul	30-45 GPa	#70
therm. Ausdehnung	0.5-2 x 10 ⁻⁶ /K	#
Wärmeleitfähigkeit	40-55 W/mK	#
max. Einsatztemperatur Luft	900-1100°C	
max. Einsatztemperatur inert	1800-2200°C	

Anisotropie

Korrosionsbeständigkeit
Temperaturwechselbeständigkeit
hoher elektrischer Widerstand
kostengünstige Bearbeitbarkeit

WESENTLICHE EIGENSCHAFTEN VON HEXAGONALEM BORNITRID

Feldmühle Aktiengesellschaft PLOCHINGEN

Tab. 30

Dichte	3.26 g/cm ³
Härte(HV1)	1300
Biegebruchfestigkeit	270-400 MPa
Thermische Ausdehnung	2.5-5x10 ⁻⁶ /K
Wärmeleitfähigkeit	140-170 W/mK
max. Einsatztemperatur	1500°C (Vakuum) -2500°C (N ₂)

Korrosionsbeständigkeit
Temperaturwechselbeständigkeit
elektrischer Isolator

EIGENSCHAFTEN VON ALUMINIUMNITRID

Feldmühle Aktiengesellschaft PLOCHINGEN

von K. Friedrich

Tabelle 31
Physikalische und mechanische Eigenschaften von TiB₂

Eigenschaft	Dimension	Temperatur °C	TiB ₂
Dichte (theoretisch)	g/cm ³	20	4,51
Biegefestigkeit, 99% dicht	MN/m ²	20	240
4 - P - B, 90% dicht		20	175
Bruchzähigkeit	MN/m ^{3/2}	20	4,4
Bruchmodus, KG < 10 μm		20	inter
KG > 20 μm		20	trans
E-Modul, 99% dicht	GN/m ²	20	538
90% dicht		20	483
Poissonzahl		20	0,1
Elektrischer Widerstand	10 ⁻⁶ Ohm·m	20	0,1
		1000	0,6
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁶ /K	20-1000	7,7
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	20-1000	80

Derzeitiger Entwicklungsstand

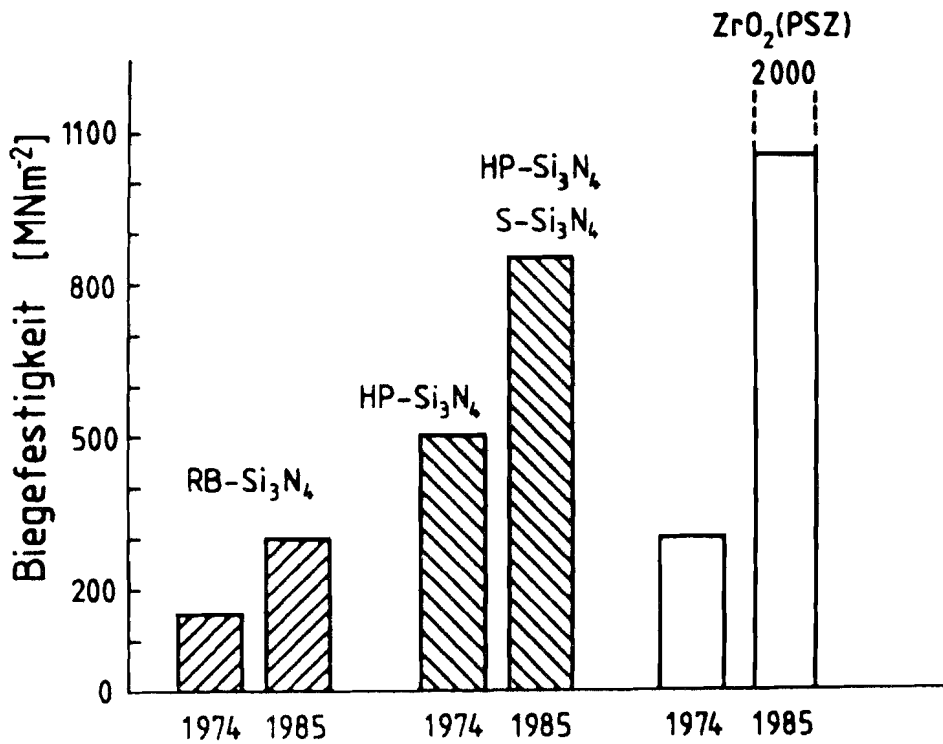


Bild 33: Fortschritte bei der Werkstoffentwicklung zwischen 1974 und 1985 am Beispiel der Biegefestigkeit.

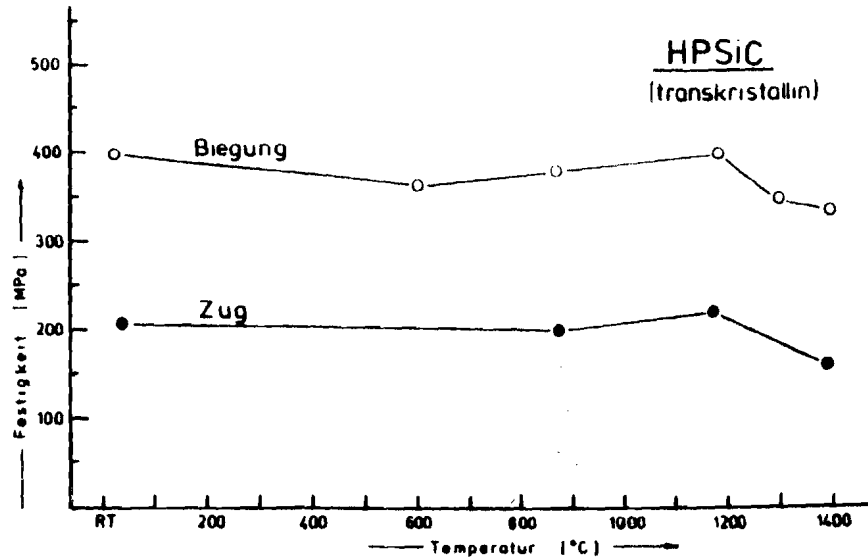


Bild 34: Vergleich von Zug- und Biegefestigkeit (4-Punkt) von bordotiertem HPSiC in Abhängigkeit von der Temperatur nach W. Gebhard

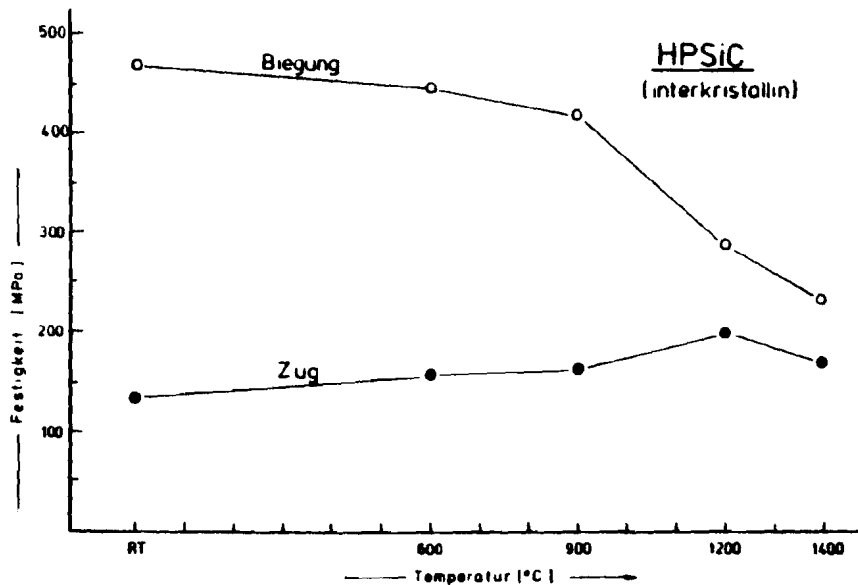


Bild 35: Vergleich von Zug- und Biegefestigkeit (4-Punkt) von Al-dotiertem HPSiC in Abhängigkeit von der Temperatur

nach W. Gebhard

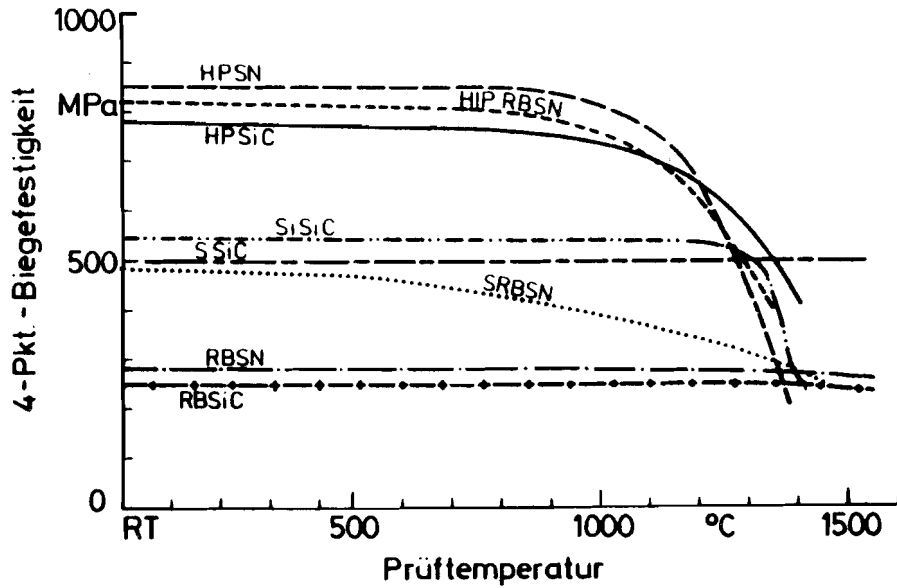


Bild 36: Typischer Verlauf der Biegefestigkeit verschiedener Siliciumnitrid- und -Kamidwerkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.

von G. Wirth

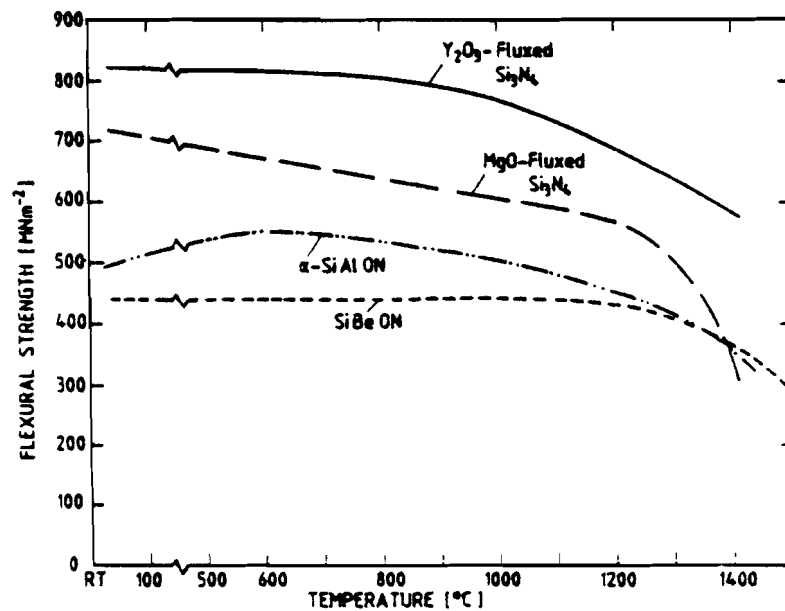


Fig. 37: High-temperature flexural strength of various Si₃N₄ ceramics as a function of temperature

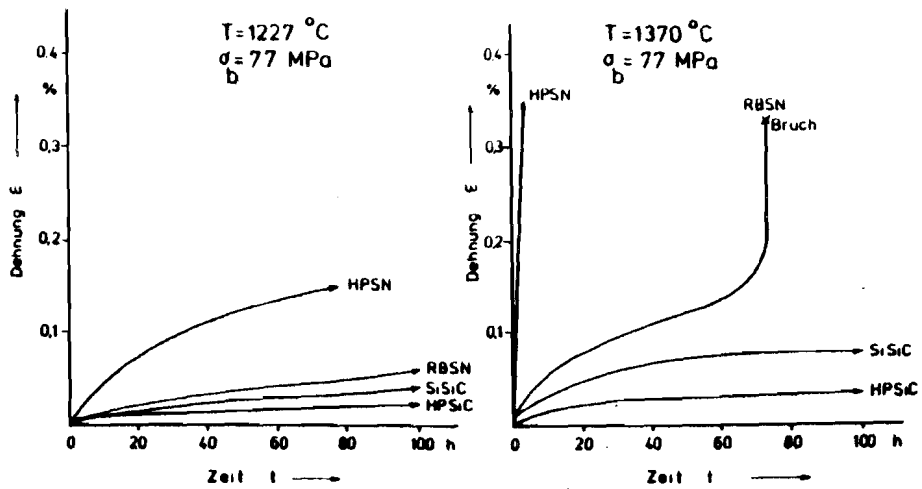


Bild 38 : Vergleich der Kriechkurven verschiedener SN- und SiC-Werkstoffe in Luft nach N.J. Osborne

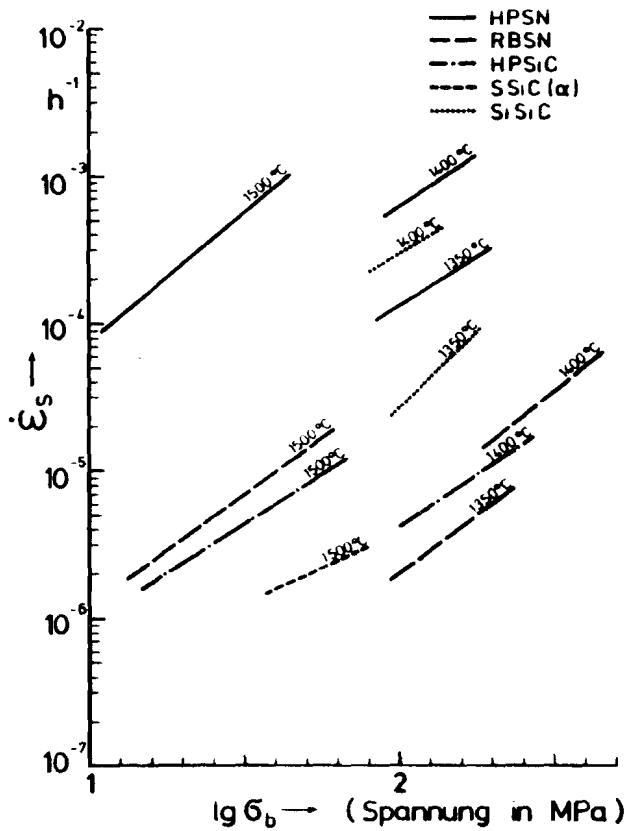


Bild 39: Typische sekundäre Kriechgeschwindigkeiten verschiedener SN- und SiC-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Biegespannung.

von G. Wirth

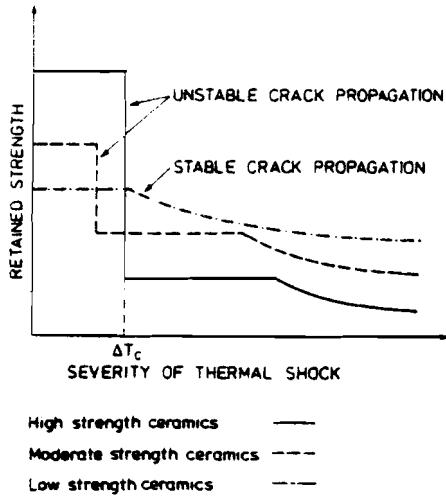
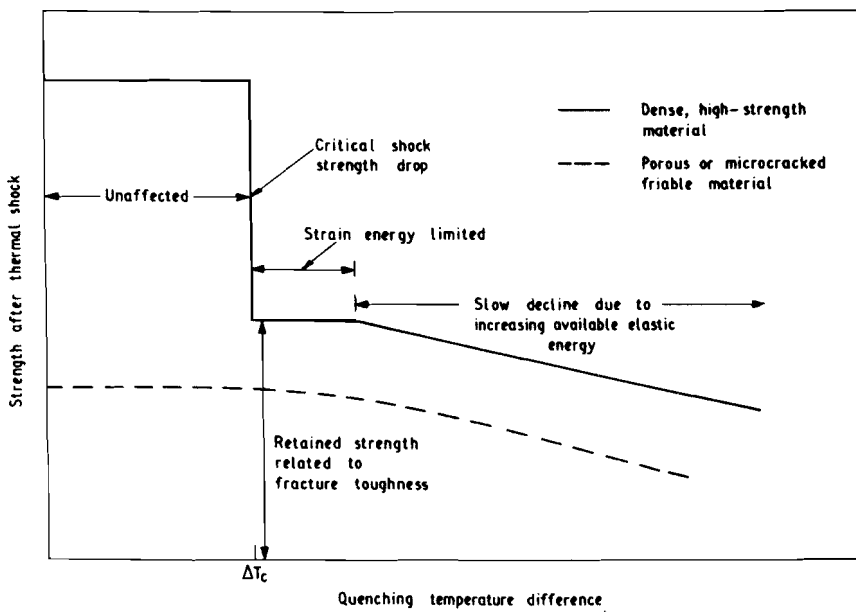


Fig. 40a:

Schematic plot of the strength behaviour after thermal shock as a function of severity of thermal shock, indicating unstable and stable crack propagation.

Schematische Darstellung des Festigkeitsverhaltens nach dem Thermoschock als Funktion der Abschreckgeschwindigkeit für instabilen und stabilen Rißfortschritt.

Fig. 40b:



Strength after thermal shock as a function of quenching temperature difference, illustrating the sharp drop in strength shown by strong materials when subjected to greater than critical shock, compared with the slow decline in strength of weaker low modulus materials.

from Morrell

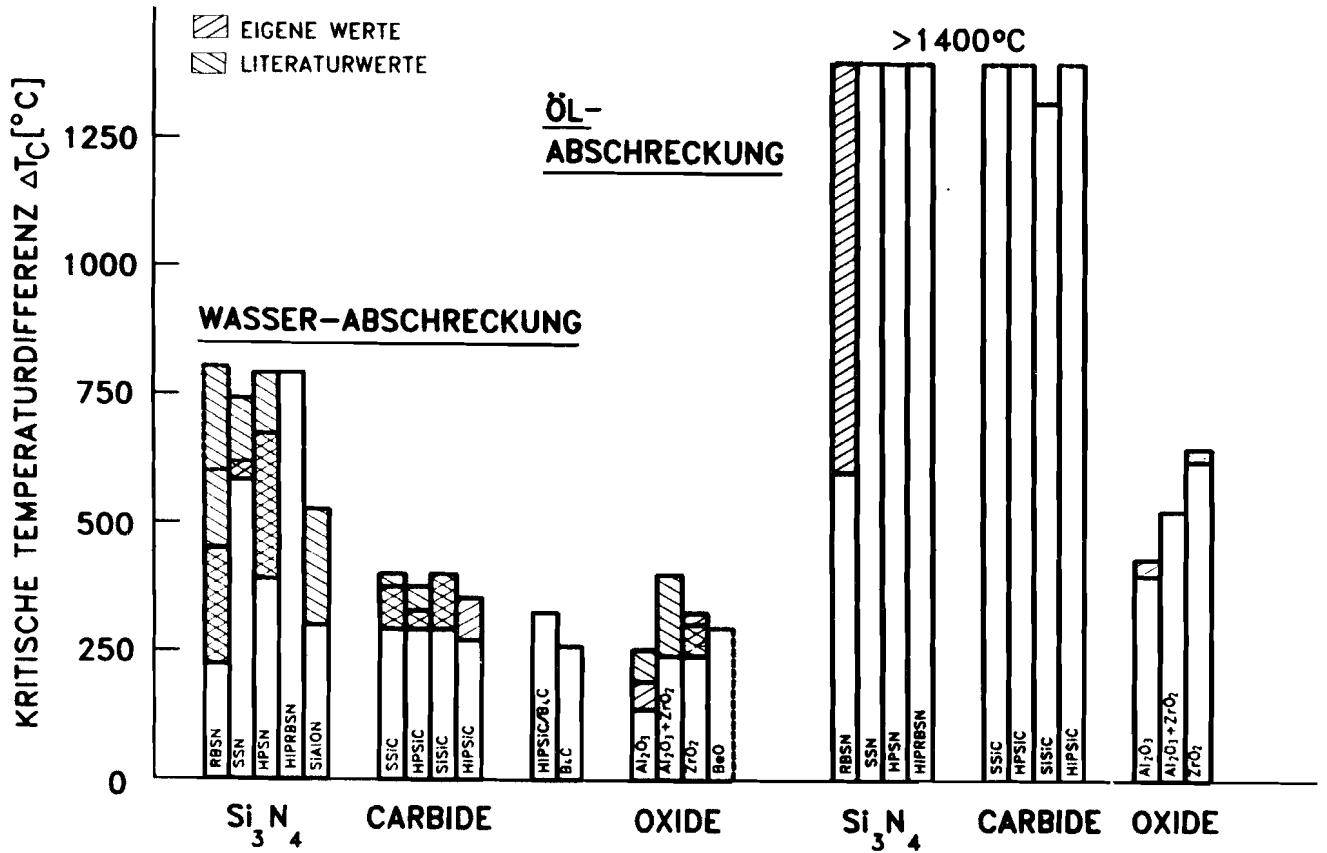


Bild 41: Thermoschockverhalten verschiedener ingenieurkeramischer Werkstoffe: kritische Temperaturdifferenz ΔT_c nach Wasser- und Öl-Abschreckung - Probendimensionen 3 x 3 x 30 → 5 x 5 x 50 mm

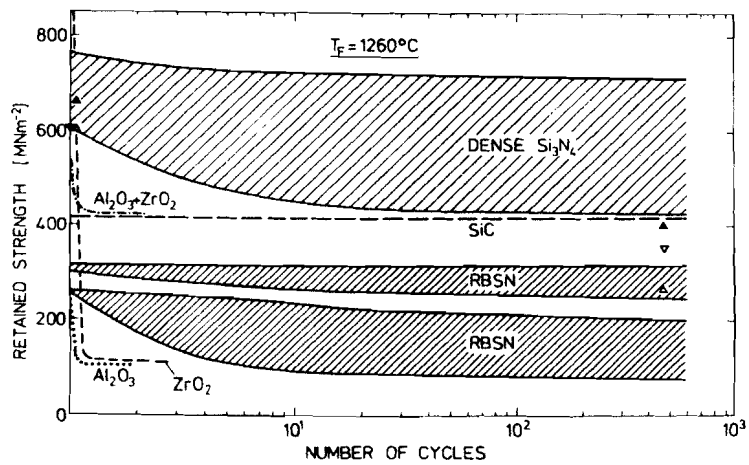
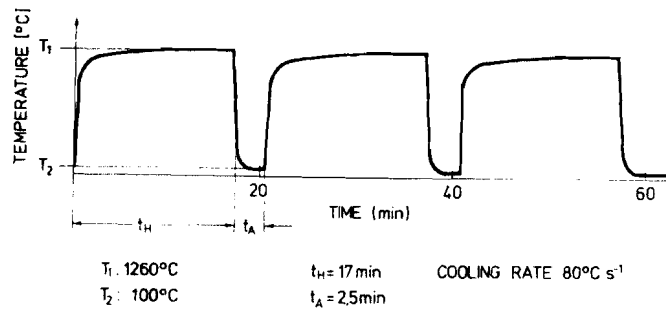


Bild 42: Beeinflussung des zyklischen thermischen Langzeitverhaltens von Si_3N_4 durch Variation des Gefüges (schraffierter Bereich) - Vergleich mit einigen anderen ingenieurkeramischen Werkstoffen

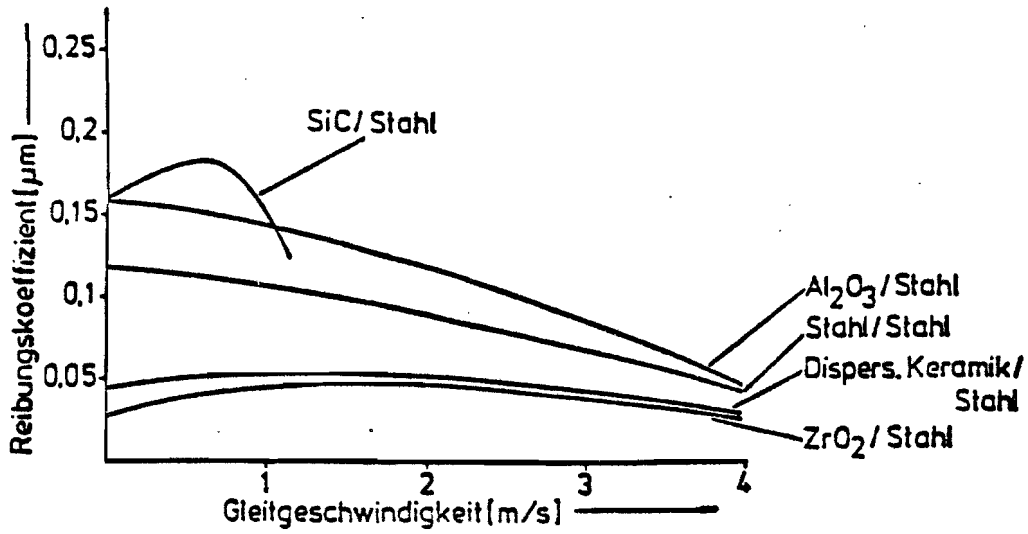


Bild 43: **Reibungskoeffizienten verschiedener Keramik/ Stahl-Paarungen**
von D. Fingerle

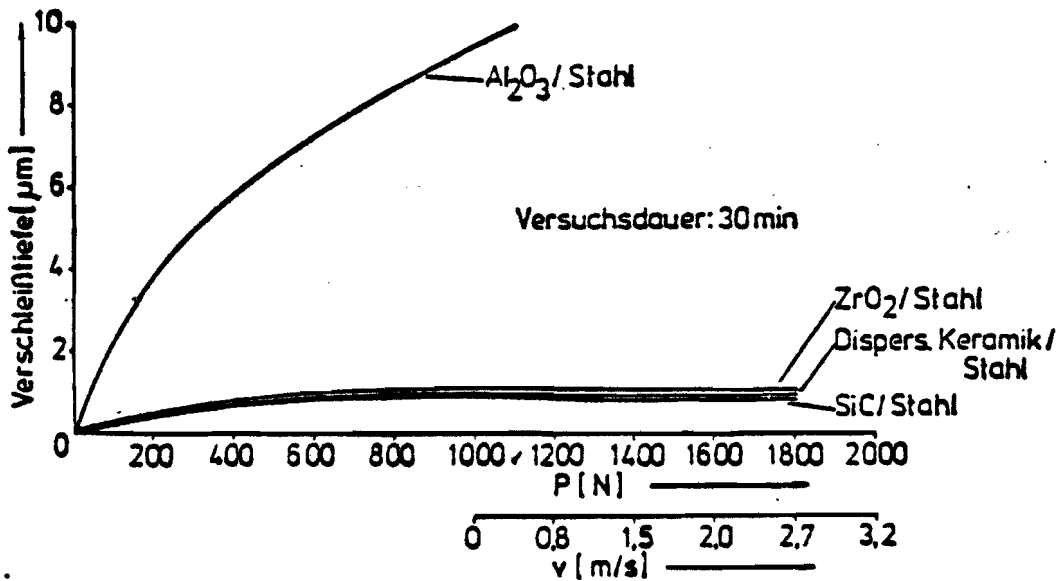


Bild 44:

nach D. Fingerle **Verschleißwerte verschiedener Keramik/Stahl-Paarungen**

Tab. 32: Eigenschaften käuflicher keramischer Materialien

Werkstoff	E	σ_{BRT}	ρ	λ	α	T_{max}
	GPa	MPa	$\frac{g}{cm^3}$	$\frac{W}{m \cdot K}$	$\frac{1}{K} \cdot 10^{-6}$	$^{\circ}C$
Gußeisen	120	300	7,2	54,4	12	700
Stahl	210	550	7,87	50,2	13	500
Hochlegierter Stahl	200	1100	8,2	12,1	13	800
Aluminium	70	160	2,75	155,0	21	300
Aluminiumoxid	360	240	3,78	25,0	8	1200
Zirkonoxid	200	450	5,73	2,5	9,8	950
Siliziumnitrid (drucklos)	290	650	3,21	32,0	3,4	1400
Siliziumcarbid	410	450	3,15	70,0	4,6	1700
Aluminiumtitanat	20	40	3,2	2,0	2,6	950

nach W.D. Gundel

Tab. 33: Eigenschaften käuflicher keramischer Materialien

Eigenschaften Ingenieurkeramischer Werkstoffe											
Werkstoffeigenschaften		Oxide			Carbide			Nitride			
		Al ₂ O ₃	PSZ	Al ₂ TiO ₅	SiSiC	SSiC	HPSiC	RBSN	SRBSN	SSN	HPSN
Werkstoffdichte	g/cm ³	3,95	5,76	3,20	3,08	3,15	3,20	2,50	3,20	3,20	3,20
Biegefestigkeit	MN/m ²	350	650	35	400	400	700	250	500	500	700
Weibullmodul	-	> 10	20	> 20	> 10	> 10	10	15	> 10	> 10	20
Elastizitätsmodul	GN/m ²	380	205	13	370	390	430	180	250	300	310
Rißzähigkeit	MN/m ^{3/2}	4	9	-	5	3	5	2	3	4	5
Poisson-Zahl	-	0,20	0,23	0,22	0,20	0,16	0,16	0,23	0,27	0,26	0,27
Mittl. Spez. Wärme [295-1275 K]	J/kg · K	850	400	880	950	800	1000	700	680	850	700
Wärmeleitfähigkeit [295 K]	W/m · K	30	2	2	150	90	80	15	20	20	32
Längenausd. Koeff. [295-1275 K]	10 ⁻⁶ /K	7,8	10	1,5	4,4	4,5	4,6	3,0	3,3	3,3	3,2
Spez. El. Widerstand [295 K]	Ohm · cm	> 10 ¹¹	> 10 ⁸	> 10 ¹¹	2 · 10 ¹	10 ²	10 ²	> 10 ¹⁴	> 10 ⁸	> 10 ⁸	> 10 ⁸
Gehalt an Fremdphase	%	< 1	< 1,5	< 2	< 8-16	< 1	< 1	< 2	< 10	< 10	< 10

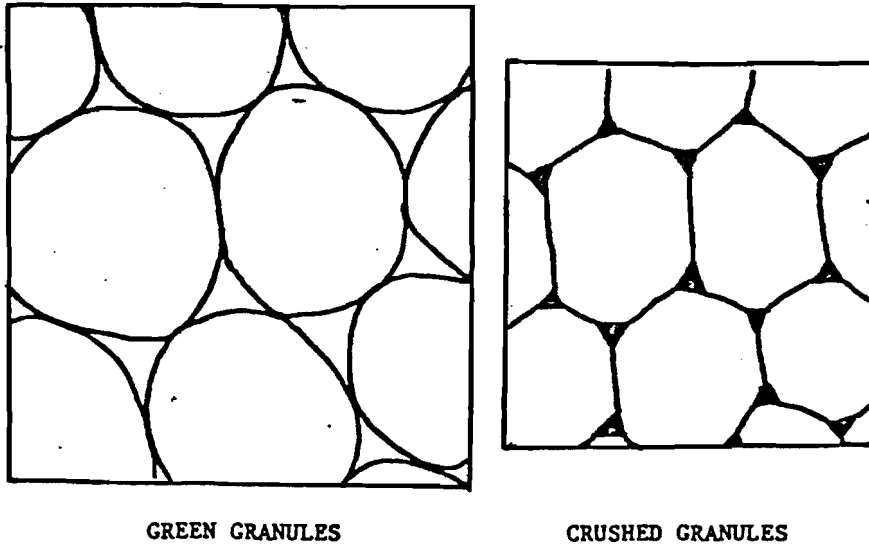
nach A. Krauth

Tab. 34: Eigenschaften käuflicher keramischer Materialien

Material	Bezeichnung	Handels- bezeichnung [⊗]	E	σ_{BRT}	K_{Ic}	m	ρ	λ	c	α
			GPa	MPa	MPa \sqrt{m}		$\frac{g}{cm^3}$	$\frac{W}{m \cdot K}$		
Silizium - nitrid	RBSN	CERANOX NR	170	220	2,5	>10	2,5	11	0,7	3,0
	HPSN / HIPSN	CERANOX NH	315	700	7,0	>15	3,19	35	0,7	3,2
	SSN	CERANOX ND	290	650	5,0	>15	3,21	32	0,7	3,4
Silizium - carbid	SISIC	CERANOX CS	>350	>300	—	>10	3,05	-85	0,9	4,4
	SSIC	CERANOX CD	410	450	4,5	—	$\geq 3,15$	70	1,0	4,6
Aluminium - oxid	Al ₂ O ₃	SPK V35	360	240	4,9	>12	$\geq 3,78$	25	0,9	8,0
Umwandlungs- verstärktes Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	SPK SN80	340	650	5,3	>15	4,15	25	0,85	8,1
Dispersionskeram.	Al ₂ O ₃ /TiC/ZrO ₂	SPK SH 1	370	600	4,5	>12	4,23	35	—	7,8
Zirkonoxid	Mg-PSZ	SPK ZN 40	200	500	8,1	>20	$\geq 5,73$	2,5	0,4	9,8
	Y-PSZ	SPK ZN100	—	1050	9,7	>12	$\geq 5,97$	—	0,4	9,3
Aluminium - titanat	ATI	SPK AT 10	20	40	—	—	3,2	2	0,7	2,0

nach U. Dworak, D. Fingerle, M. Schumacher

Mikrostruktur keramischer Werkstoffe



GREEN GRANULES

CRUSHED GRANULES

Bild 45: Typische Porenstrukturen (schematisch)

nach G. Willmann

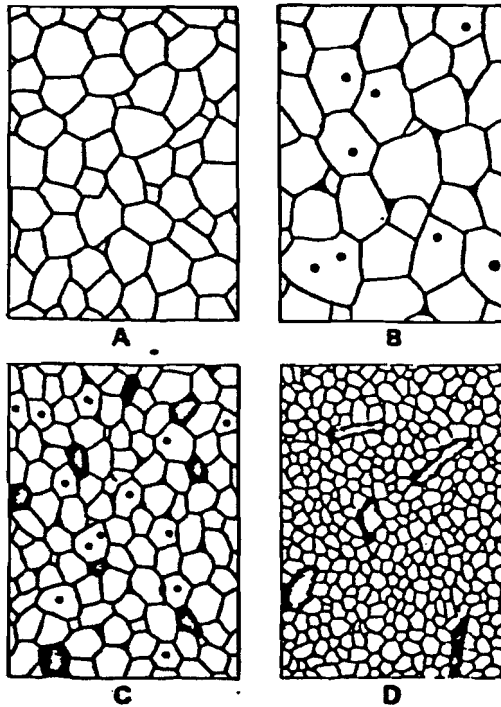


Bild 46: Idealisiertes Gefüge einphasiger Keramik

A: dicht

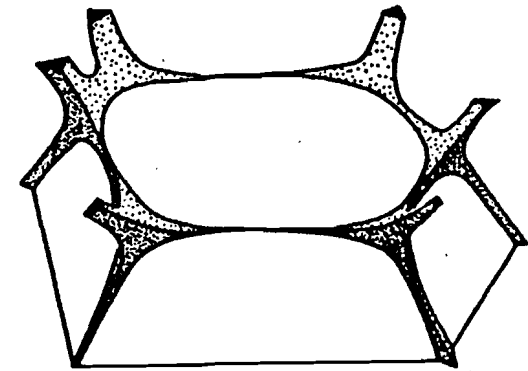
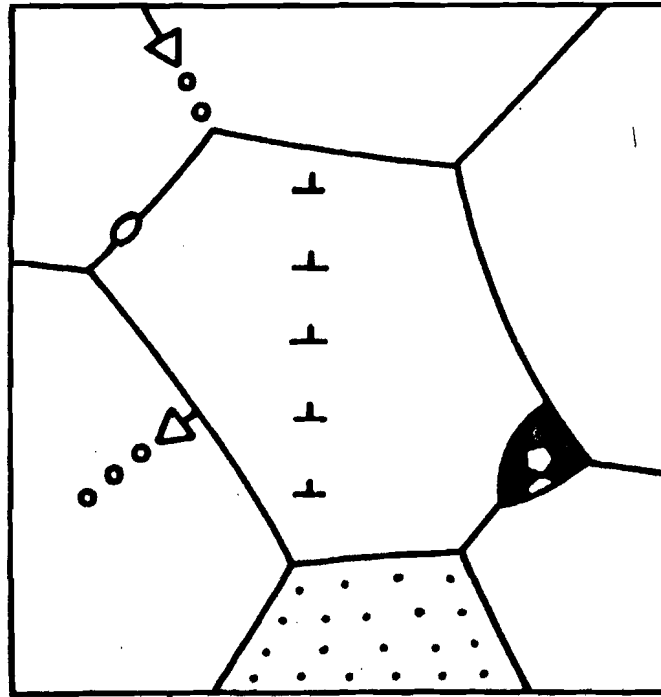
B: Poren kleiner als die mittlere Korngröße
inter- und intragranulare Poren

C: Porendurchmesser in der Größenordnung der Korngröße

D: Poren größer als die Körner

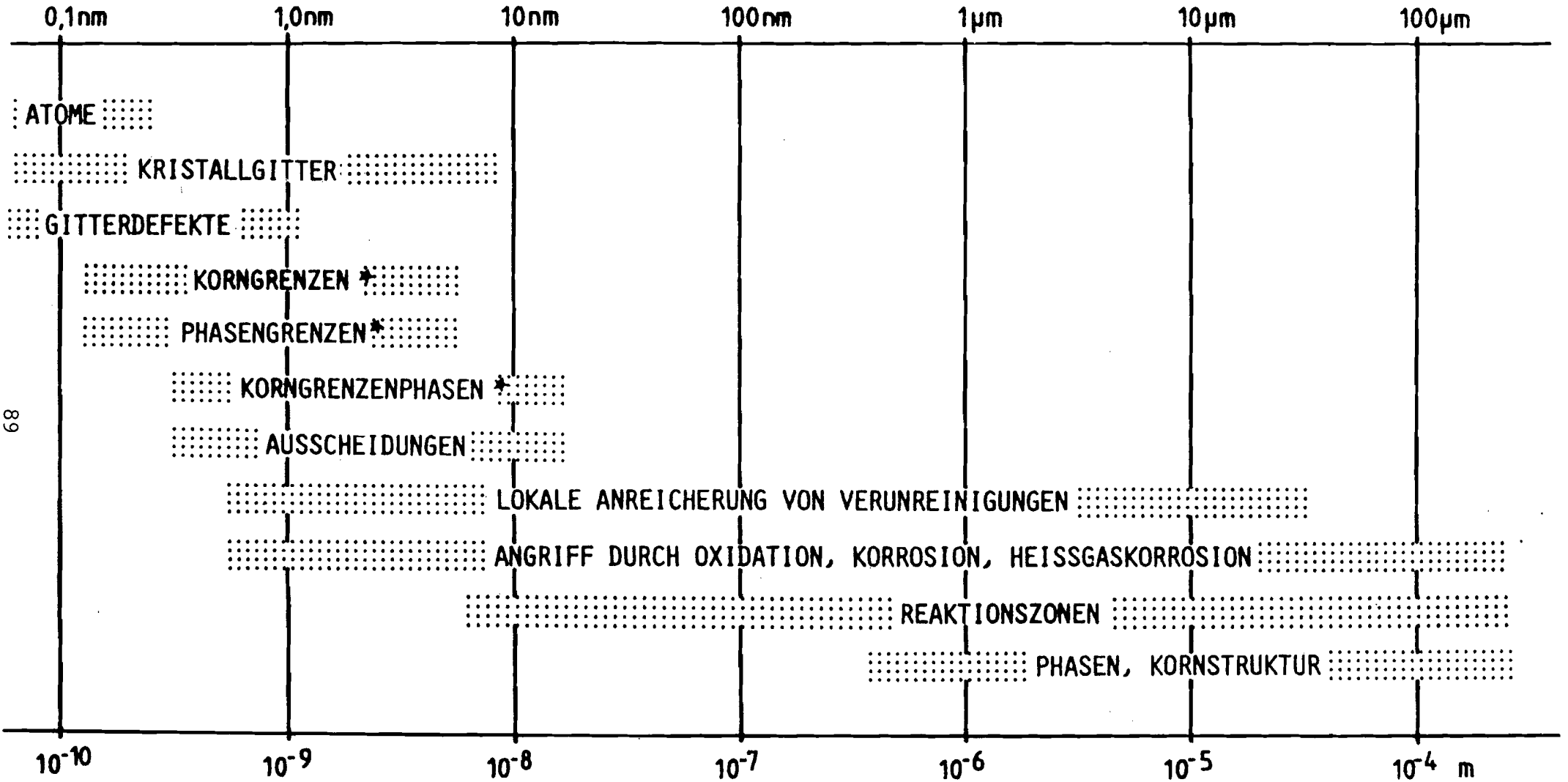
Bild 47: Wichtige Gefügeparameter bei keramischen Werkstoffen

- residual porosity
- phase composition
- GRAIN MORPHOLOGY
- GRAIN BOUNDARY PHASES
- solid solution
- orientation



- amorphous grain boundary phase
- triple junctions
- intergranular layers

ABMESSUNGEN EINIGER MIKROSTRUKTURELEMENTE KERAMISCHER WERKSTOFFE



* ABMESSUNGEN IN DER 3. DIMENSION

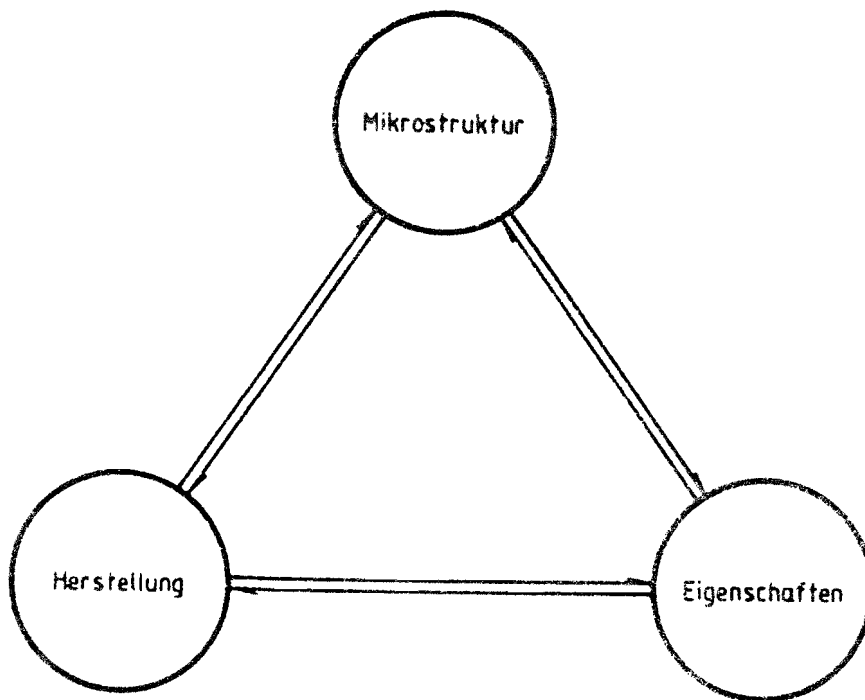


Bild 49: Zusammenhang zwischen Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften als Grundlage der Werkstoffentwicklung.

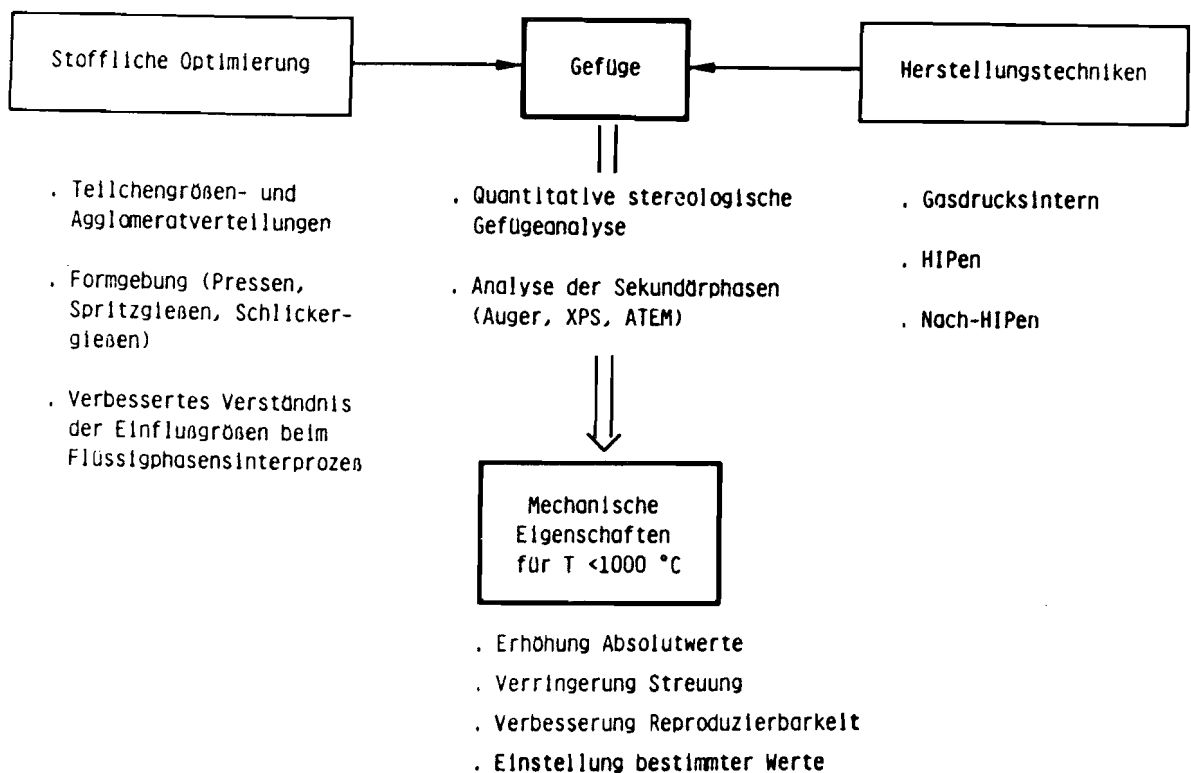


Bild 50: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Si_3N_4 für Anwendungstemperaturen $< 1000^\circ\text{C}$; Zusammenhang zwischen der stofflichen Optimierung, den Herstellungstechniken und dem Gefüge als Grundlage der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften für Temperaturen $< 1000^\circ\text{C}$.

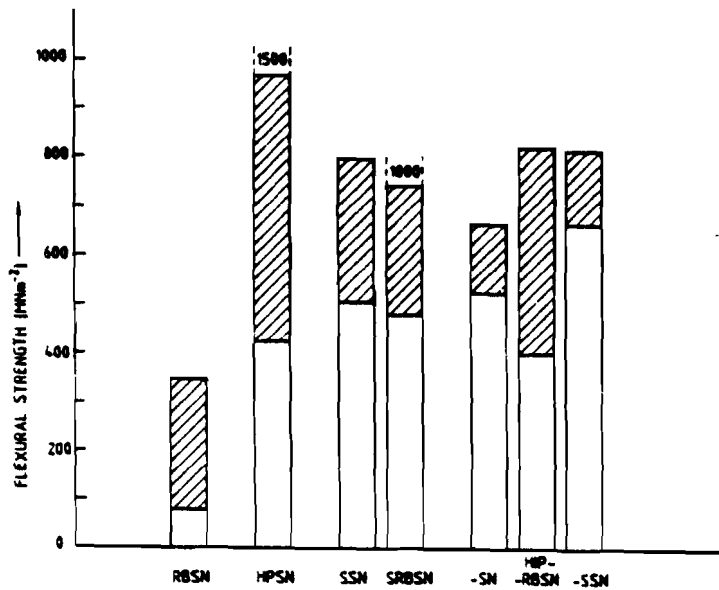


Fig. 51: Fracture strength (RT) of various types of Si₃N₄*

*The scatter in each material group represents the results of various grades.

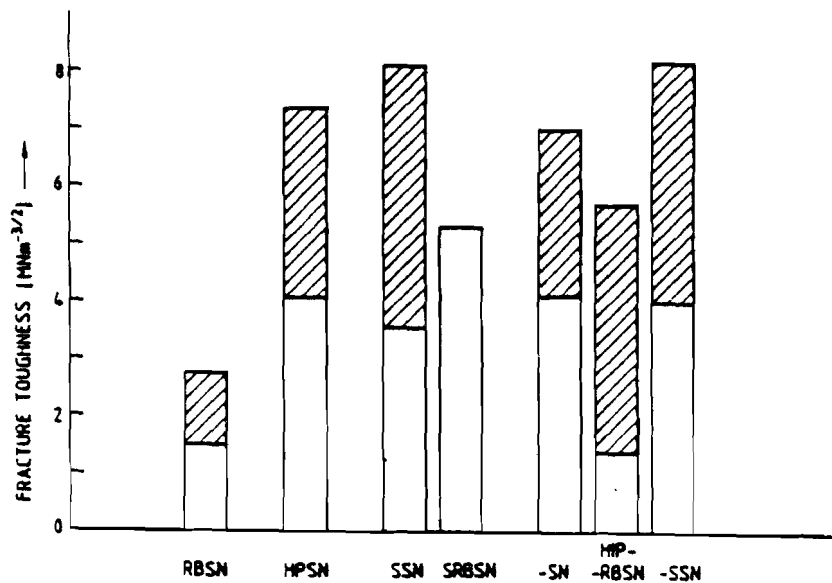


Fig. 52: Fracture toughness of various types of Si₃N₄*

*The scatter in each material group represents the results of various grades.

Tabelle 35:

Influence of various microstructural characteristics on fracture strength (σ) and thermal conductivity (λ)/diffusivity (α) of dense Si_3N_4 : the increase in the microstructural characteristics results in the marked changes in σ and in λ and α .

Einfluß verschiedener Gefügeparameter auf die Biegefestigkeit (σ) und Wärme- (λ)/Temperaturleitfähigkeit (α) von dichtem Si_3N_4 : Mit zunehmendem Gefügeparameter ändern sich die Eigenschaften σ sowie λ und α in der angegebenen Richtung.

microstructural characteristics	changes in σ	changes in λ and α
• residual porosity	↓	↓
• β -content	~	↑
• elongated grain structure (aspect ratio)*	↑	~
• grain size	↓	~
• glassy phase	↓	↓
• solid solution	~	↓
• orientation (HPSN)	$\sigma_x > \sigma_y$	$\lambda_x > \lambda_y$
• inhomogeneities, internal and surface flaws	↓	~

* increasing aspect ratio l/d .

Tabelle 36:

Influence of various microstructural characteristics on fracture strength (σ) and thermal conductivity (λ)/diffusivity (α) of reaction-bonded Si_3N_4 : the increase in the microstructural characteristics results in the marked changes in σ and in λ and α .

Einfluß verschiedener Gefügeparameter auf Bruchfestigkeit (σ) und Wärme- (λ)/Temperaturleitfähigkeit (α) von reaktionsgesinterem Si_3N_4 : Mit zunehmendem Gefügeparameter ändern sich die Eigenschaften σ sowie λ und α in der angegebenen Richtung.

microstructural characteristics	changes in σ	changes in λ and α
• total porosity	↓	↓
• macropore size ($> 1 \mu\text{m}$)	↓	~
• α -content	↑	↓
• grain structure of the α -phase including the pore structure of micropores*	↓	↑
• residual metallic Si content	↓	~ ↑
• oxidation effects (SiO_2 formation; microcracks)	↓ ↑	↓
• inhomogeneities, internal and surface flaw	↓	~

* Coarser grain structure/larger micropores.

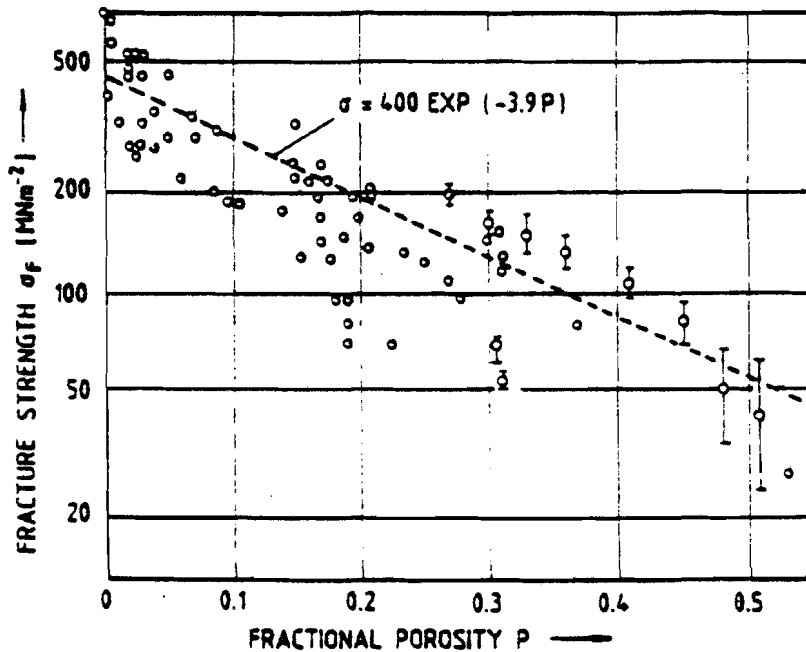


Fig. 53: Semi-logarithmic plot of the flexural strength of Si_3N_4 as a function of porosity

Figure 54 :
Young's modulus as a function
of alumina content of high-
alumina ceramics. Data are
taken from manufacturers'
brochures.

from Morrell

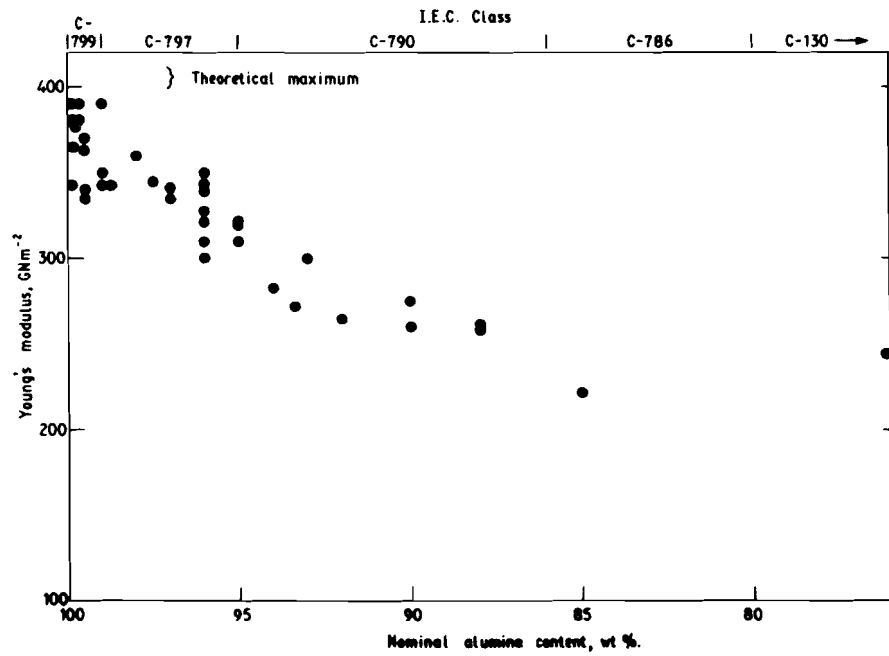
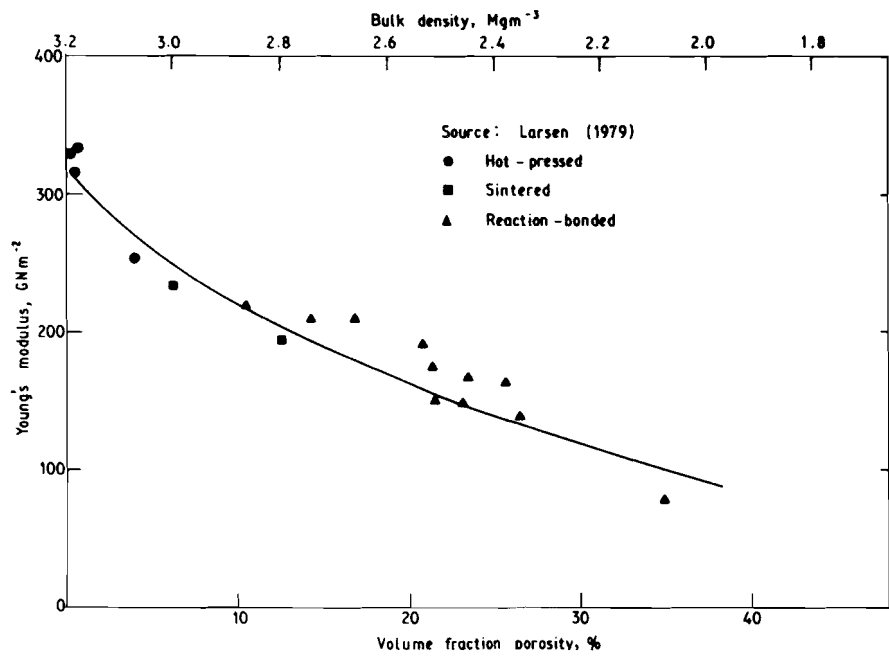


Figure 55
Young's modulus of silicon
nitrides as a function of
porosity, taken from Larsen,
DC, (1979), 'Property
screening of turbine vane
materials', Report
AFML-TR-79-4188.



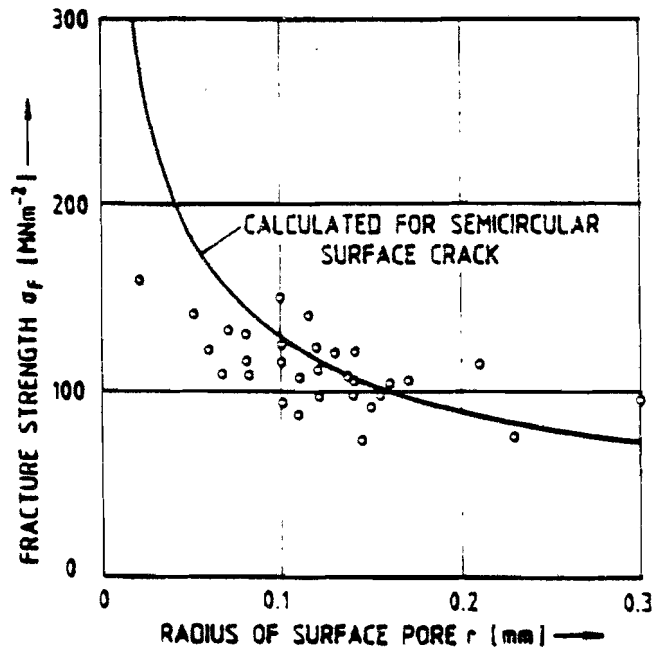


Fig. 56: Fracture strength as a function of crack initiating pore size

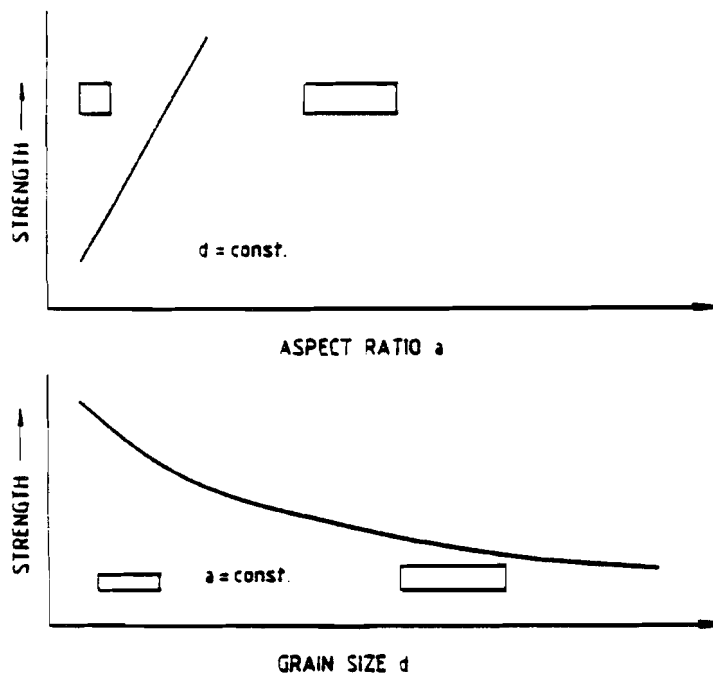


Fig. 57 Influence of two typical microstructural variables of dense Si_3N_4 , the aspect ratio and the grain size of the β -phase, on the mechanical properties at room temperature (schematic plot) [7].

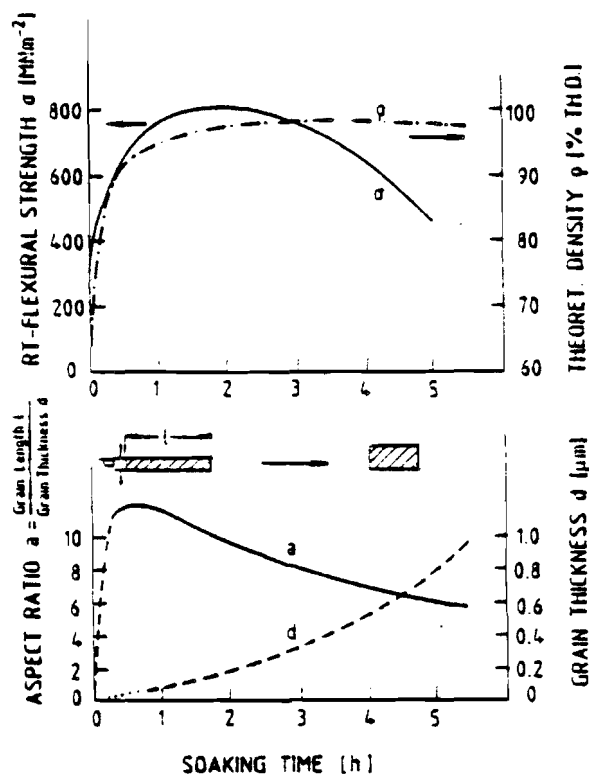


Fig. 58: Density and microstructural characteristics (aspect ratio a and mean length d) of the β -crystals, and resulting RT-strength as a function of sintering time of $(\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ -fluxed Si_3N_4

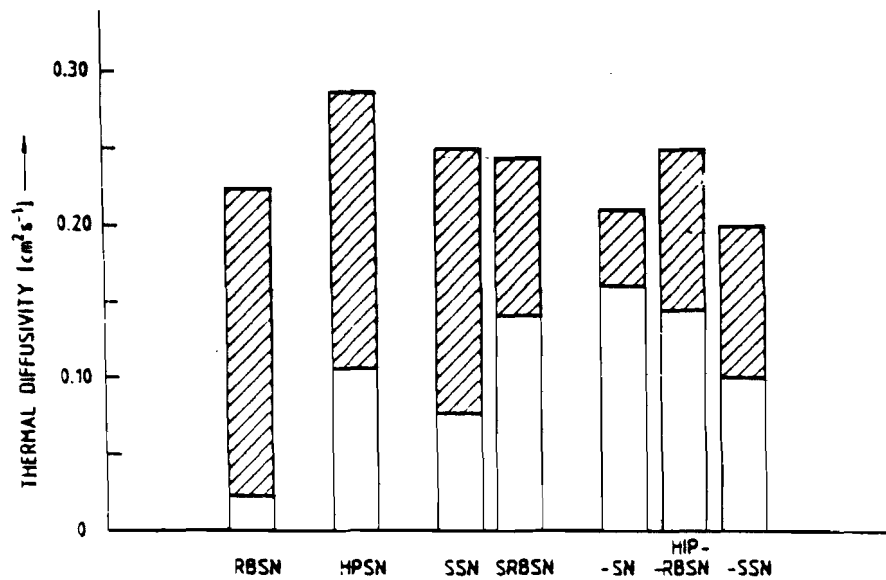


Fig. 59: Thermal diffusivity (RT) for various types of Si_3N_4 *

*The scatter in each material group represents the results of various grades.

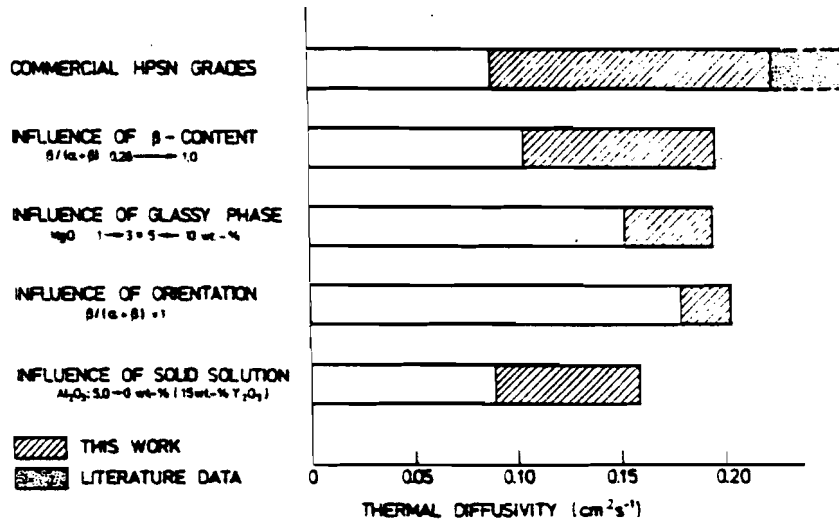


Fig. 60: Influence of various microstructural characteristics on the thermal diffusivity of dense Si₃N₄

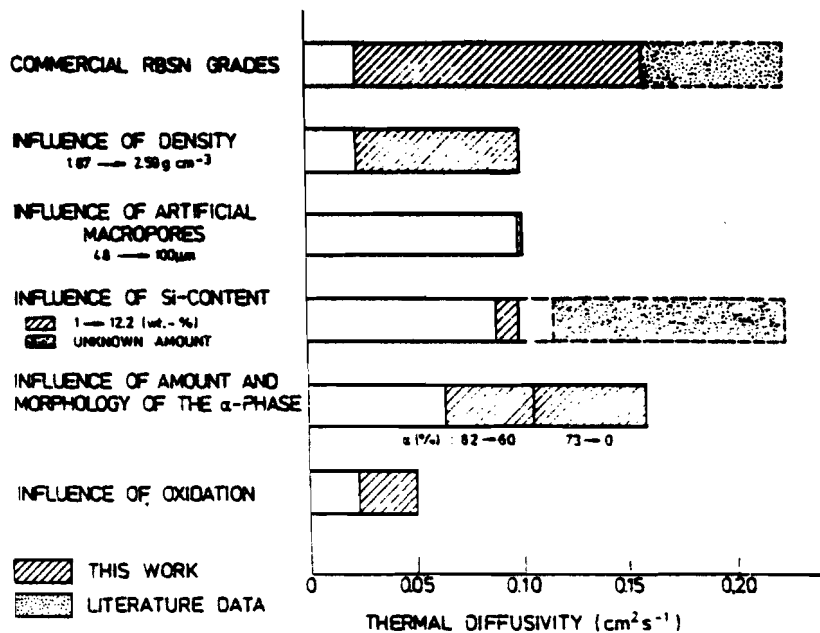


Fig. 61: Influence of various microstructural characteristics on the thermal diffusivity of RBSN

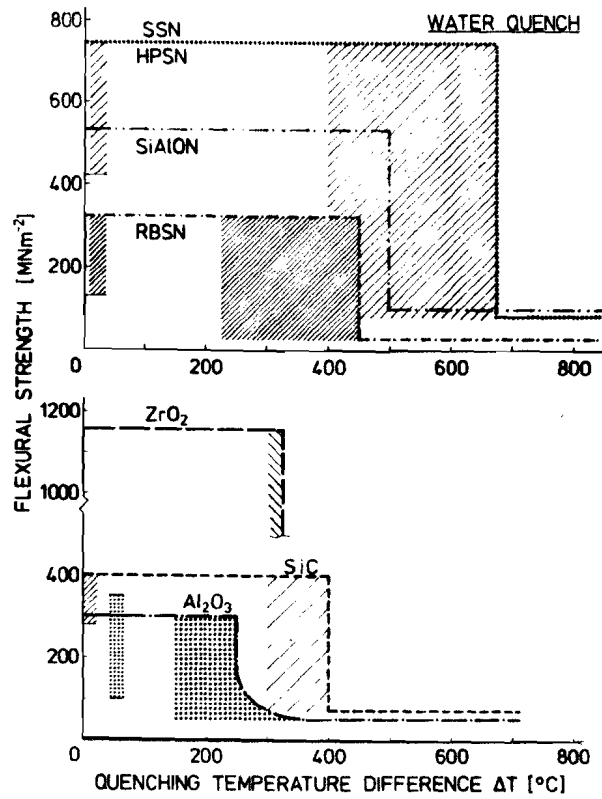


Bild 62: Beeinflussung des Thermoschockverhaltens von Si₃N₄ durch Variation des Gefüges (schraffierter Bereich) - Vergleich mit einigen anderen ingenieurkeramischen Werkstoffen (Probendimensionen 3,5 x 4,5 x 45 → 5 x 5 x 50 mm)

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha \cdot E} \quad R' = R \cdot \lambda, \text{ for relative changes: } R < \Delta T_c < R'$$

	. residual porosity	$\sigma \downarrow$	$E \downarrow$	$\lambda \downarrow$	$R \downarrow$	$R' \downarrow$
	. β -content		$E \downarrow$	$\lambda \uparrow$	$R \uparrow$	$R' \uparrow$
	. aspect ratio	$\sigma \uparrow$				
	. grain size	$\sigma \downarrow$	$E \approx$	$\lambda \approx$	$R \downarrow$	$R' \downarrow$
	. glassy phase	$\sigma \downarrow$	$E \downarrow$	$\lambda \downarrow$	$R \approx$	$R' \downarrow$
	. solid solution	$\sigma \approx$	$E \approx$	$\lambda \downarrow$	$R \approx$	$R' \downarrow$
	. inhomogeneities, surface flaws	$\sigma \downarrow$	$E \approx$	$\lambda \approx$	$R \downarrow$	$R' \downarrow$

Tabelle 37: Einfluß verschiedener Gefügeparameter auf die das Thermoschockverhalten bestimmenden mechanischen und thermischen Eigenschaften von Si₃N₄ als Grundlage für die Optimierung des Thermoschockverhaltens (das Thermoschockverhalten wird hier durch die Wärmespannungsparameter R für sehr schroffe und R' für mildere Abschreckbedingungen charakterisiert)

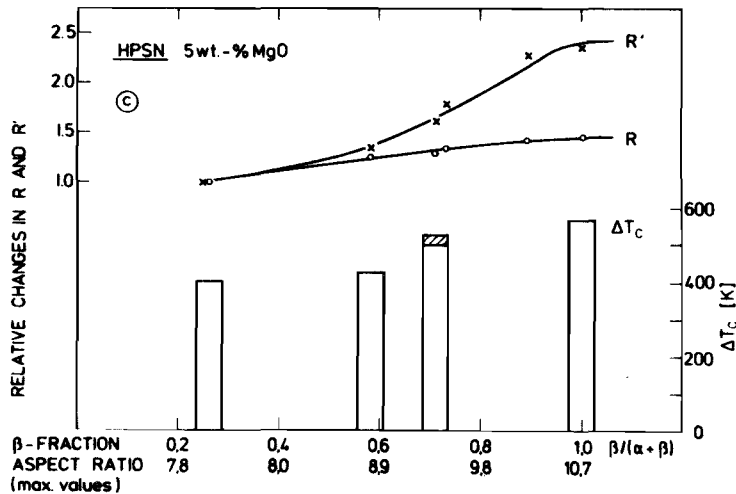
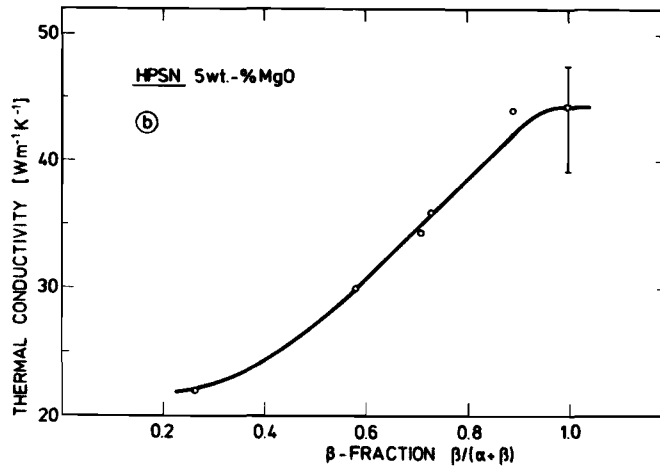
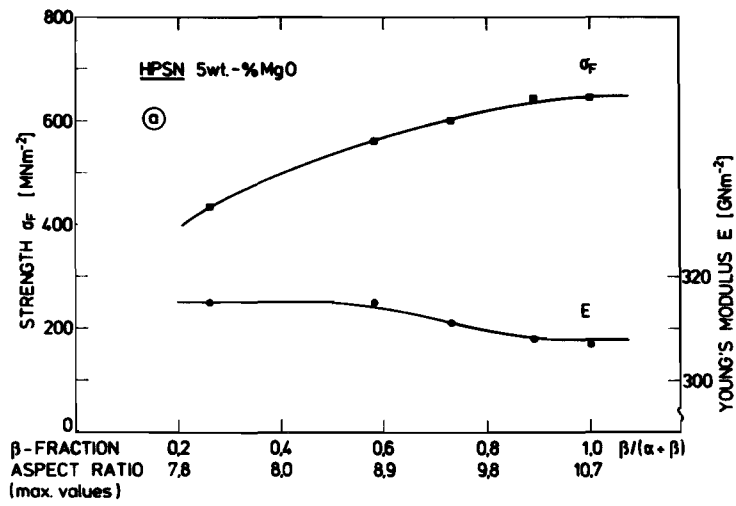


Bild 63:

Influence of phase composition $\alpha\beta$ and grain morphology of the elongated β -grains (characterized by the aspect ratio) in dense Si_3N_4 (here: MgO-fluxed HPSN) on: a) fracture strength and Young's modulus of elasticity, b) thermal conductivity, c) various thermal shock resistance characteristics, the thermal stress resistance parameters R and R' (relative changes), and the critical temperature difference ΔT_c after water quench.

Einfluß der Phasenzusammensetzung $\alpha\beta$ und der Kornmorphologie der langgestreckten β -Körner (charakterisiert durch den Streckungsgrad) in dichtem Si_3N_4 (hier: MgO-haltiges HPSN) auf: a) Biegefestigkeit und E-Modul, b) Wärmeleitfähigkeit, c) verschiedene Thermoschockparameter R und R' (relative Änderungen), und die kritische Temperaturdifferenz ΔT_c nach Wasserabschreckung.

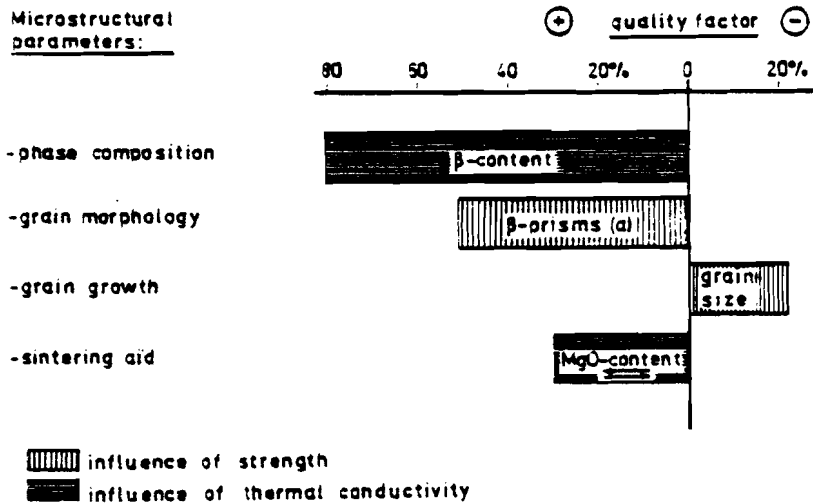


Fig. 64: Influence of various microstructural characteristics on the thermal shock resistance to fracture initiation of dense Si_3N_4

Tabelle 38:

Influence of various microstructural characteristics on thermal shock resistance of reaction-bonded Si_3N_4 (the increase of the microstructural parameters leads to the marked changes in properties: ↑ increase; ↓ decrease).

Einfluß verschiedener Gefügeparameter auf das Thermochockverhalten von reaktionsgesintertem Si_3N_4 (mit zunehmendem Gefügeparameter ändern sich die Eigenschaften in der angegebenen Richtung: ↑ Anstieg; ↓ Abfall).

Thermal shock resistance characterized by

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha \cdot E} \quad \text{and} \quad R' = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha \cdot E} \cdot \lambda$$

- density	$\sigma \uparrow$	$E \uparrow$	$\lambda \uparrow$	$R \uparrow$	$R' \uparrow$
- macropore size	$\sigma \downarrow$	$E \approx$	$\lambda \approx$	$R \downarrow$	$R' \downarrow$
- α -content	$\sigma \uparrow$	$E \approx$	$\lambda \downarrow$	$R \uparrow$	$R' \uparrow \downarrow$
- grain structure of the α -phase including the pore structure of micropores*	$\sigma \downarrow$	$E \approx$	$\lambda \uparrow$	$R \downarrow$	$R' \uparrow$
- oxidation	$\sigma \downarrow \uparrow$	$E \downarrow$	$\lambda \downarrow \alpha \uparrow \downarrow$	$R \downarrow$	$R' \downarrow$

* coarser grain structure/larger micropores.

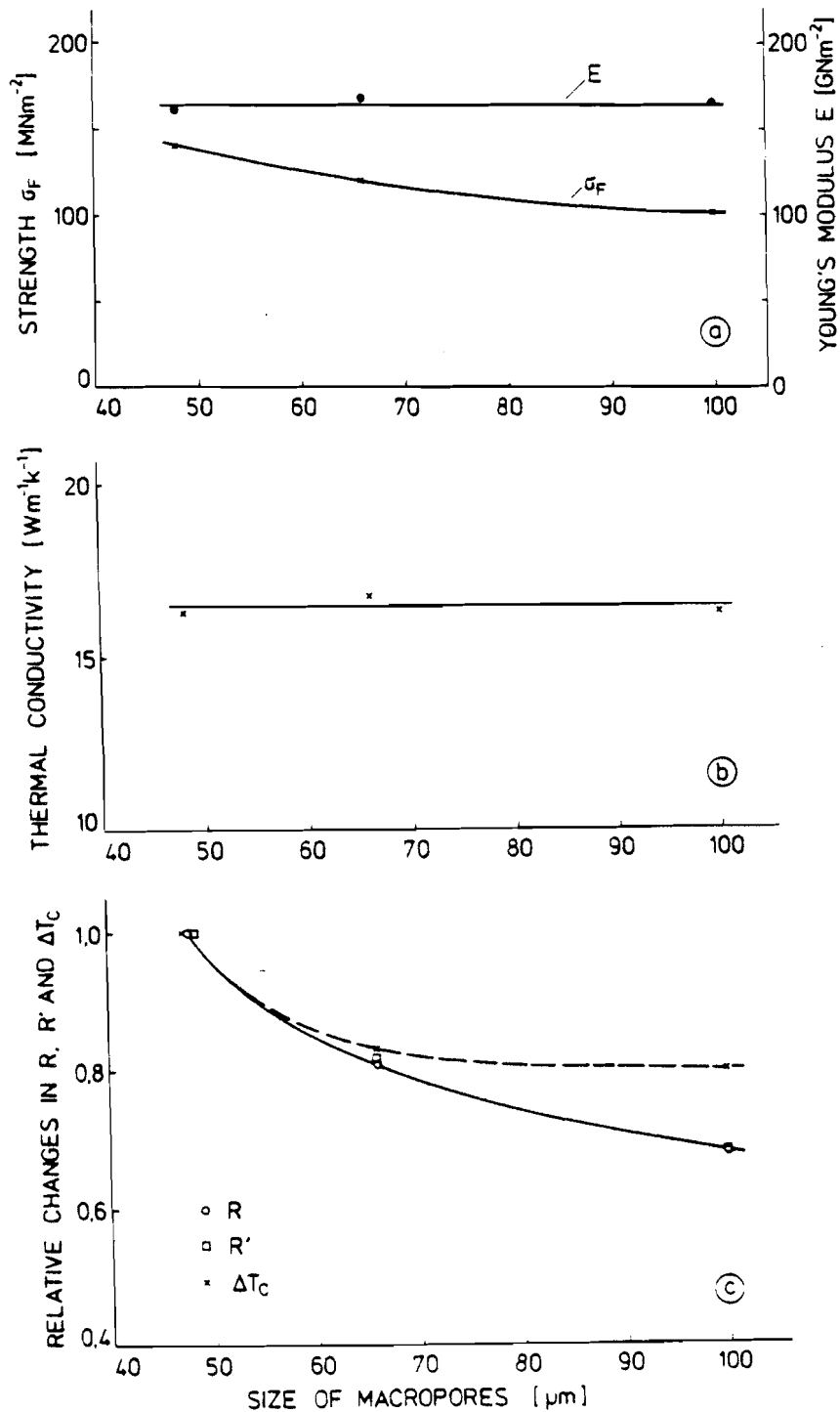


Bild 65:

Influence of the size of macropores (at nearly constant total porosity and pore structure of micropores) of reaction-bonded Si_3N_4 on: a) fracture strength and Young's modulus of elasticity, b) thermal conductivity, c) various thermal shock resistance characteristics, the thermal stress resistance parameters R and R', and the critical temperature difference ΔT_c after water quench (relative changes).

$$d_{\text{Macro}} \uparrow \Rightarrow \sigma \downarrow E \approx \lambda \approx R \downarrow R' \downarrow \Delta T_c \downarrow$$

Einfluß der Makroporengröße (bei ungefähr konstanter Gesamtporosität und Porenstruktur der Mikroporen) von reaktionsgesinterter Si_3N_4 auf: a) Biegefestigkeit und E-Modul, b) Wärmeleitfähigkeit, c) verschiedene Thermoschockkenngrößen, die Thermoschockparameter R und R' sowie die kritische Temperaturdifferenz ΔT_c nach Wasserabschreckung (relative Änderungen).

Microstructural parameters:

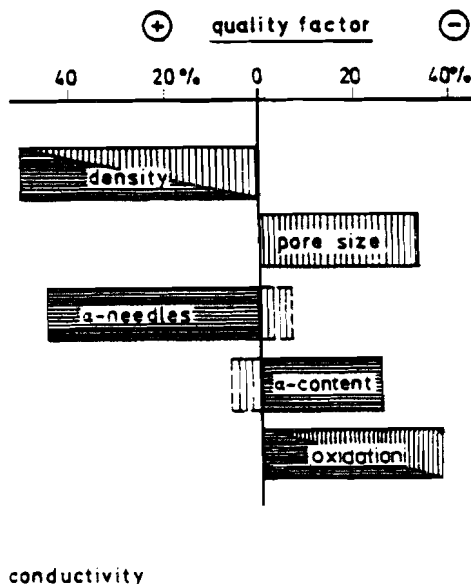
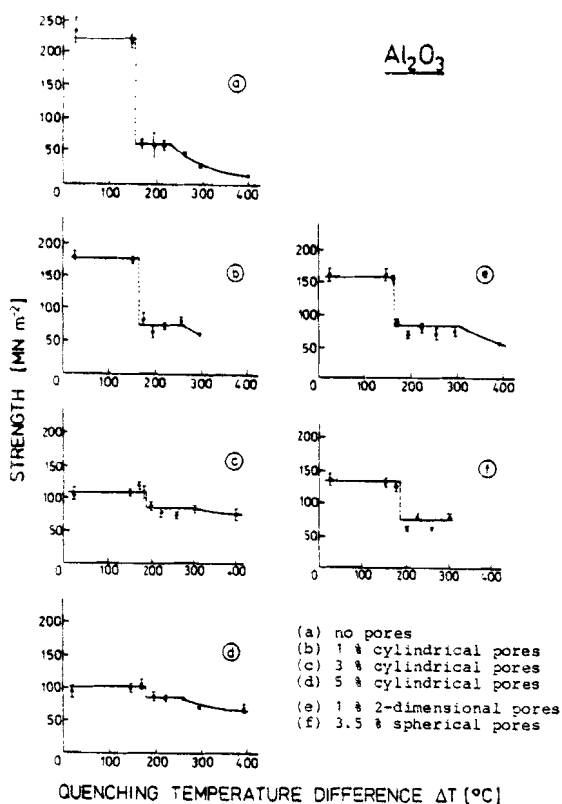


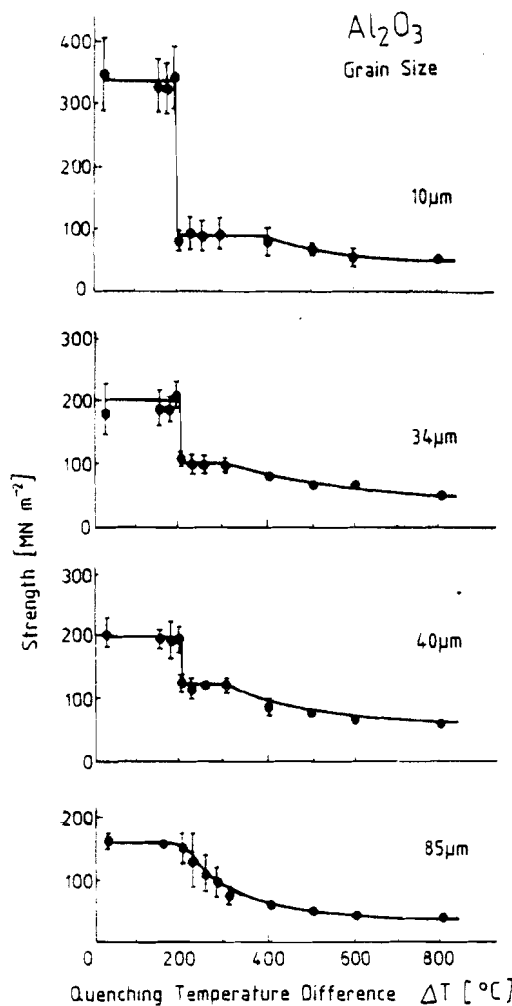
Fig. 66: Influence of various microstructural characteristics on the thermal shock resistance of RBSN



Influence of induced porosity (amount of porosity and geometry of pores) on the thermal shock resistance of Al_2O_3 after water quench: strength as a function of quenching temperature difference [8]

Einfluß einer künstlich erzeugten Porosität (Porositätsgrad und Geometrie der Poren) auf das Thermoschockverhalten von Al_2O_3 nach Wasserabschreckung: Festigkeit als Funktion der Differenz der Abschrecktemperatur [8]

Bild 67:



Influence of grain size at constant density on the thermal shock resistance of Al_2O_3 after water quench: strength as a function of quenching temperature difference [8]

Einfluß der Korngröße bei annähernd konstanter Dichte ($\rho = 97,8$ bis $99,7\%$ th. D.) auf das Thermoschockverhalten von Al_2O_3 nach Wasserabschreckung: Festigkeit als Funktion der Differenz der Abschrecktemperatur [8]

Bild 68:

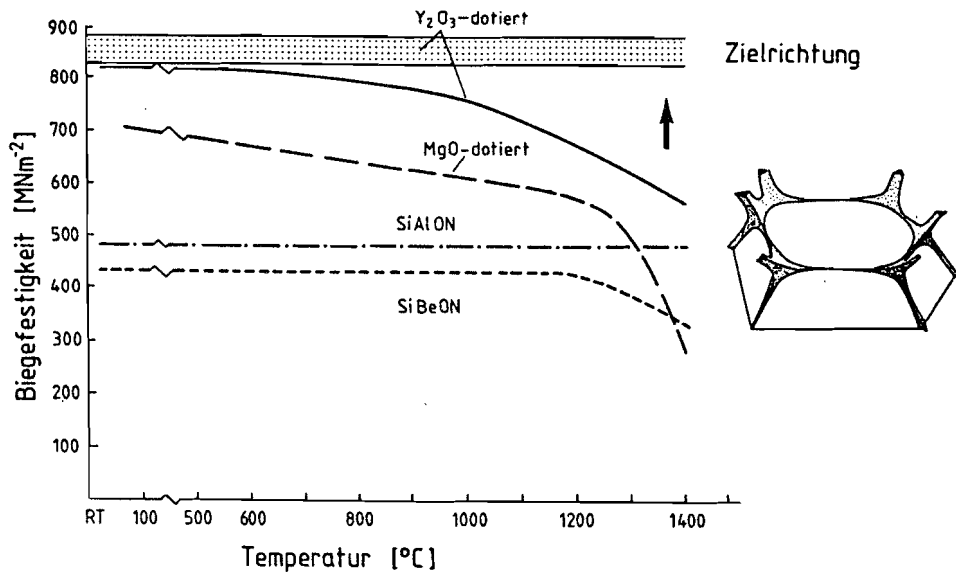


Bild 69: Warmfestigkeit verschiedener Si_3N_4 -Qualitäten als Funktion der Temperatur (rechts Korngrenzenphase - schematisch -, die für den Festigkeitsabfall bei hohen Temperaturen verantwortlich ist).

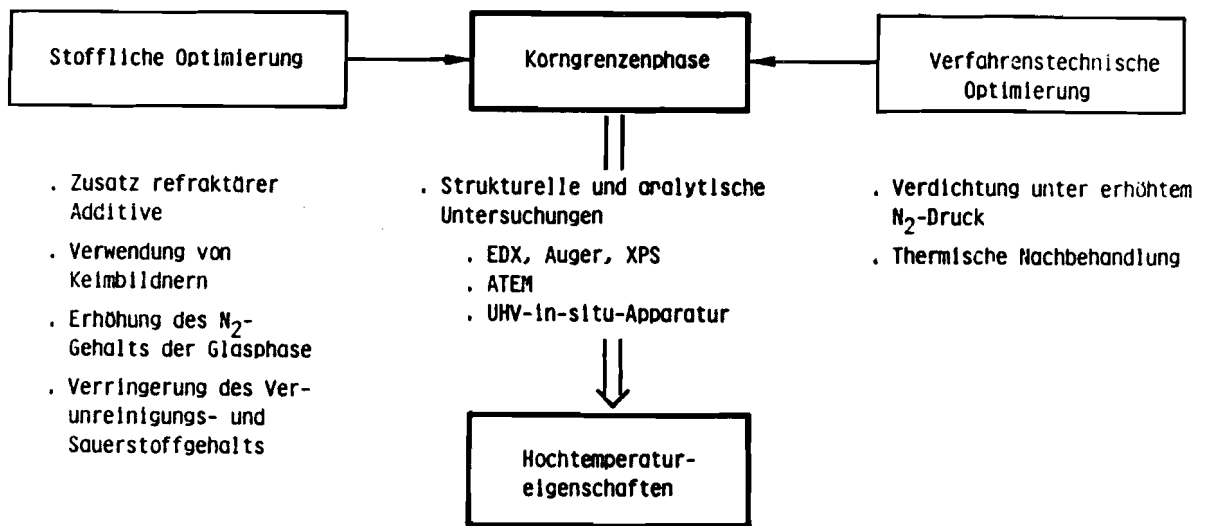


Bild 70: Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften von hochfestem Si_3N_4 : Zusammenhang zwischen verschiedenen stofflichen Kenngrößen, verfahrenstechnischen Parametern und der Zusammensetzung und Struktur der Korngrenzenphase als Grundlage der Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften.

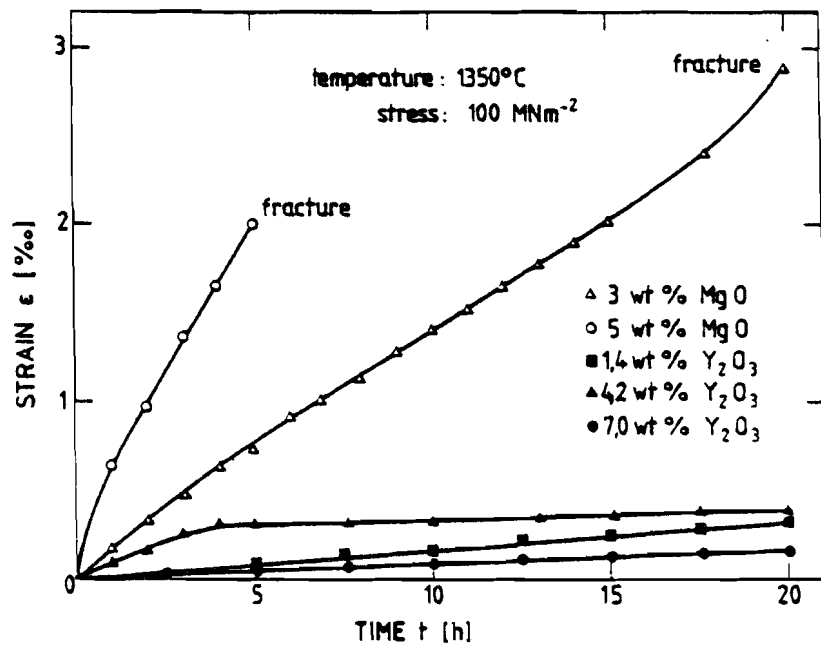


Fig. 71: Total strain as a function of time during creep experiments for Si₃N₄ ceramics with different type and amount of additives: MgO (3 and 5 wt.%) and Y₂O₃ (1.4-7.0 wt.%) after J. Heinrich et al.

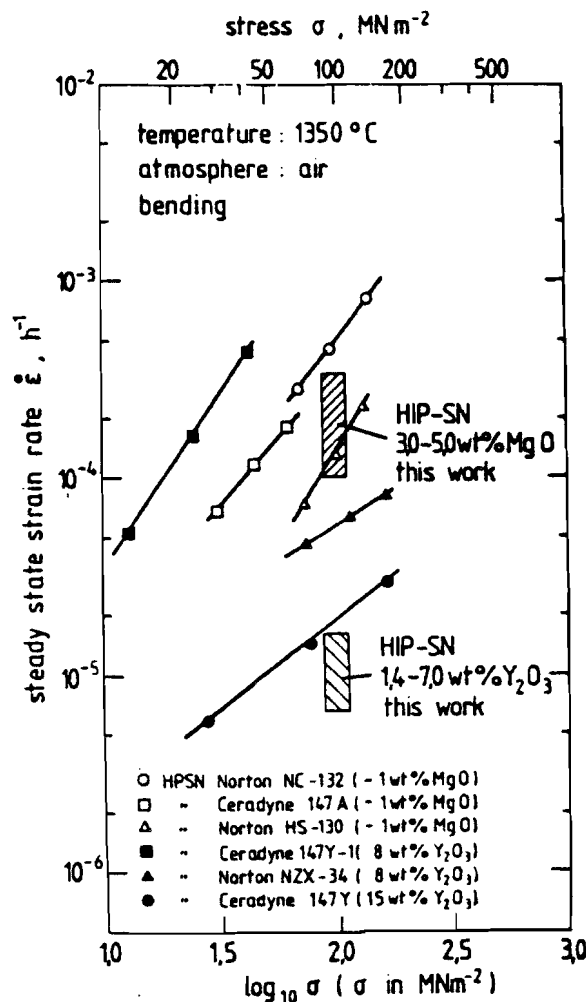


Fig. 72: Stress dependence of the strain rate of different Si₃N₄ grades literature data for comparison

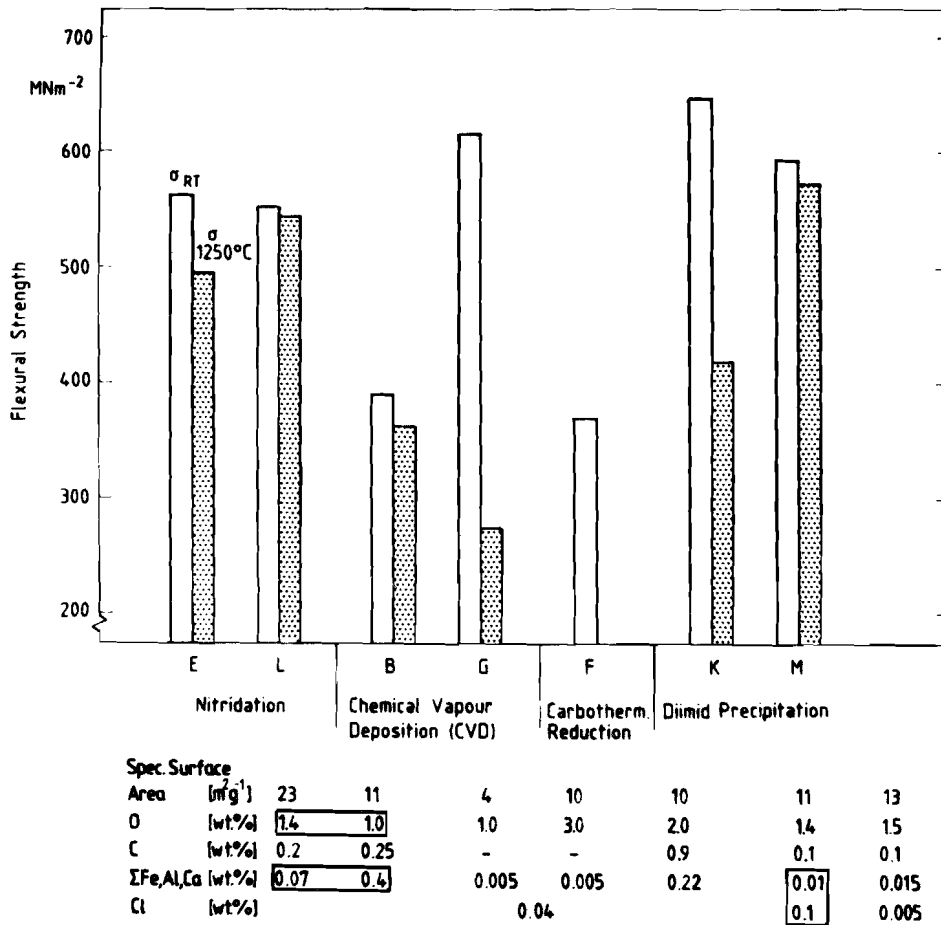


Bild 75: Festigkeit bei Raumtemperatur und bei 1250°C von Si₃N₄-Materialien, die mit verschiedenen Ausgangspulvern hergestellt wurden.

Additive: 10 Gew. % Y₂O₃ + 2,26 Gew. % Al₂O₃

Sinterbedingungen: 1780°C/2h + 1820°C/2h.

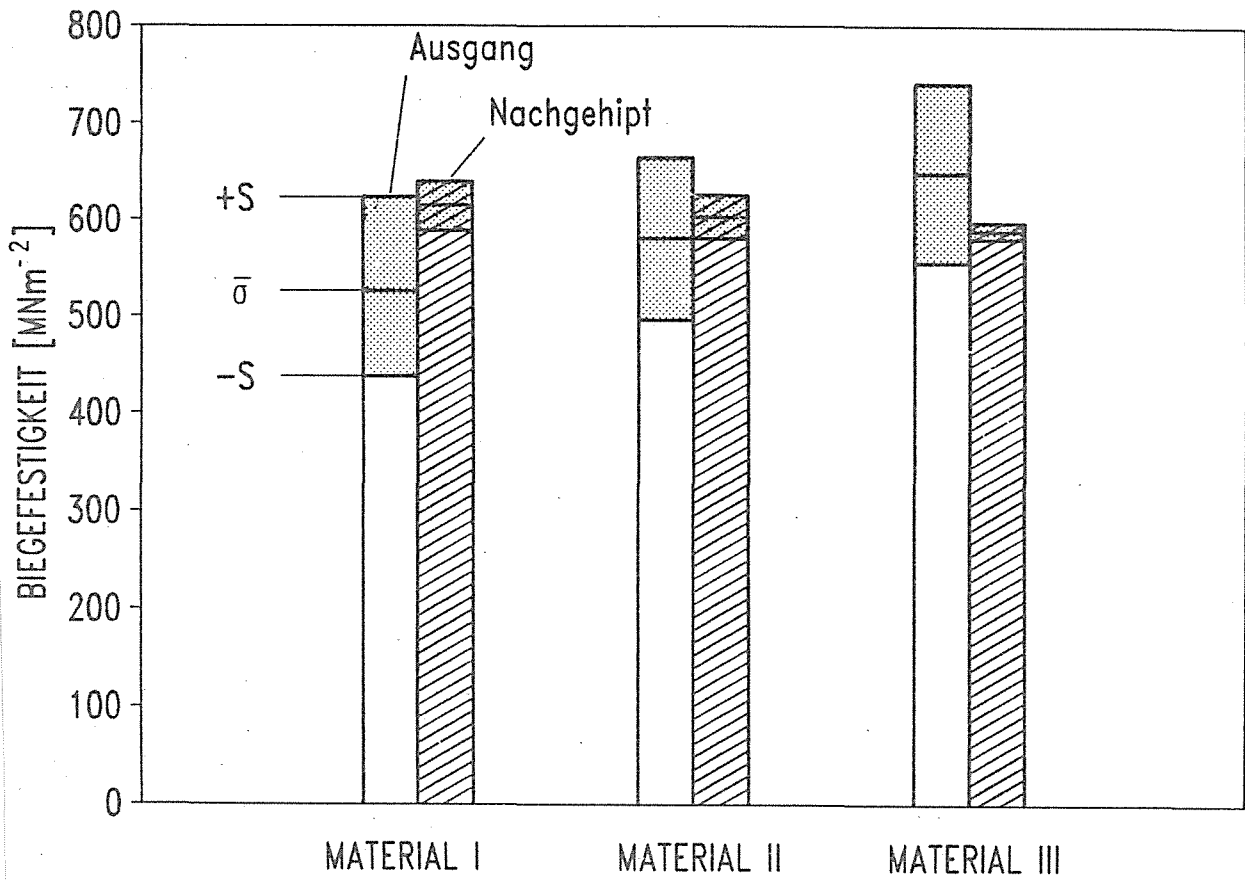


Bild 76: Verringerung der Streuung der Festigkeitswerte ($\pm s$) durch Nach-HIPen von schlecht bearbeiteten heißgepreßten Si_3N_4 -Werkstoffen.

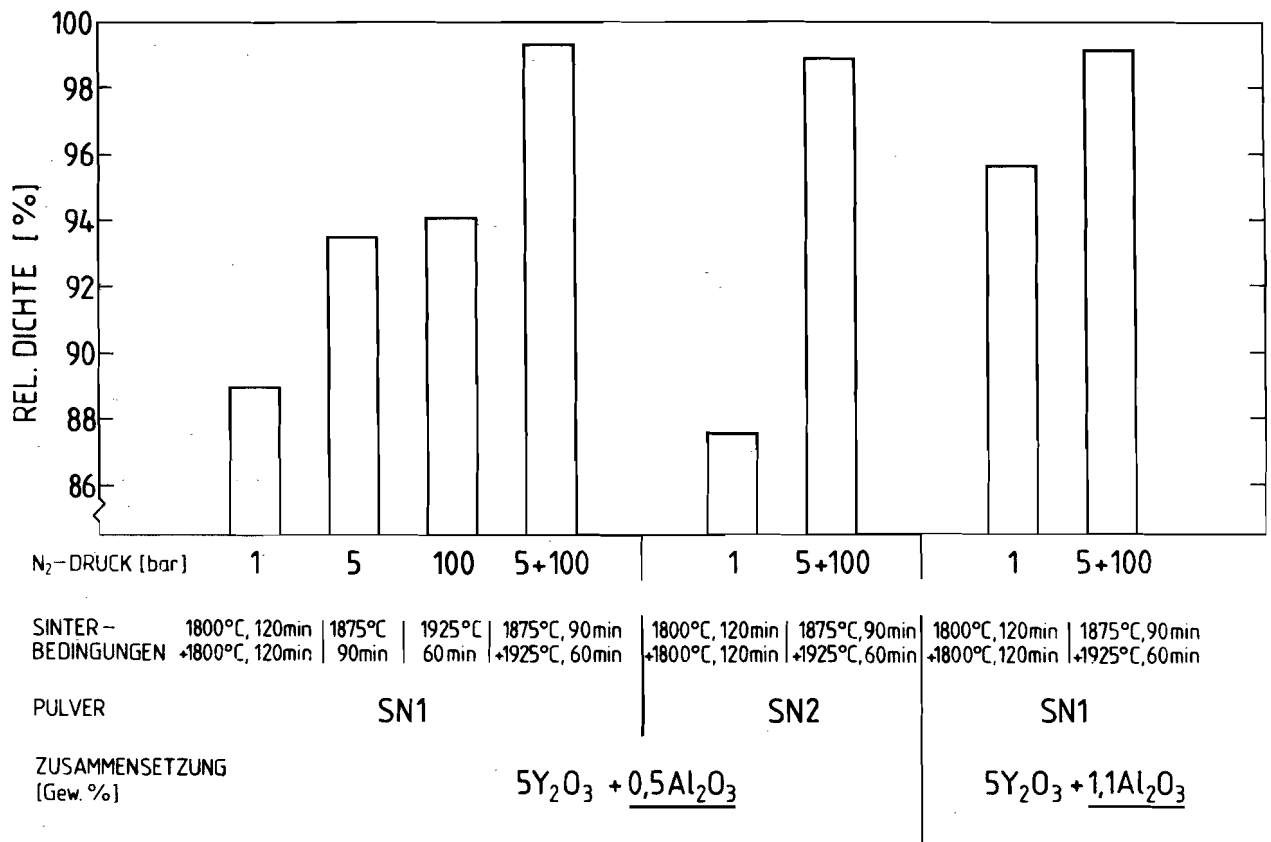
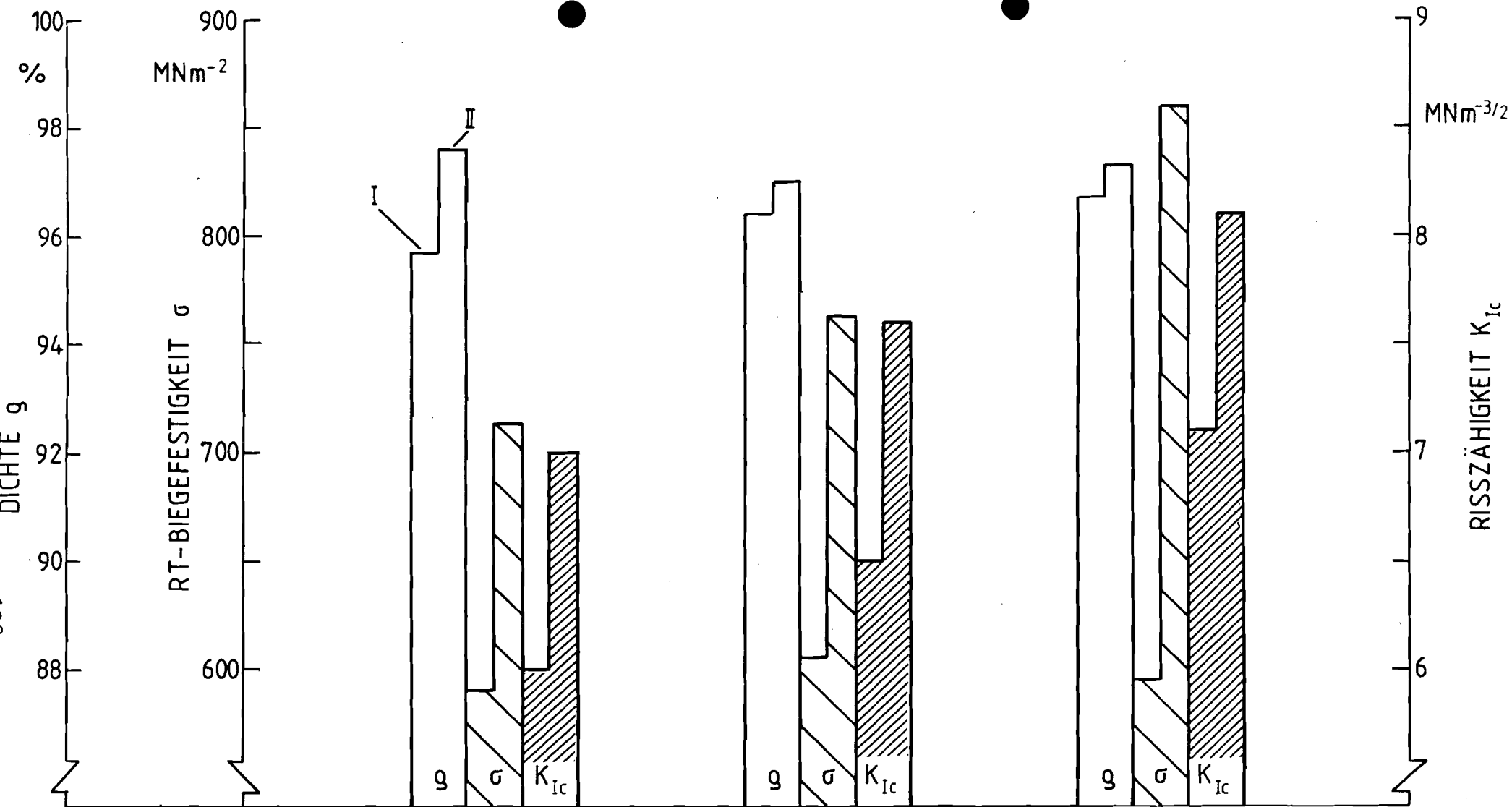


Bild 77: Einfluß des N₂-Drucks und der Sintertemperatur auf die Sinterdichte für verschiedene Ausgangspulver und verschiedenen Zusammensetzungen.



ANSATZ :

10

6

11

SINTERBEDINGUNGEN I : 1780°C , 2h + 1820°C , 2h , 1 bar N₂
 II : 1875°C , 1,5h , 5 bar N₂ + 1950°C , 1h , 100 bar N₂

Bild 78: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Si₃N₄ durch Gasdrucksintern

Umwandlungsverstärkte
keramische Werkstoffe

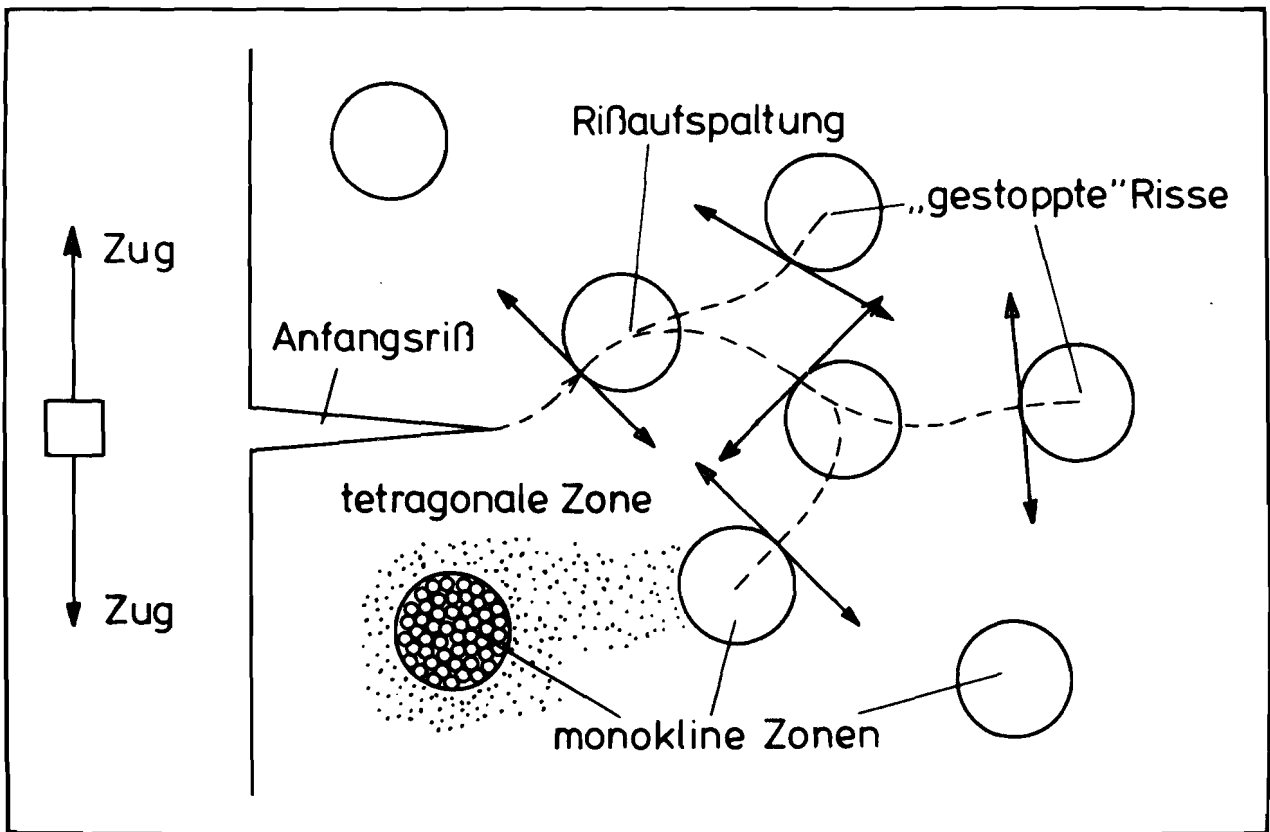


Bild 79: Verschiedene Mechanismen der Energieabsorption bei umwandlungsverstärkten keramischen Werkstoffen

nach Petzow

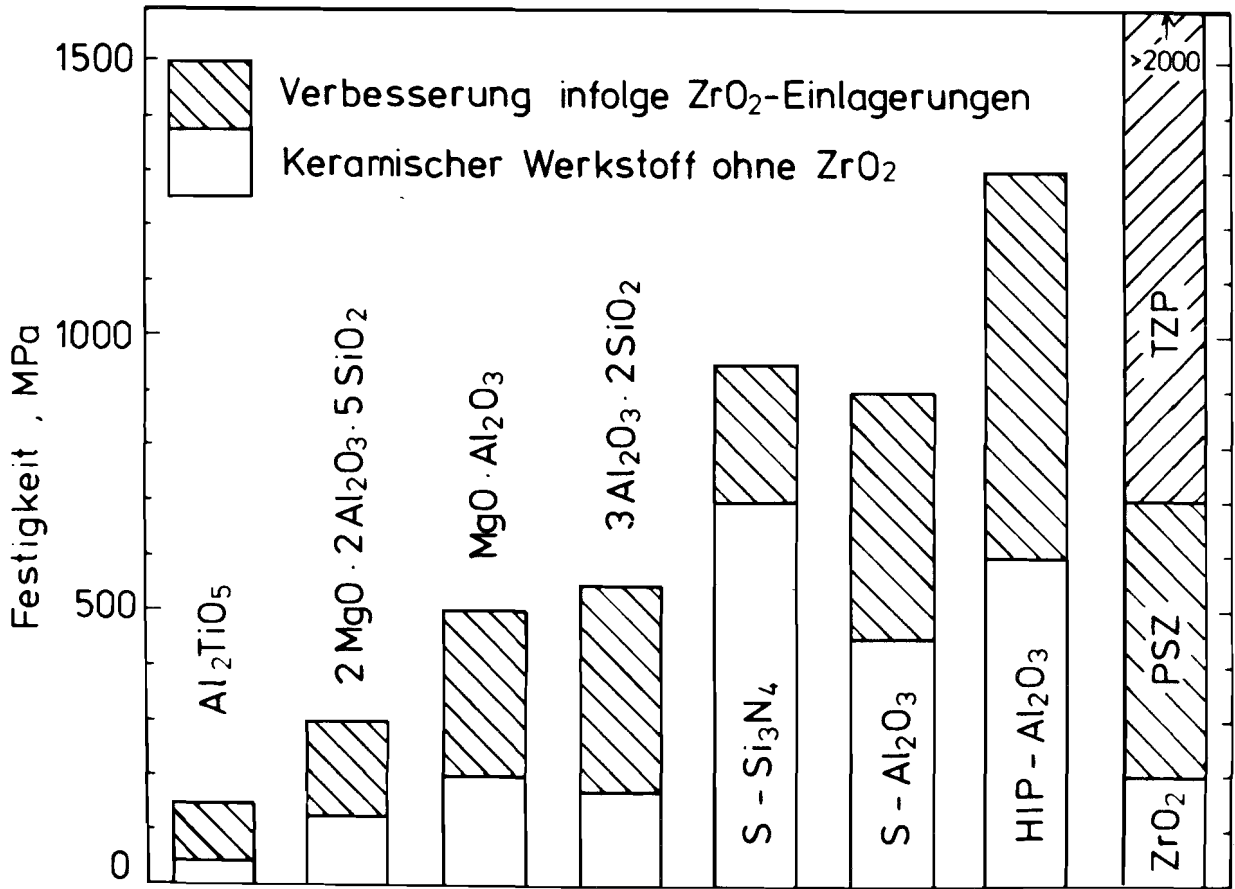


Bild 80: Verbesserungende Wirkung von dispergierten ZrO_2 -Teilchen auf die Festigkeit von verschiedenen keramischen Werkstoffen. S = Sinterqualität; HIP = heißisostatisch nachverdichtet; PSZ = teilstabilisiertes ZrO_2 ; TZP = tetragonales feinkörniges ZrO_2 .

nach Petzow

Faser- und Whisker-verstärkte
keramische Verbundwerkstoffe

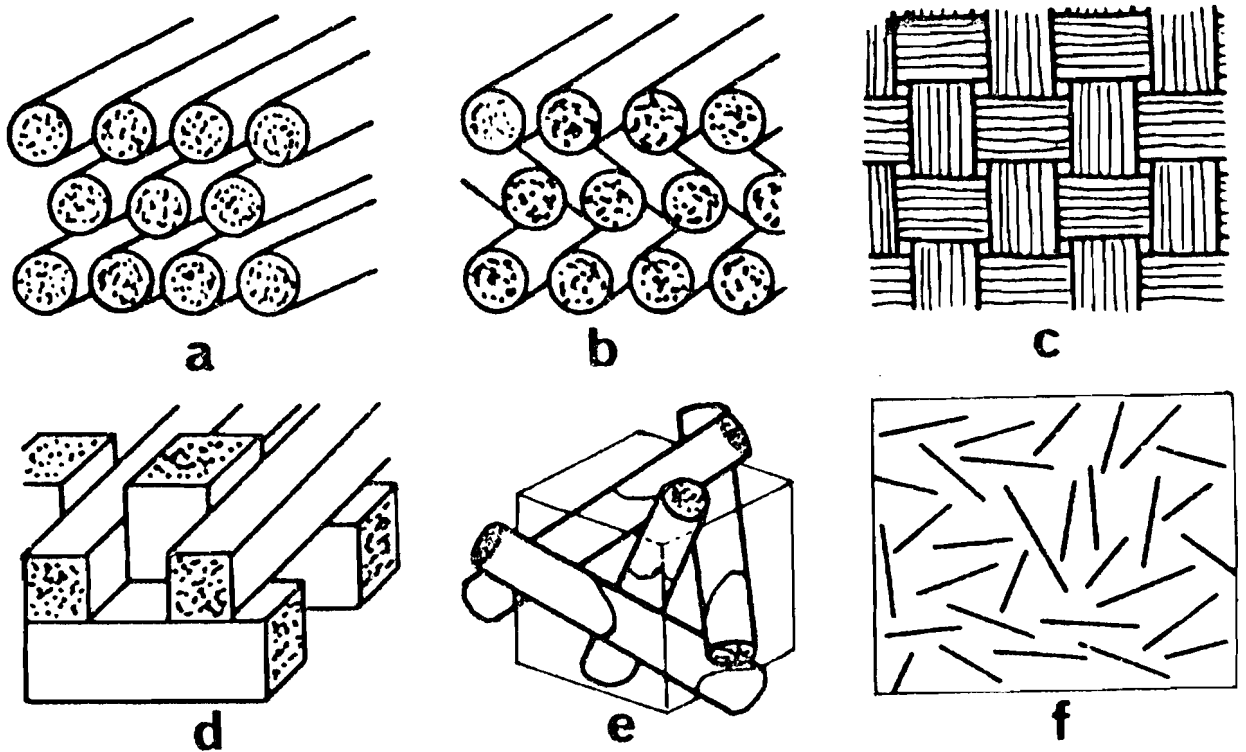


Bild 81: Structure du renfort.

Unidirectionnel 1D: (a); bidirectionnel 2D, stratifié: (b), tissu: (c). structure 3D: (d); structure 4D: (e); renfort aleatoire: (f). [16]

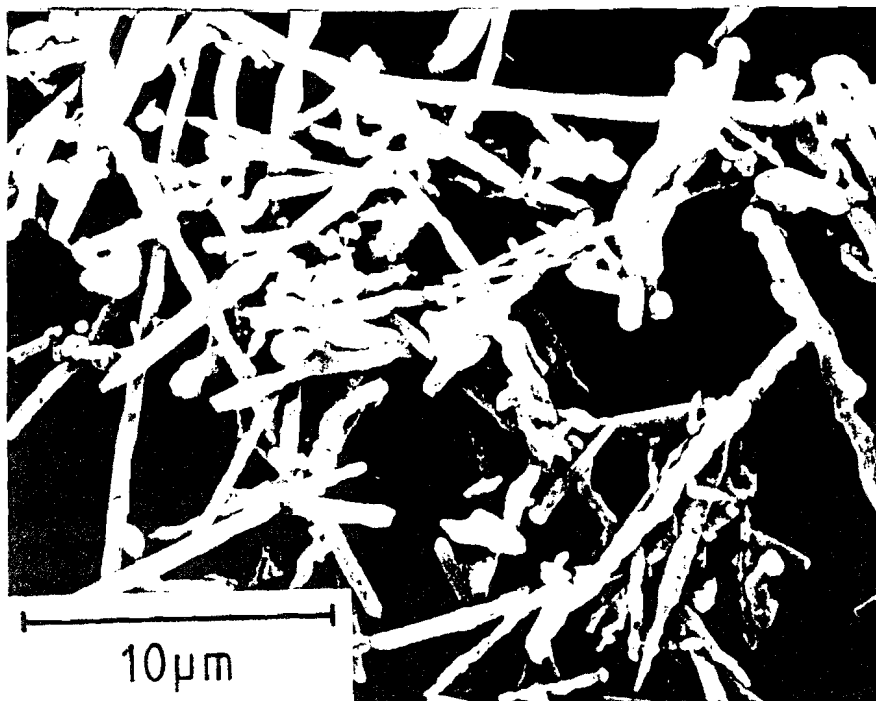


Bild 82a: Verstärkungskomponenten für die keramischen Verbundwerkstoffe: SiC-Whisker.

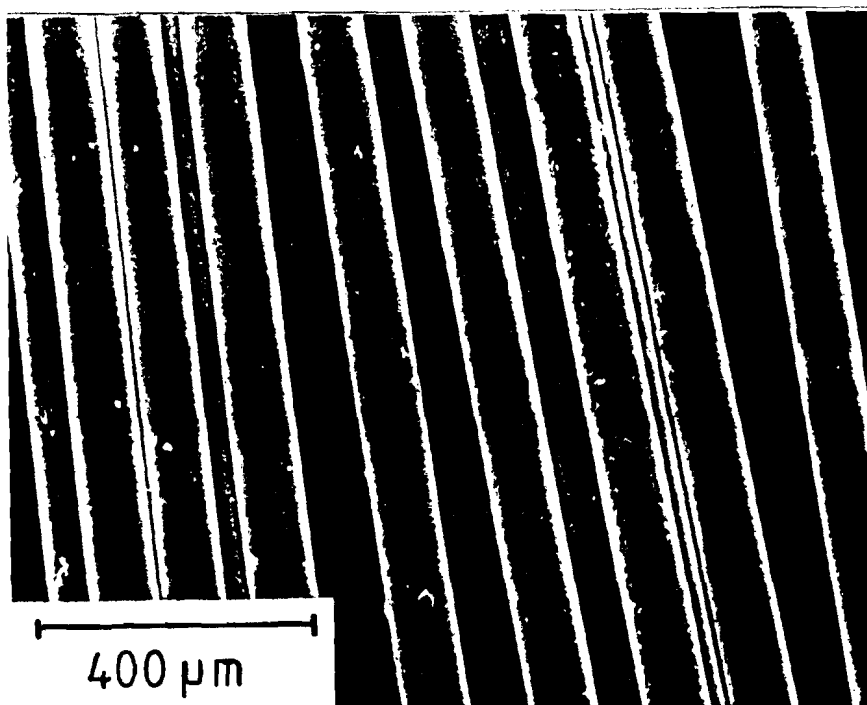


Bild 82b: Verstärkungskomponenten für die keramischen Verbundwerkstoffe: SiC-Langfasern.

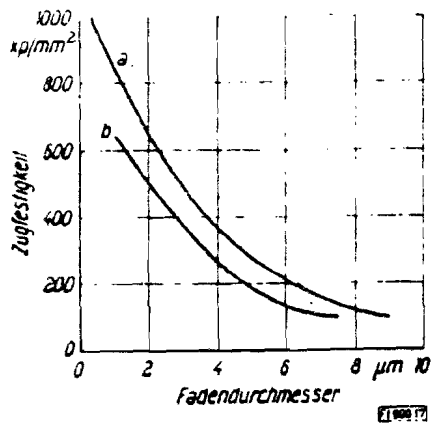


Bild 83: Abhängigkeit der Festigkeit dünner Fäden vom Durchmesser
 a) Glasfäden (41)
 b) Quarzfäden (42)

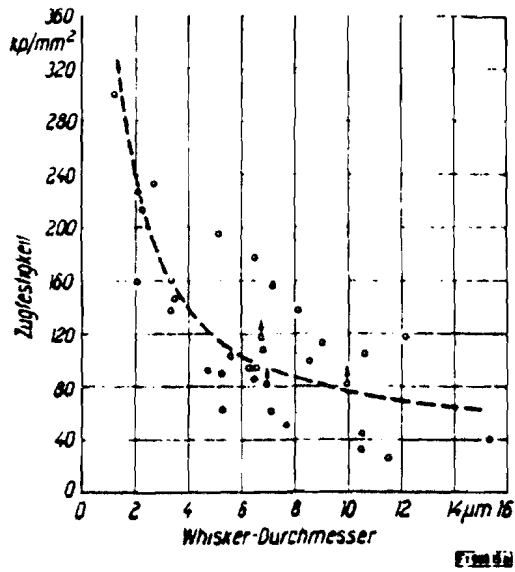


Bild 84: Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Whisker-Durchmessers
 a) Eisen-Whisker
 b) Kupfer-Whisker

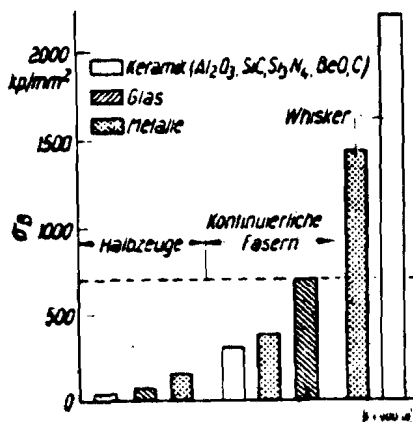


Bild 85: Vergleich der Zugfestigkeit von Metall, Glas und Keramik

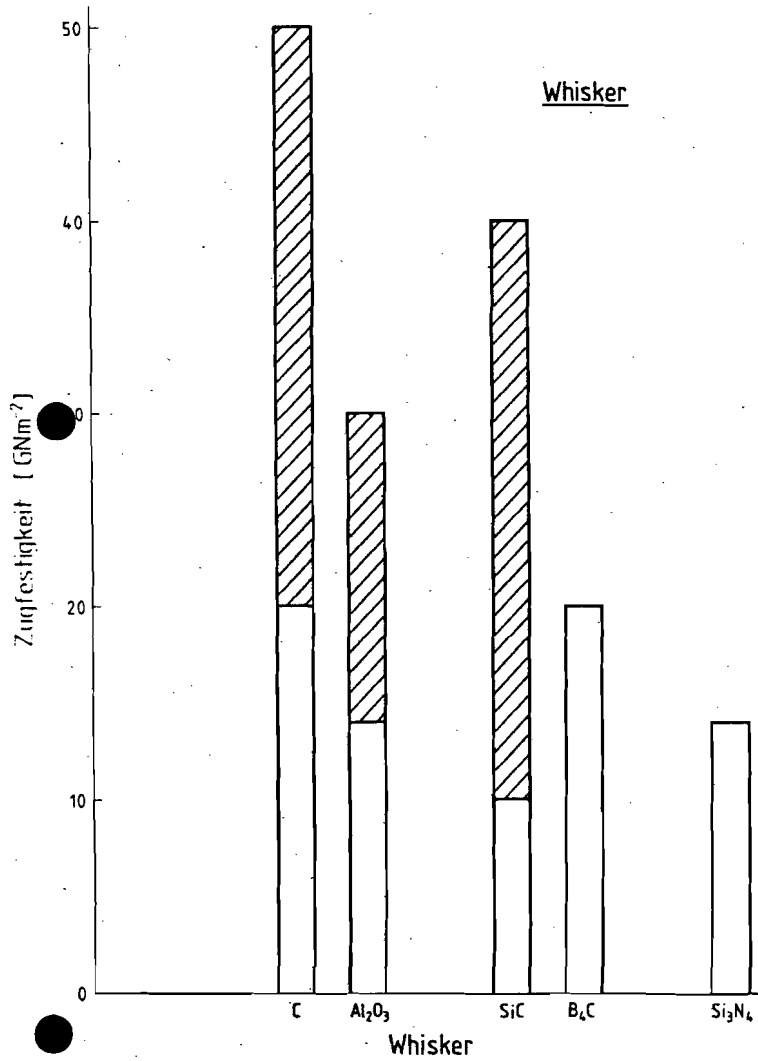


Bild 86a: Zugfestigkeit verschiedener Keramik-Whisker

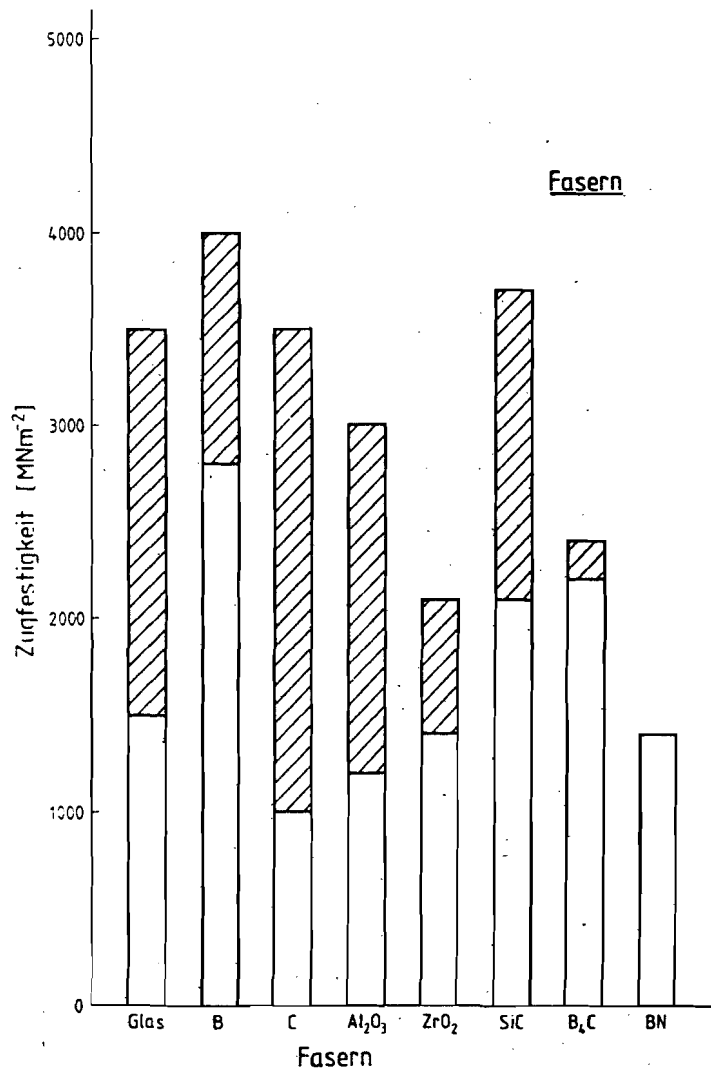


Bild 86b: Zugfestigkeit verschiedener Keramik-Fasern

DESIGNATION Bezeichnung	FABRIQUANT Hersteller	STRUCTURE - COMPOSITION Struktur - Zusammensetzung	N	d μm	ρ g/cm ³	σ_{R} GPa	m	E _f GPa	$\alpha_{\text{L}}^{\text{axial}}$ 10 ⁻³ /K	T °C	ν_{f}
Carbone HT	divers	précurseur: PAN ou brai	1000	6	1.77	3	~ 3	220	0	300	
Carbone HM	divers	précurseur: PAN ou brai		à		2.2		390	axial	(air)	
Carbone UHM	Union Carbide	ex brai mésophase	plus	10	1.96	2.1		690	0	2760	
Alumine FP	Du Pont	Alum., polycrst. (0.5 μm)	210	20-5	3.95	1.4-2	7-13	380	8.3	1650	0.2
Saffil	ICI	Alum. (α + β), Silice (4%)		3-1	3.4	1-2		250-320			
Alumine	Sumitomo	Alumine + Silice (15%)	1000	17	2.25	1.8-2.6	<12	210-250	8.8	1250	
Nextel 312	3M	Alum. + SiO ₂ 24% + B ₂ O ₃ 14%	390	8-9	2.7	1.72	1.5	152		1200	
Nextel 440	3M	- + 20% + 2%	390	10-12	3.1	2			5	1400	
Nextel 480	3M	- + ?								1600	
Bore(C)	AVCO	B amorphe, âme C	1	100	2.58	3.45		400		320	0.21
Sic (C)	AVCO	âme C	1	100	3	3.4		400		1300	0.19
Sic (W)	Bergnof	âme W	1	100	3.4	3.5	15	420		600	
Nicalon	Nippon Carbon	SiC + C 15% + SiO ₂ 21%	500	10-20	2.55	2	4	200-300	3.1	1000	
Tyranno	UBE	Si 40%, C 28%, O 18%, Ti 4%	200n	8-10	2.3	3	7.5	200	3.1	600	
Nitrure de B	Carborundum	BN hexagonal		4-7	2.25	0.8-1.6		100-500		1100	
Carbure de B	Carborundum	B ₄ C (précurseur: C)		~10	2.5	2.45		275		2200	
Silice	Quartz Silice	SiO ₂ amorphe		1-30	2.2	1-10		72	0.5	1600	0.18
W Tokamax	Tokaf	α SiC d=0.1-0.5 μm , l=50-200 μm			3.19	14		700		1600	
W SCW	Tateho	β SiC d= 1.5 μm l= 5-200 μm			3.18						
W SC9	ARCO	α SiC + β SiC d= 0.5 μm l=10-80 μm				6.9		690			
W VC-1	Vesar	α SiC + β SiC d= 1-10 μm l=20-200 μm				16		550			
W SNW	Tateho	Si ₃ N ₄ (α + β) d=0.5-2 μm l=50-300 μm			3.16	14		390			
W Alumine		<1120>			3.97	22		1250			
W Alumine		<1100>			3.97	15		2275			
W Alumine		<00.1>			3.97	8		460			
W Graphite					1.6-2.2	20		1000			

Tableau : Caractéristiques typiques de fibres pour composites céramiques
N: nombre de brins; d: diamètre du brin; ρ : densité
m: module de Weibull; T: température maxi; ν : coeff. de Poisson

Tabelle 39: Typische Eigenschaften von Fasern für keramische
Keramiken.

N: Anzahl der Stränge; d: Strang- ϕ ; ρ : Dichte

m: Weibull-Modul; T: max. Temperatur; ν : Poisson-Zahl

[16]

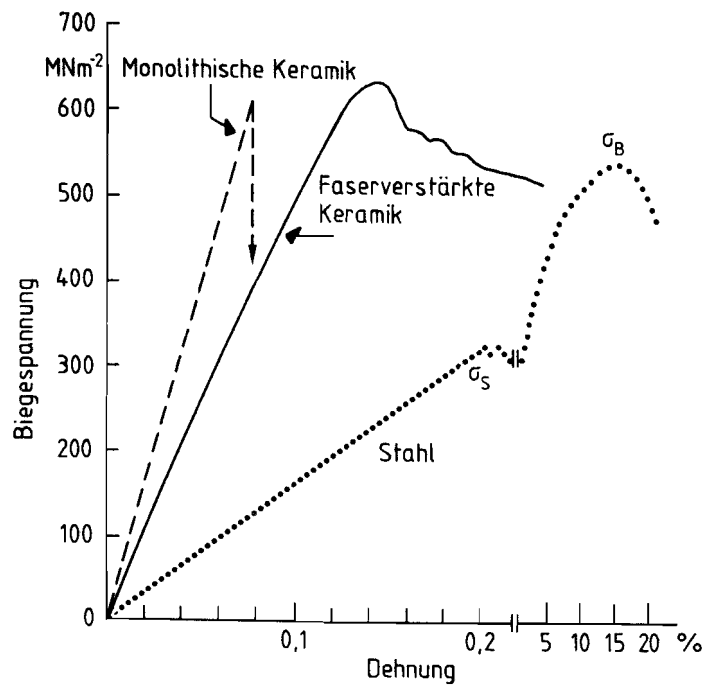


Bild 87: Spannungsdehnungskurven für
 - monolithische Keramik
 - Stahl
 - faserverstärkte Keramik

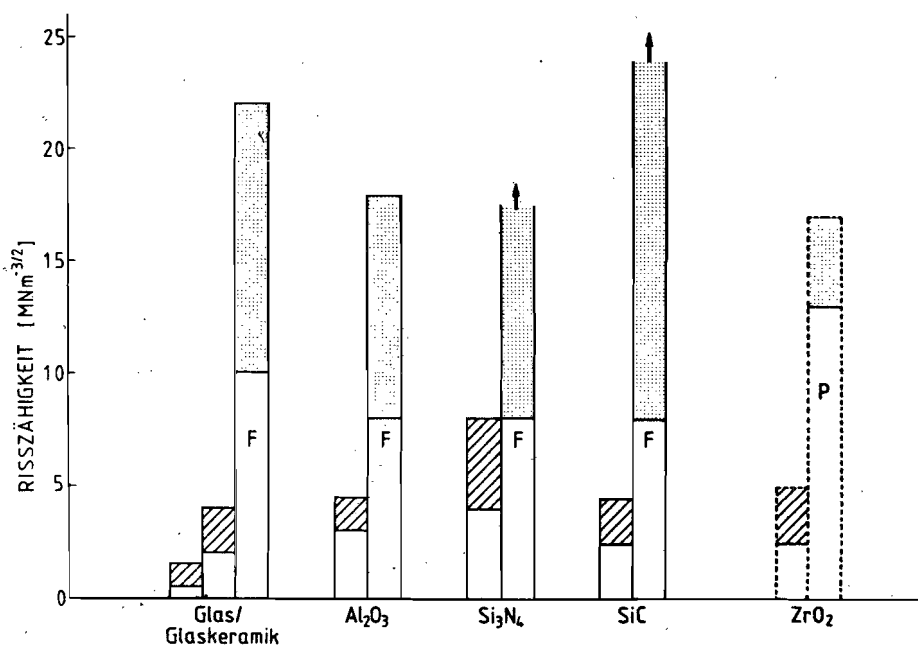


Bild 88: Rißzähigkeit von faserverstärkten (F) Glas/Glaskeramik-, Al_2O_3 - und Si_3N_4 -Verbundwerkstoffen im Vergleich zu den unverstärkten Matrixwerkstoffen und zu umwandlungsverstärktem (P) ZrO_2 .

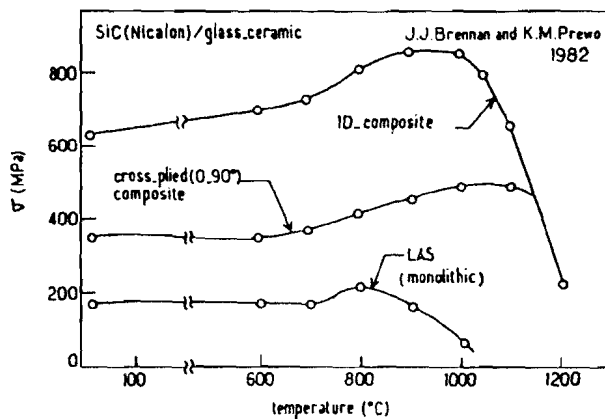


Bild 89: Biegefestigkeit (3-Punkt) von SiC (Nicalon)-Faser-verstärkter LAS-Glaskeramik als Funktion der Temperatur [17]

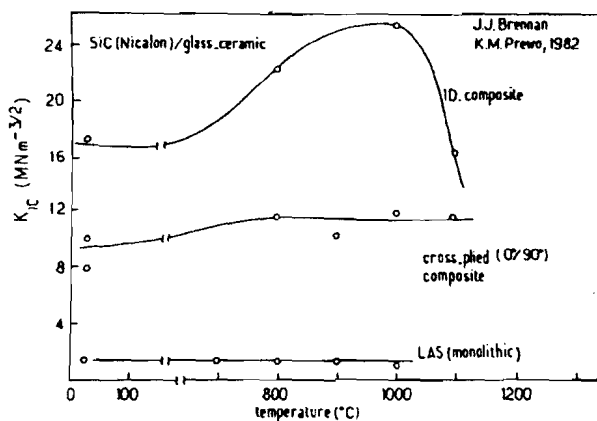


Bild 90: Ribzähigkeit von SiC (Nicalon)-Faser-verstärkter LAS-Glaskeramik als Funktion der Temperatur [17]

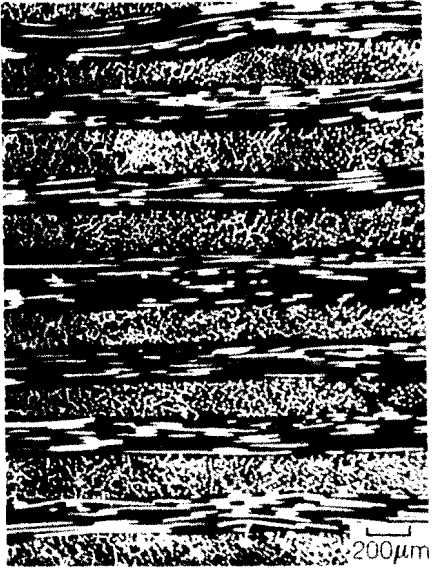


Fig.91 : Polished cross section of 0°/90°-ply lay-up glass matrix composite. [18]

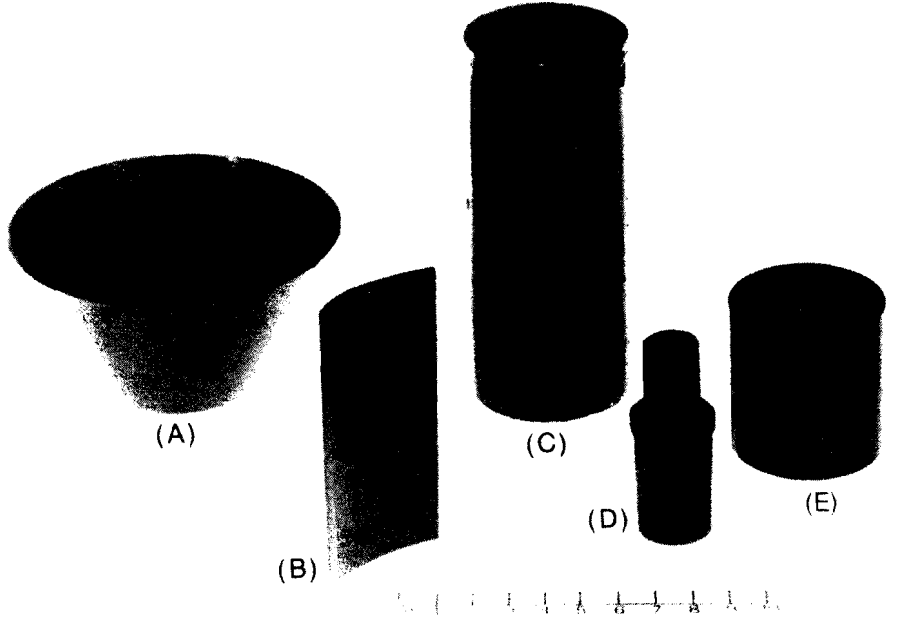


Fig.92: Representative glass matrix composite articles, (A) Hot-pressed fabric-reinforced cup, (B) hot-pressed hybrid air foil, (C) matrix-transfer-molded cylinder, (D) injection-molded igniter shape, and (E) injection-molded cylinder. [18]

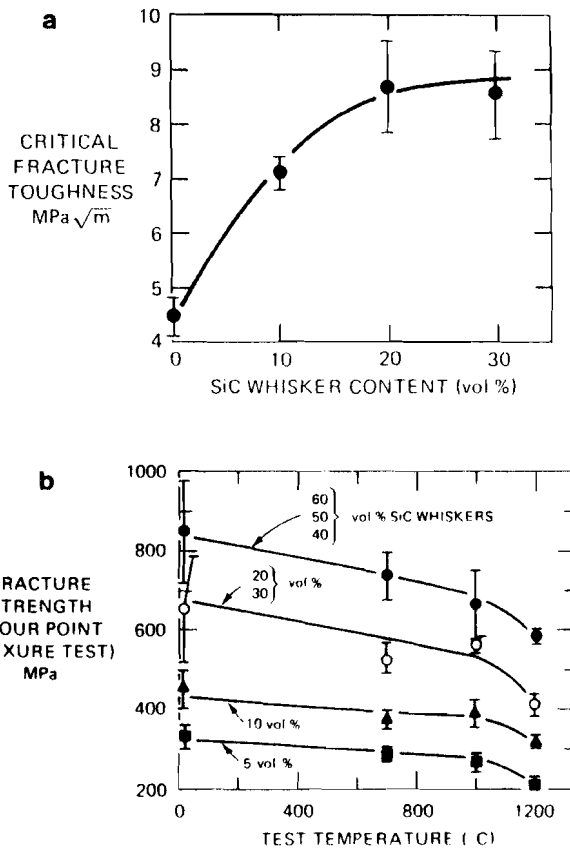


Fig. 93:(a) Fracture toughness of alumina-SiC whisker composites as a function of whisker content. (b) Fracture strength of alumina-SiC whisker composites as functions of temperature and whisker content. [19]



Bild 94: Gefügaufnahme einer mit SiC-Whiskern (20 % Massegehalt) verstärkten Al_2O_3 -Basis-Keramik [20]

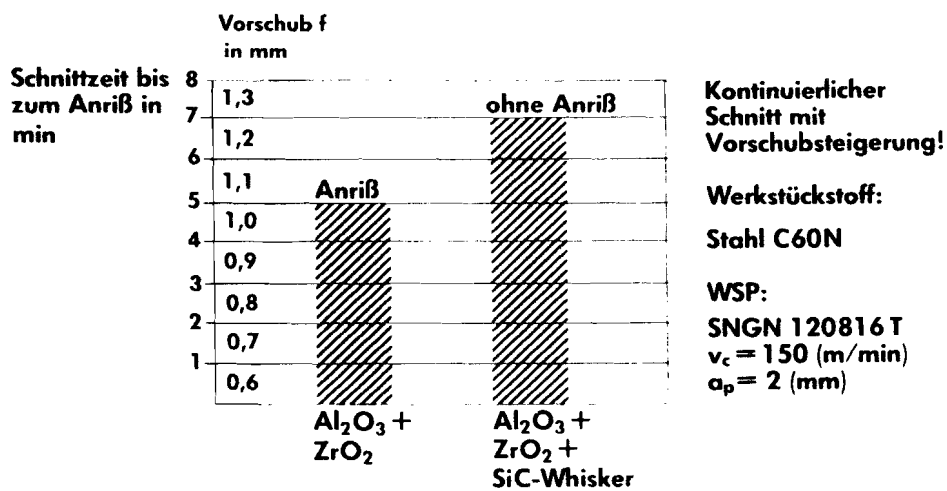
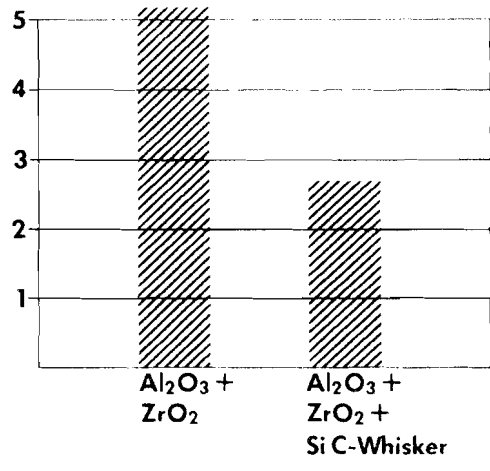


Bild 95: Leistungsverhalten von Oxid-Keramik mit SiC-Whiskern beim Drehen mit Vorschubsteigerung [20]

Verschleißkerbe auf der Hauptschneide in mm



Drehen im glatten Schnitt!

Werkstückstoff:

Inconel 718

WSP:

SNGN 120816 T

$v_c = 150$ (m/min)

$a_{p \times f} = 1,0 \times 0,25$ (mm²/U)

$t_c = 2$ (min)

Bild 96: Leistungsverhalten von Oxid-Keramik mit SiC-Whiskern beim Drehen von Inconel 718 [20]

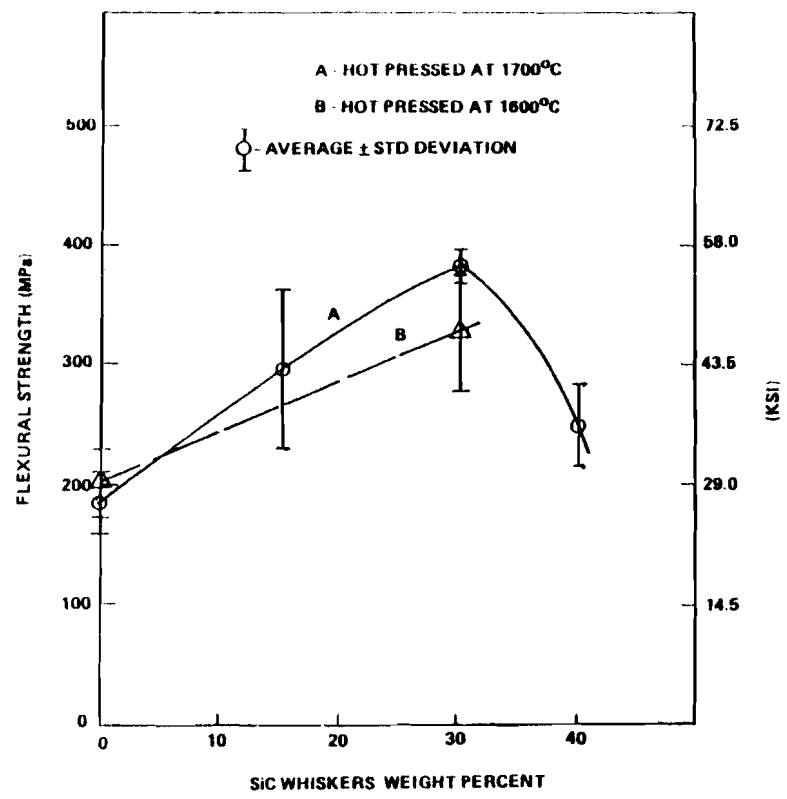


Fig 97 Flexural strength of mullite - SiC whisker composites. [21]

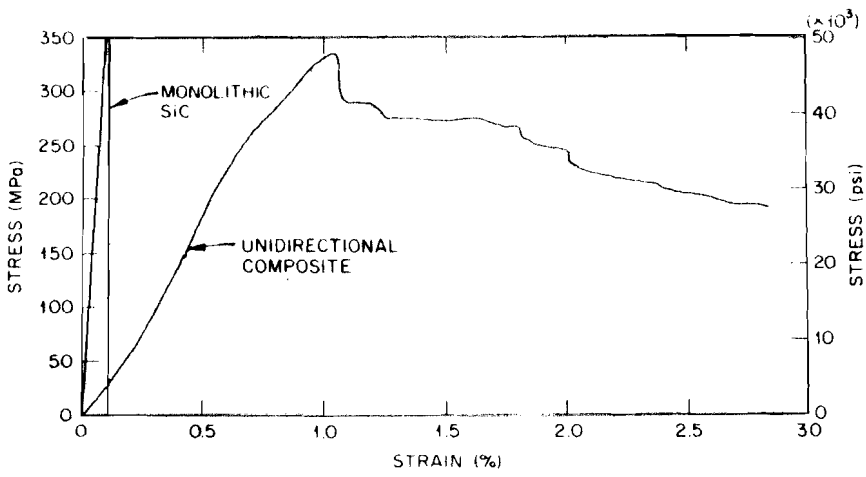


Fig. 98 Unidirectional SiC fiber-SiC CVD matrix composites are much more strain tolerant than monolithic SiC. [22]

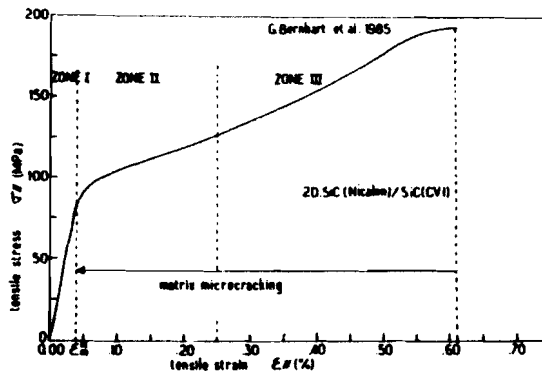


Fig. 99 Mechanical behavior in tension of 2D-SiC(Nicalon)/SiC (CVI) composites at room temperature [23]

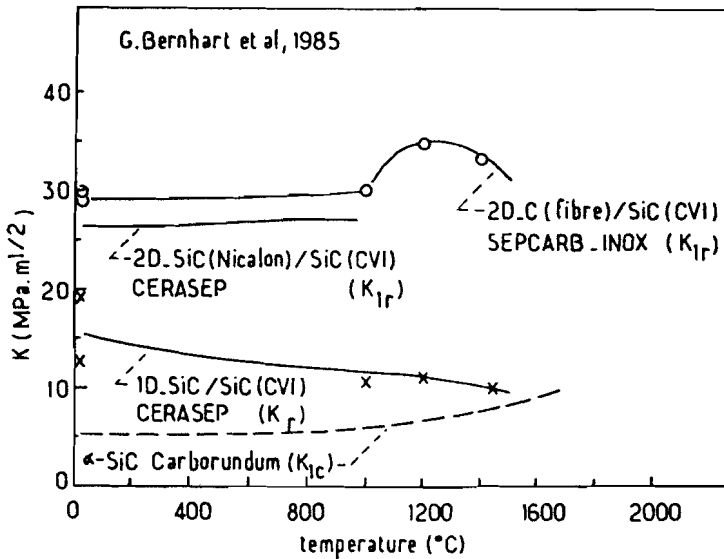


Fig. 100 High temperature toughness of SiC-based ceramics [23]

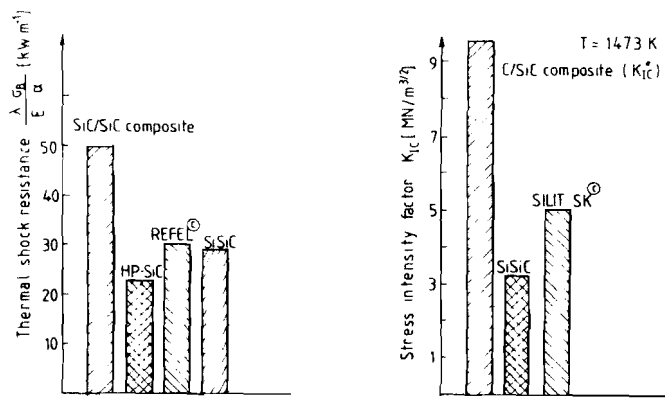


Fig. 101 Thermal shock resistance of SiC composites and polygranular SiC and stress intensity factors for carbon-fiber-reinforced RB-SiC composites compared with those for polygranular SiSiC (values for unidirectional composites, notched specimens). [24]

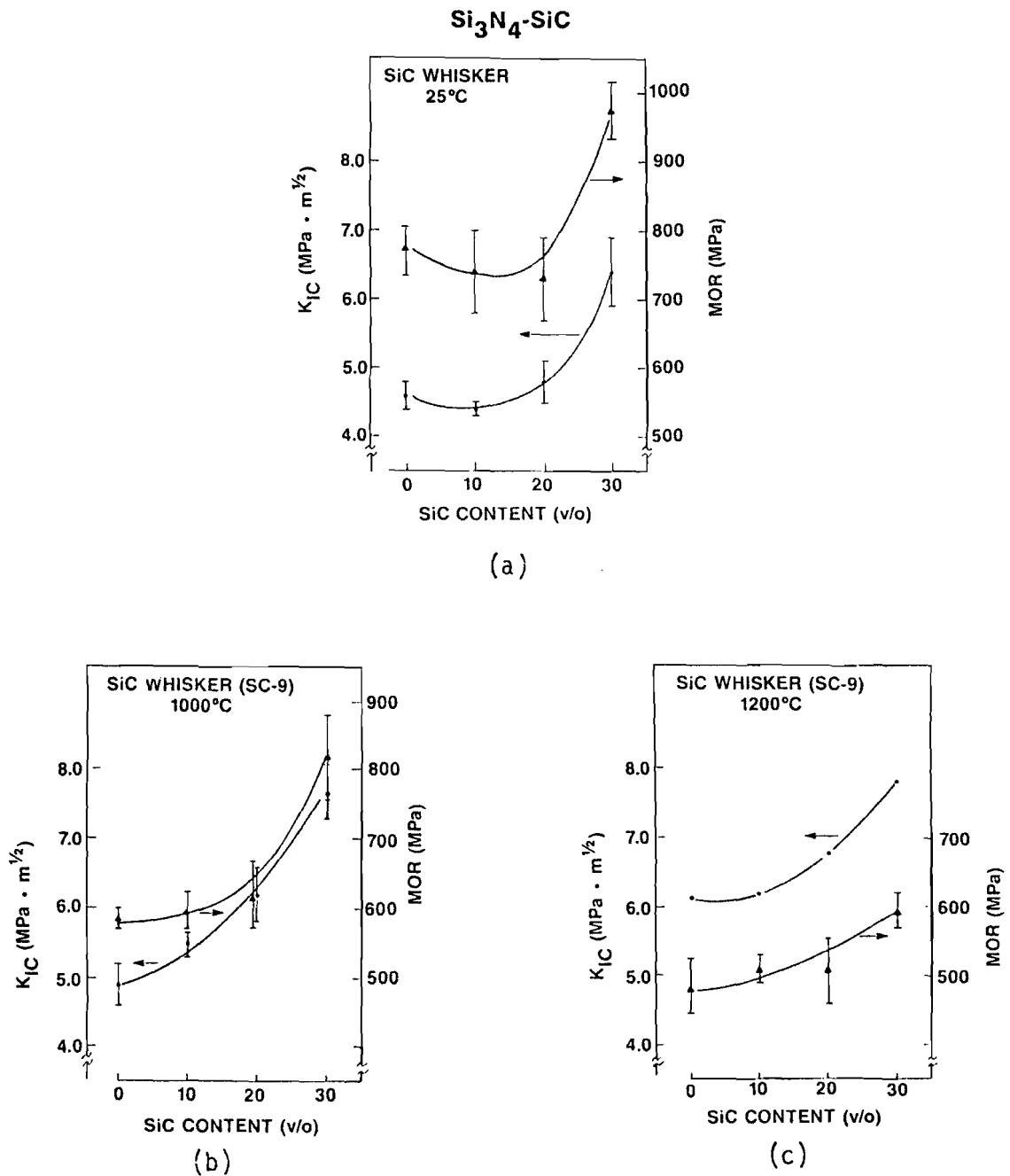


Figure 102 Room and Elevated Temperature K_{IC} and MOR of Si₃N₄-SiC Whisker Composites [25]

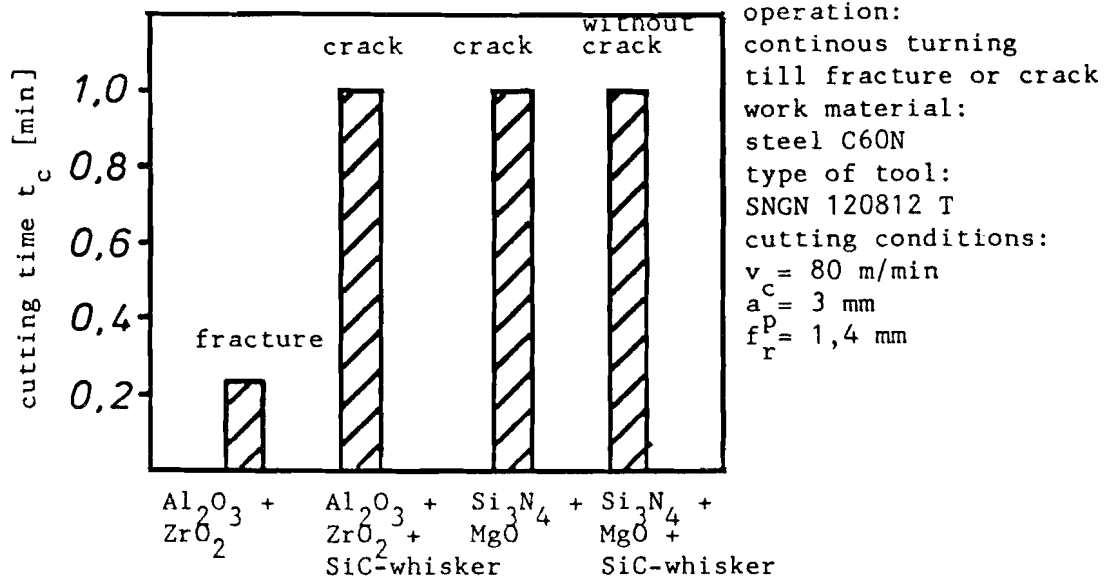


Fig.103: Influence of SiC-whiskers on the toughness of Al_2O_3 - and Si_3N_4 -based ceramics; continous turning of steel [26]

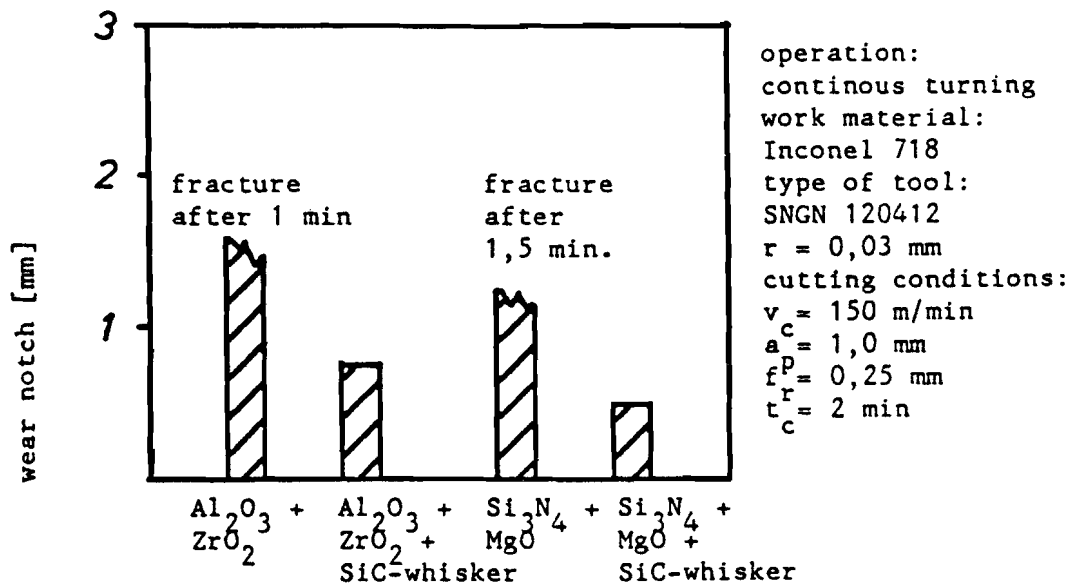


Fig.104: Influence of SiC-whiskers on the wear behaviour of Al_2O_3 - and Si_3N_4 -based ceramics; continous turning of Inconel 718 [26]

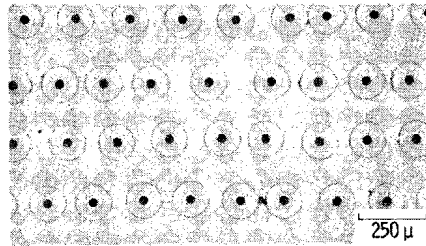


Fig. 105: - A typical cross section of SiC/RBSN composite showing fiber distribution. [27]

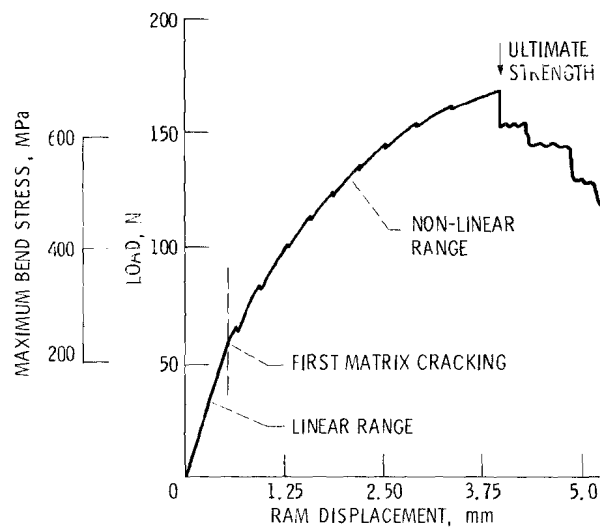


Fig. 106: - The load-deflection behavior in 3-point bending for 20 vol% SiC fiber/RBSN composite [27]

PATO Cursus: Juni '87

Nieuwe keramische constructie materialen

Metaal-keramiek verbindingen

J.T. Klomp

Philips Natuurkundig Laboratorium Eindhoven

Inleiding

De fysische- en chemische eigenschappen van te verbinden materialen bepalen de klasse van verbindingstechnieken die in principe in aanmerking komen om een gegeven keramiek of composiet met een gegeven metaal te verbinden. De te kiezen techniek hangt af van de specifieke toepassing en de eisen die daarbij worden gesteld b.v. de toepassing van Al_2O_3 of SiC keramiek als substraat voor halfgeleiders stelt heel andere eisen dan de toepassing in hoog thermisch belaste vacuum systemen of mechanische constructies.

De verbindingstechnieken kunnen globaal in 3 groepen worden ingedeeld op basis van de fysische toestand waarin het verbindingsmateriaal verkeert tijdens het tot stand komen van de verbinding:

Vaste fase verbinden

Vloeistof fase verbinden

Gas fase verbinden

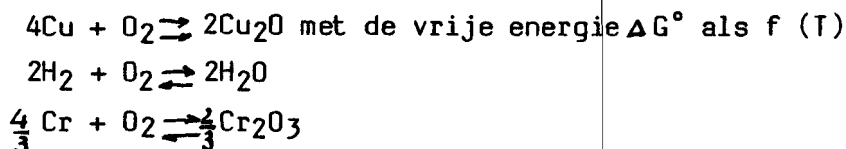
In verdere beschrijving zal aan de hand van voorbeelden de mogelijkheden en beperkingen van technieken binnen de gegeven classificering worden besproken. Hierbij moet worden opgemerkt dat de ontwikkeling van technieken voor het verbinden van nitride- en carbide keramiek en composieten nog in volle gang is in tegenstelling tot die voor oxyde keramiek- inclusief glas- waarvoor een uitgebreide literatuur en commercieële recepten beschikbaar zijn.

Voorafgaande aan de beschrijving van werkwijzen voor het verbinden van keramiek aan metaal zullen eerst enige materiaal aspecten worden besproken die bij het ontwerpen van de verbinding van belang zijn en die een belangrijke rol spelen in het verbindingsproces. Deze betreffen de chemische reacties van metaal met de chemische elementen waaruit het keramiek is opgebouwd en met gassen omdat deze laatste van belang zijn voor de atmosfeer waarin de verbinding moet worden gemaakt. Later zullen ook enige fysische aspecten van materialen in verbindingen nader aan de orde komen.

Metaal-gas reacties

Gegevens over reacties van metalen met gassen of met koolstof, als component van het keramiek, of met een gas uit de omgeving zijn in betrekkelijk ruime mate in de literatuur beschikbaar [1,2,3]. Aan de hand van de zogenoemde Ellingham diagrammen kan een eerste indicatie worden verkregen of een metaal in contact met een keramiek zal reageren. We zullen hier een summiere beschrijving geven van zo'n diagram voor oxyden, Fig. 1, en het praktische gebruik ervan toelichten. Voor complexe oxyden als silikaten en voor nitriden en carbiden zijn zulke diagrammen aanwezig in de literatuur [1,2] of kunnen met de beschikbare thermodynamische gegevens [3] worden samengesteld. In Fig. 1 is in wezen de affiniteit (ΔG°) van een aantal elementen voor zuurstof aangegeven als functie van de temperatuur.

Ter verduidelijking van het gebruik van Fig. 1 zijn in Fig. 2 de lijnen uit Fig. 1 voor $2\text{Cu}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$ en $\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$ weergegeven. Deze lijnen representeren de vrije energie (ΔG°) volgens Gibb's van de volgende oxydatie evenwichts reacties van resp. Cu, H₂ en Cr met zuurstof (O₂) bij standaard temperatuur en druk (25°C, 1 atm.).



De waarden van de ΔG° 's kunnen ook worden afgeleid door gebruik te maken van de thermodynamische tabellen [3] en de formule:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

In deze tabellen zijn G, H en S gegeven voor de reactanten en de reactieproducten. Vergelijken we in Fig. 2 de ligging van de lijnen dan zien we dat ΔG° voor Cr_2O_3 meer negatief is dan voor H_2O en deze weer meer negatief dan ΔG° voor Cu_2O , met andere woorden, de chemische stabiliteit van een oxide neemt toe naar mate ΔG° meer negatief is. Dus onder standaard temperatuur en druk zal Cu_2O in H_2 worden gereduceerd tot Cu onder vorming van H_2O waarbij de verhouding van H_2 en H_2O druk = 1, maar Cr_2O_3 kan niet onder zulke condities worden gereduceerd. Wijzigen we echter de condities zodanig dat de verhouding $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ veel kleiner is dan die voor de evenwichtsreactie dan kan Cr_2O_3 wel worden gereduceerd. We kunnen dit zien door in Fig. 2 de stippellijn te volgen die van uit het punt H gaat door de Cr_2O_3 lijn bij 1000°C naar de as waarop de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ verhouding is aangegeven en deze snijdt bij ongeveer 10^3 . Dit betekent dat Cr_2O_3 bij 1000°C en hoger door H_2 wordt gereduceerd als de H_2O druk in H_2 van 1 atm gelijk is of kleiner dan 10^{-3} atm. Bij lagere temperaturen is natuurlijk een lagere H_2O druk nodig voor de reductie van Cr_2O_3 . Hetzelfde geldt indien het reducerende gas in plaats van H_2 bestaat uit CO (zie Fig. 1).

De derde verticale as in Fig. 1 met de aanduiding $p\text{O}_2$ heeft betrekking op de evenwichts zuurstofdruk voor de oxidatie van een element. Op deze as is de waarde 1 bovenaan te vinden en op dezelfde hoogte op de verticale stippellijn aan de linkerzijde van de grafiek staat het punt O. Dit laatste punt staat voor de vrije enthalpie van zuurstof en is hier bij definitie = 0. Trekken we vanuit het punt O in Fig. 1 een lijn die de Cu_2O evenwichtslijn snijdt bij 1000°C dan snijdt deze de $p\text{O}_2$ -as bij ongeveer 10^{-7} . Dit betekent dat de zuurstofdruk voor de evenwichts reactie:



Tegen de achtergrond van deze beschouwing zal het duidelijk zijn dat b.v. Al_2O_3 niet kan worden gereduceerd in 1 atm technische waterstof aangezien die slechts van H_2O -damp gereinigd kan worden tot een H_2O druk van ca. 10^{-6} atm terwijl een druk van ca. 10^{-15} atm is vereist (zie Fig. 1). Uit de ligging van de lijnen volgt ook dat een oxyde kan worden gereduceerd door een metaal als ΔG° voor de oxydatie van dat metaal meer negatief is dan van eerstgenoemde oxyde b.v. Cr reduceert Cu_2O onder vorming van Cr_2O_3 . (Deze reactie draagt de naam redox-reactie.)

Voorts kan zuurstof maar ook stikstof en koolstof oplossen in sommige metalen en kan het vrijgekomen metaal uit het oxyde (keramiek) oplossen in het te verbinden metaal. In de volgende beschrijving wordt daarop nader ingegaan omdat reacties van metaal met de keramiek componenten de kwaliteit van een verbinding in sterke mate kunnen beïnvloeden. (Bijlage 1)

Metaal-keramiek reacties

In dit hoofdstuk willen we nader ingaan op de metallurgische aspecten van reacties aan het grensvlak tussen metaal en keramiek. We laten hier de voorwaarden waaronder reacties mogelijk zijn buiten beschouwing en verwijzen daartoe naar Bijlage 1.

De metallurgie van een metaal-keramiek reactie bezien we aan de hand van de reactieve combinatie Ti- Si_3N_4 . Het Ti reageert zowel met Si als met N_2 zoals in de respectivelijke fasen diagrammen, Fig. 3 en 4 [4], blijkt en de reactie producten zijn stabiel dan Si_3N_4 (Fig. 5) [5]. Zowel Si als N_2 kunnen oplossen in het Ti maar bij verdergaande reacties kunnen nieuwe fasen worden gevormd zoals Titaansiliciden en Titaan-nitriden. Deze nieuwe fasen onderscheiden zich van het Ti en het Si_3N_4 o.a. door hun kristalstructuur en hun fysische en mechanische eigenschappen zoals respectivelijk sterkte en thermische uitzetting. Veelal hebben de nieuwe fasen een ongunstige invloed op de mechanische eigenschappen van de verbinding en de reactie zal dan ook bij voorkeur beperkt moeten zijn tot de vorming van vaste oplossingen.

Deze zijn in Fig. 3, 4 en 5 de gebieden die zijn aangegeven met α en β . (β is de kristalstructuur van Ti dat door verwarmen bij 882°C een kristalstructuur verandering van hexagonaal naar kubisch ondergaat.) Het gebruik van fasen diagrammen ter indicatie van reacties is uiteraard ook relevant bij technieken waarbij vloeibare niet metallische fasen (b.v. gesmolten oxyden) worden gebruikt (zie Bijlage 2).

Werkwijzen van de verbindingstechnieken

In dit hoofdstuk zal de aandacht zich richten op de technieken voor het verbinden van de niet-oxydische keramieken-Si₃N₄, SiC en ALN-aan metaal. Voor een beschrijving van technieken voor het verbinden van oxyde keramieken aan metaal verwijzen we naar Bijlage 4.

Zoals reeds is opgemerkt is de ontwikkeling van technieken voor het verbinden van de niet oxydische keramieken aan metaal nog in volle gang. Ter illustratie: sinds 1983 zijn hierover ca. 300 octrooien verschenen. Daarom zullen we hier meer een algemene lijn in die ontwikkeling dan een beschrijving van beproefde technieken kunnen geven. Onder handhaving van de eerder gegeven classificatie zullen we voorts enige technieken bezien in relatie tot de eisen die aan een verbinding worden gesteld t.a.v. thermische en mechanische belastbaarheid en de omgevende atmosfeer. Immers bij toepassing van nitride- en carbide keramiek bij de micro electronica zijn de belastingen gering terwijl een verbinding voor een krachtbron extreem hoog moet kunnen worden belast.

Verbindingen met ALN- en SiC keramiek in de electronica.

Sinteren van metaalpoeder

ALN- en SiC-keramiek zijn beiden materiaal met een thermische geleidbaarheid die ca. 10x hoger is en dan Al₂O₃-keramiek en een thermische uitzetting coefficient die vrij goed overeenkomt met silicium (zie tabel 1 en 2). (Bij vergelijking van de eigenschappen van SiC in deze tabellen, die uit commercieële documentatie zijn overgenomen, blijkt dat identificatie van een materiaal nodig is voor een onderlinge vergelijking).

Wegens de genoemde eigenschappen van ALN- en SiC-keramiek zijn ze aantrekkelijk voor de elektronische industrie ter vervanging van het veel gebruikte Al_2O_3 -keramiek dat als elektrisch isolerende en warmte afvoerende drager van hoog thermisch belaste geïntegreerde schakelingen de grens van toepasbaarheid heeft bereikt.

Door het overwegend covalente karakter van de bindingen in nitriden verschilt het in chemisch gedrag met het metallisch karakter van carbide binding. De toepassing van ALN-keramiek als niet reagerend kroesmateriaal voor het smelten van een groot aantal metalen en glazen, geeft een indicatie dat het niet eenvoudig is om metaal met ALN te verbinden. SiC-keramiek daarentegen reageert met veel metalen en glazen. Voor het aanbrengen van de elektrisch geleidende patronen (zie Bijlage 3) op een ALN-keramiek substraat wordt dan ook voorafgaande aan het metalliseringsproces het ALN-keramiek aan het oppervlak gewijzigd in Al_2O_3 . Dat deze oppervlak modificatie mogelijk is valt in te zien bij het vergelijken van de affiniteiten van Al en Si voor O_2 (Fig. 1) en voor N_2 (Fig. 6). Dit zou men kunnen noemen actief maken van het oppervlak. Ook SiC kan zo worden behandeld en vormt daarbij aan het oppervlak het veel minder reactieve SiO_2 . Langs deze weg is het mogelijk de metallisering van een ALN- en SiC keramiek substraat uit te voeren met de voor Al_2O_3 substraten gebruikelijke methode. De oxydatie behandeling van ALN- en SiC keramiek wordt gewoonlijk uitgevoerd bij $1000^\circ C$ gedurende 1 uur in lucht waarbij een Al_2O_3 resp. SiO_2 laag wordt gevormd van ca. 10 μm dik. Met deze laag vormt het glas in de metalliseerlaag (Ag-Pd (ESL 9601)*, Cu (Cermalloy 7029 d)*) bij het inbranden bij $800-1000^\circ C$ in stikstof een goed hechtende basis voor de metaaldeeltjes in de laag. Het bezwaar van deze werkwijze is dat hierbij een deel van het goed thermisch geleidende ALN en SiC wordt vervangen door het slechter geleidende Al_2O_3 resp. SiO_2 . Voor het ALN zijn er tot nu toe nauwelijks alternatieve technisch aantrekkelijke methoden. De reden hiervan is dat een directe binding van metaal aan ALN keramiek een metaal vereist dat nitride kan vormen. Dit zijn metalen die ook een grote affiniteit tot zuurstof hebben, b.v. Ti, en/of slecht soldeerbaar zijn (b.v. Mo). Dat maakt het nodig om een soldeerbare laag aan te brengen b.v. langs galvanische weg, en is dus een extra stap in een productieproces.

* Electro Science Laboratories. U.S.A.
cermalloy U.S.A.

Voor het metalliseren van SiC-keramiek is de keuze mogelijkheid van het metaal groter omdat zowel Si als C kunnen oplossen in vele metalen. Het voorkomen van overmatige silicide- en carbide vorming is echter vaak moeilijk te beheersen. Daarom worden zulke metalen (Zr, Ti, Nb, Cr, Co, Mo, W), ook wel actieve metalen genoemd, gemengd met minder- of niet reactieve metalen zoals Cu, Ni, Au, Rh of hun legeringen. In tegenstelling tot het metalliseren van AlN-keramiek kan SiC-keramiek met glasvrije metalliseringspasta's worden gematilliseerd. Zo worden Ni-rijke chroomlegeringen en Ti-Pt legeringen in poedervorm op SiC 101 substraten* gesinterd bij 1000°C in Argon** evenals dunne films van deze legeringen die door sputteren of opdampen worden verkregen. Hierbij is de silicide- en de carbide vorming beperkt.

Hardsolderen van nitride- en carbide keramiek met actief metaal of geactiveerde verbindingen.

Voor verbindingen van metaal aan AlN, Si₃N₄, oxynitride, b.v. Sialons, en SiC-keramiek die niet aan extreme temperatuurbelastingen worden onderworpen b.v. ≤ 800°C, kan hardsolderen een goede techniek zijn (zie ook Bijlage 3). In tientallen octrooischriften worden legeringen beschreven van een of meer actieve metalen, zoals eerder genoemd, met Ag, Cu, Al, Fe, Si of legeringen hiervan. De verscheidenheid van soorten keramiek die zich o.a. uit in het al of niet aanwezig zijn van vrij Si in het keramiek, b.v. RBSN en RBSC bevatten vrij Si, vereist een daarbij aangepaste soldeerlegering. RBSN en RBSC worden daarom veelal met Si-houdende legeringen gesoldeerd om de reacties te beheersen. Voor HIP-materialen is dat geen vereiste.

In de recente literatuur worden verbindingen beschreven van SiC, Si₃N₄ en AlN met metaal die met eutectisch Ag-Cu met een toevoeging van 1.5 tot 18 gew. % Ti in vacuum bij 950°C gedurende 5 min. werden gesoldeerd [6,7].

De spanning in de verbindingen hangt in hoge mate af van de thermische uitzettingsverschillen tussen het keramiek en het metaal [8].

* Hitachi documentatie

** Persoonlijke informatie

De spanning in de materialen in de omgeving van de verbinding neemt toe naarmate de uitzettingsverschillen groter zijn waarbij natuurlijk de elastische eigenschappen van de materialen ook een rol spelen inclusief die van het soldeer en de dikte van de soldeerlaag. Indien materialen met aanzienlijke verschillen in thermische uitzetting moeten worden verbonden is het raadzaam om een gemakkelijk vervormbaar metaal folie tussen het keramiek en het te verbinden metaal te solderen waardoor een groter metaalvolume in de soldeernaad ontstaat waarin de spanningen kunnen relaxeren. Ter illustratie van de sterkte, het effect van uitzettingsverschillen en de mogelijkheid tot spanningsrelaxatie zijn enige grafieken gereproduceerd uit de literatuur Fig. 7-12 [6,7].

Van belang in het ontwerpen van soldeerverbindingen zijn de afmetingen van de capillaire ruimte die door het gesmolten soldeer moet worden gevuld (zie hiervoor Bijlage 2).

De beschreven aspecten gelden evenzeer voor composieten (met fibers versterkte materialen) b.v. SiC Nicalon fibers in Aluminium of andere matrix materialen waaraan momenteel zowel veel onderzoek naar de grensvlak reacties als naar de fabricage technologie gaande is. Voorts noemen we hier een soldeertechniek die bekend is als "Eutectic Copper Bonding" waarbij niet, zoals in het voorgaande, een metaal de actieve component is maar zuurstof [9]. Hierbij wordt koper aan het oppervlak geoxydeerd en in contact met AlN dat vooraf is geoxydeerd, verhit op 1075°C in stikstof die ongeveer 10ppm zuurstof bevat. Hierbij vormt zich een eutectische smelt die het Al₂O₃ goed bevochtigt en daaraan goed hecht. Deze methode wordt wel toegepast voor het aanbrengen van geleidersporen voor elektronische schakelingen.

Vaste stof verbindingen

In de engelstalige literatuur wordt de techniek van de vaste stof verbinding vaak aangeduid met: solid-state bonding, thermocompression bonding, diffusion bonding en reaction welding.

De techniek behelst het in contact brengen van het metaal met het keramiek door een uitwendige kracht en verhitten tot een temperatuur die ligt tussen 60 en 90% van de smeltemperatuur van het metaal in een gecontroleerde atmosfeer.

De uitwendige kracht die daarbij vereist is hangt af van de eigenschappen van het metaal dat moet worden verbonden. Deze techniek krijgt toenemende aandacht omdat een reeks van metalen, van de laag tot de hoogsmeltende metalen, kunnen worden verbonden (zie Bijlage 3). Voor hoog thermisch- en mechanisch belaste verbindingen van metaal en nitride- en carbide keramiek komen de reactieve metalen, als reeds eerder genoemd, in aanmerking. De condities waaronder een verbinding moet functioneren, b.v. de resistentie tegen gassen, is belangrijk voor de keuze van het metaal. Voor de chemische achtergrond van reacties aan de metaal-keramiek grensvlakken verwijzen we naar Bijlage 1. De uitwendige kracht speelt in het verbindingsproces een belangrijke rol naast de oppervlakte kwaliteit van het keramiek. Door de uitwendige kracht zo groot te maken dat het metaal gaat kruipen en plastisch gaat vloeien worden de oppervlak oneffenheden van het keramiek geheel of gedeeltelijk gevuld. Het streven is een totaal gecontacteerd grensvlak te realiseren omdat defecten ook hier, evenals in het keramisch materiaal zelf, een beslissende rol spelen in de weerstand tegen breuk.

Vergeleken met vloeibare metaalprocessen heeft het vaste stof verbinden het voordeel dat de grensvlak reacties beter beheerst kunnen worden. Experimenteel werk hieraan is op uitgebreide schaal gaande. Vaak worden de reactieve metalen als dunne films of folies tussen keramische delen of het keramiek en een constructie materiaal gebruikt [10,11]. De redenen hiervoor kunnen zijn dat het reactieve metaal als constructie materiaal niet voldoet, de uitzettingscoëfficiënt niet past bij het keramiek of dat de kristalstructuur van de reactie producten niet passen bij het keramiek.

In het bijzonder het voorkomen van breuk of de lage mechanische belastbaarheid als gevolg van spanningen door thermische uitzettingsverschillen heeft grote aandacht. De oplossing wordt dan gezocht in de invoering van materialen waarvan de thermische uitzetting tussen de te verbinden materialen ligt en waarvan de elastische eigenschappen overeenkomen met het te verbinden metaal b.v.

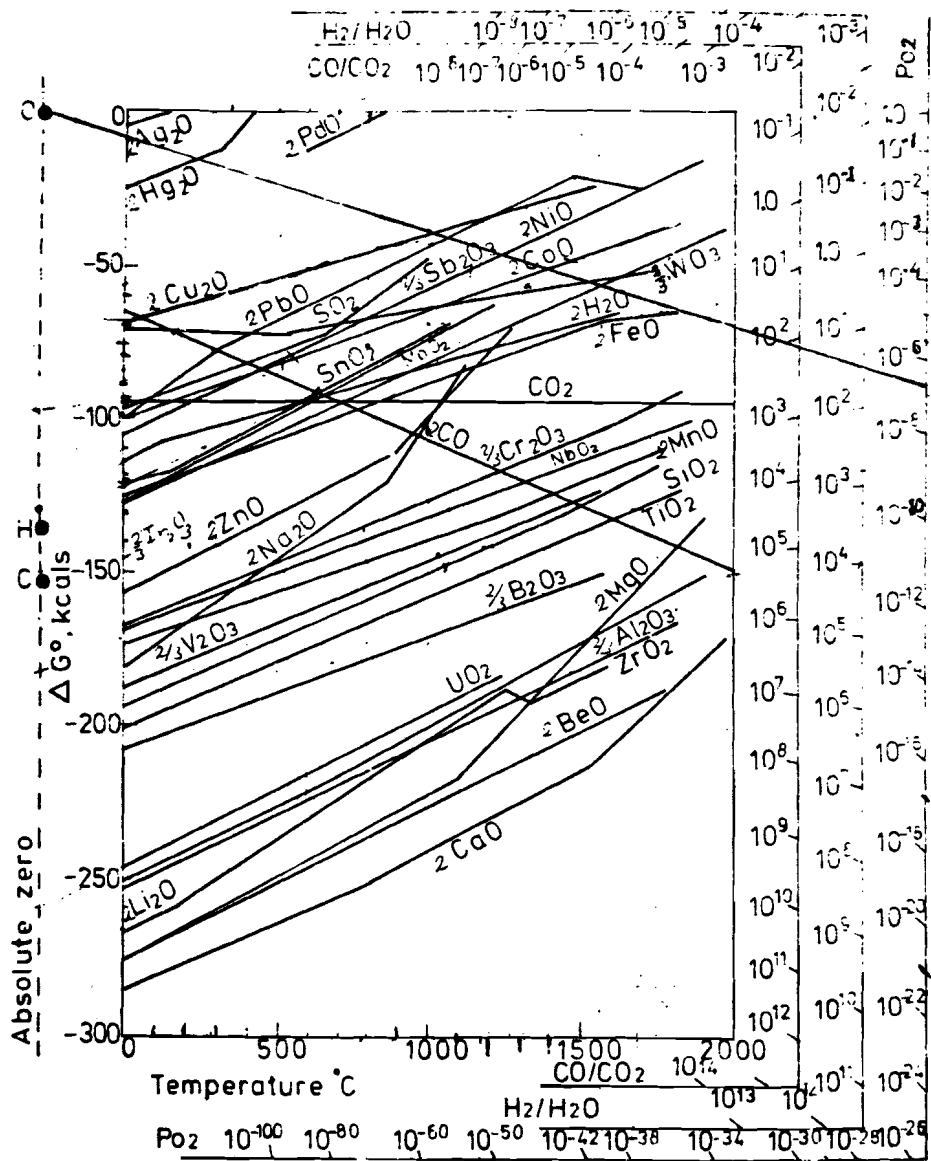
Si_3N_4 -Invar-staal waarbij Al als reactief verbindingsmateriaal tussen het Si_3N_4 en Invar is gebruikt. De staal-invarverbinding komt daarbij gelijktijdig door diffusie tot stand [12].

Slotbeschouwing

Van de nieuwe keramische materialen is bekend dat productieprocessen nog verdere verbetering behoeven om vooral het mechanisch gedrag van deze materialen te beheersen. Dit geldt ook voor verbindingen van deze materialen aan metalen. Het onderzoek van reacties van metalen met keramische materialen dat de ontwikkeling van verbindingstechnieken moet ondersteunen is nog in volle gang. Beproefde technieken zullen niettemin in de naaste toekomst beschikbaar komen.

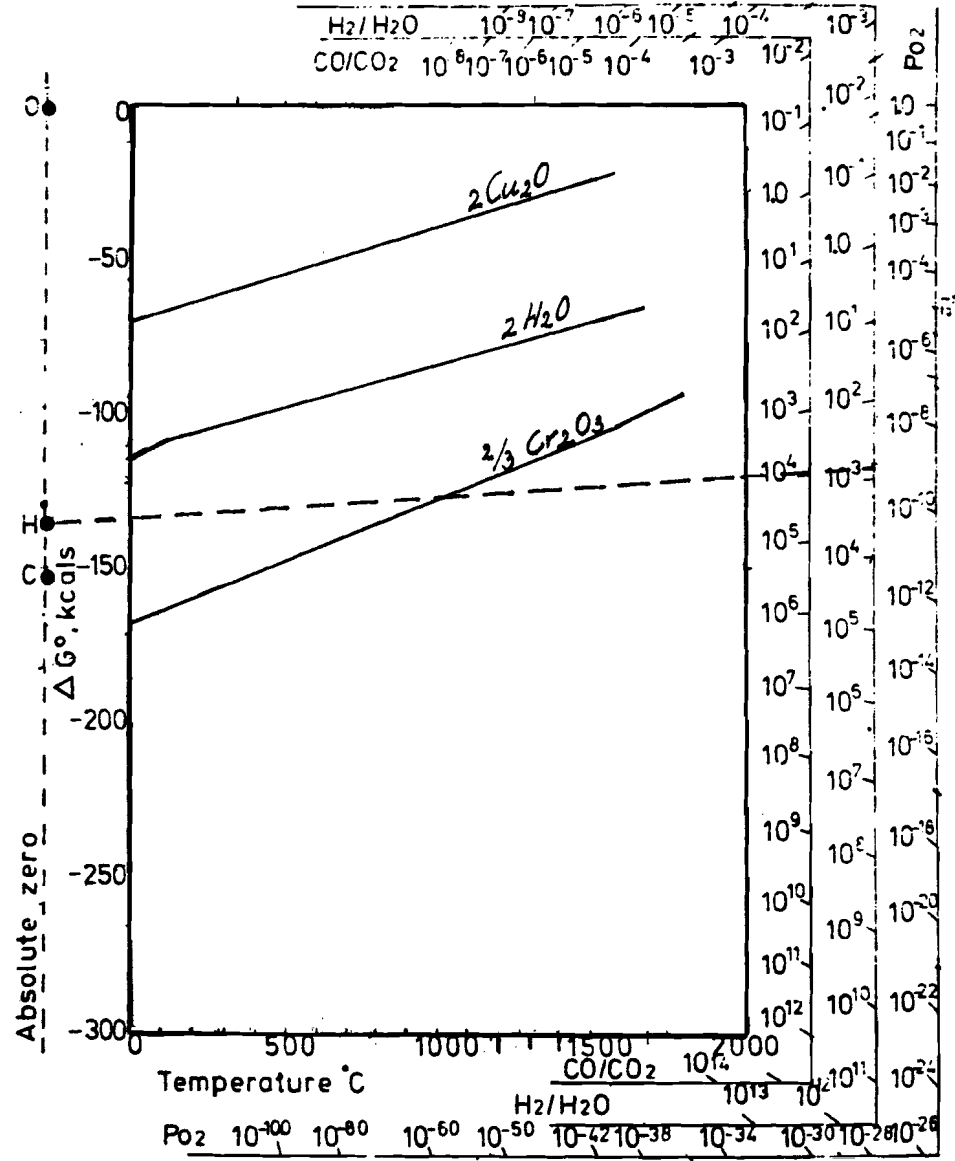
Referencies

1. Campbell. J.C., and Sherwood E.M., High Temperature Materials and Technology. Wiley New York 1967
2. Cottrell. A.H, An Introduction to Metallurgy
Arnold London 1967
3. Barin. I, and Knacke. O, Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer, New York 1977
4. Hansen. M, Constitution of Binary Alloys
Mc. Graw Hill. New York 1958
5. Beyers. R., Sinclair. R, and Thomas. M.E., J. Vac. Sci Technology. B. 2(4) 1984.781
6. Iseki. T, Hirashi. M, and Boadi J.K. Am. Ceram. Soc. Bull.
64(2) 1985. 322
7. Nakahashi. M, Shirokane. M, and Takeda. M, Conference Engineering of Ceramics. London Dec. 1986
8. Creyke. W.E.C. and Morell. R, Sainsbury. I.E.J, Design with Non-ductile Materials.
Applied Science Publ. London 1982.206
9. Burgess. J.F. and Neugebauer. C.A., J. Electrochem. Soc. 122(5)
1975. 688
10. Moore. T.J., J. Am. Ceram. Soc. 68(6)1985.(-151)
11. Kagawa. Y. J. Mat. Sci. Letters 4.1985.1062
12. Suganama. K, Okamoto. T, and Koizumi. M,
J. Mat. Sci. Letters 4.1985.648.



H.J.T. Ellingham,
J.Soc.Chem.Ind.Trans 1963,125,144

Fig 1



H.J.T. Ellingham,
J.Soc.Chem.Ind.Trans 1963,125,144

Fig 2.

★
Tabel 1. Werkstoffeigenschaften von AlN im Vergleich mit anderen keramischen Werkstoffen
 Properties of AlN compared to other ceramics

Material	AlN	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -TiC 30	B ₄ C	BN(hex)	BeO	SiC	Si ₃ N ₄	SiO ₂	ZrO ₂
Wärmeleitfähigkeit bei 20°C (bei 1000°C) in W/mK Thermal conductivity at 20°C (at 1000°C) in W/mK	140-170 ¹⁾ (-)	10-35 (4)	38 (-)	60 (-)	15-20 (-)	150-250 (25)	90 (40)	10-40 (-)	0,1 (-)	1-3 (-)
Spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C (bei 1000°C) in Ωcm Electrical resistivity at 20°C (at 1000°C) in Ωcm	>10 ¹¹ (-)	>10 ¹² (10 ⁶ -10 ⁸)	1,2-8 (-)	4×10 ² (-)	10 ⁹	10 ¹³ -10 ¹⁵ (5×10 ⁵)	>5 (-)	10 ⁹ (-)	10 ¹⁸ (10 ⁶)	10 ¹³ (10 ² -10 ³)
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 20-100°C (bei 20-1000°C) in K ⁻¹ Coefficient of thermal expansion for 20-100°C (at 20-1000°C) in K ⁻¹	2,7×10 ⁻⁶ (5,4×10 ⁻⁶)	5,5×10 ⁻⁶ (8,5×10 ⁻⁶)	7,8×10 ⁻⁶ (-)	6×10 ⁻⁶ (-)	1-10 ×10 ⁻⁶ (-)	5,4×10 ⁻⁶ (8,9×10 ⁻⁶)	3,1 ×10 ⁻⁶ (5,18 ×10 ⁻⁶)	3,1×10 ⁻⁶ (-)	0,5×10 ⁻⁶ (0,45 ×10 ⁻⁶)	11×10 ⁻⁶ (-)
Elastizitätsmodul in kN/mm ² Modulus of elasticity in kN/mm ²	300-310	300-380	370-420	450	60-80	300-355	380	280-320	70-72,5	150-200
Dichte/Density in g/cm ³	3,26	3,9	4,27	2,52	1,90	2,9	3,2	3,3	2,2	5,4
Biegefestigkeit/Bending strength in N/mm ²	280-320	240-250	400-700	400	30-50	170-230	500	600-700	67	50-500
Härte/ hardness	Mohs 7-8 Knoop 1200 500 g 2000	9 2000	9 2000-2400	9 3000	1 7	8-9 1000	9 2000	- 1250	5,5-7 800	7 1160
Schmelzpunkt/Melting point in °C	2300 ²⁾	2030	-	2450	3000 ²⁾	2530	2700	1900 ²⁾	1750	2700

★ *Heraeus.*

¹⁾ Literaturwerte:
 literature values:

Boron, M.P. et al.,

Am., Chem. Soc. Bull 51 (1972) 852-56

66 W/mK An polykristallinem Material gemessener Wert
 value measured on polycrystalline material

253 W/mK An Einkristallen gemessener Wert
 value measured on single crystals

320 W/mK Rechnerischer Wert
 theoretical value

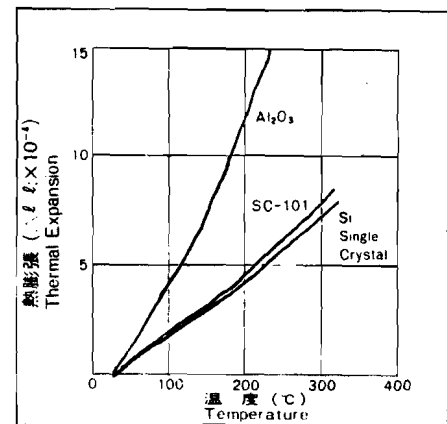
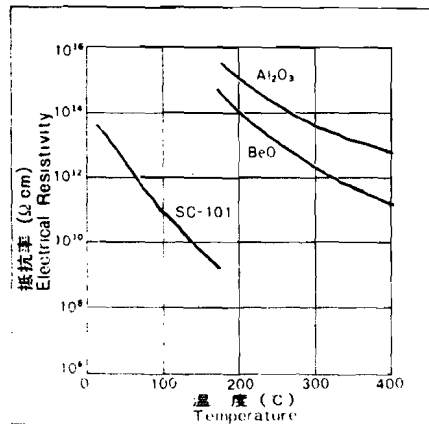
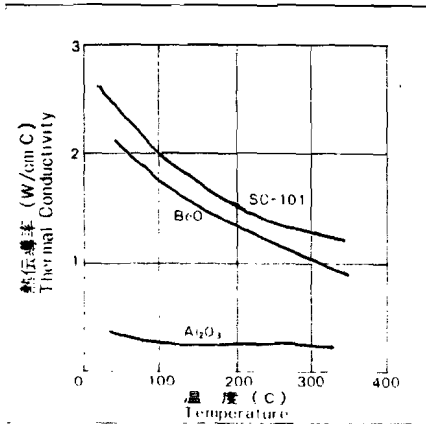
²⁾ Zersetzung
 decomposition

Tabel 2.

Comparison of Characteristics in Hitceram SC-101 and Various Ceramics

特性 Characteristics	材質 Material	Hitceram SC-101		ベリリア Beryllia 99%BeO	アルミナ Alumina 99.5%Al ₂ O ₃	窒化アルミニウム Aluminium Nitride AlN
		H	S			
かさ密度 Bulk Density (g cm ³)		> 3.1	> 3.1	2.9	3.8	3.3
熱膨張係数 Thermal Expansion Coefficient (× 10 ⁻⁶ °C, RT ~ 400°C)		3.7	3.7	8.0	7.0	4.6
熱伝導率 Thermal Conductivity (W cm ⁻¹ °C, RT)		2.7	2.7	2.4	0.3	0.6 ~ 1.0
抵抗率 Electrical Resistivity (Ω cm, RT)		> 10 ¹³	> 10 ¹⁰	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	10 ¹³ ~ 10 ¹⁵
誘電率 Dielectric Constant (1MHz, RT)		40	~ 100	7	10	9
曲げ強度 Bending Strength (kgf mm ²)		40	40	20	30	40

Temperature Dependence of Some Typical Properties



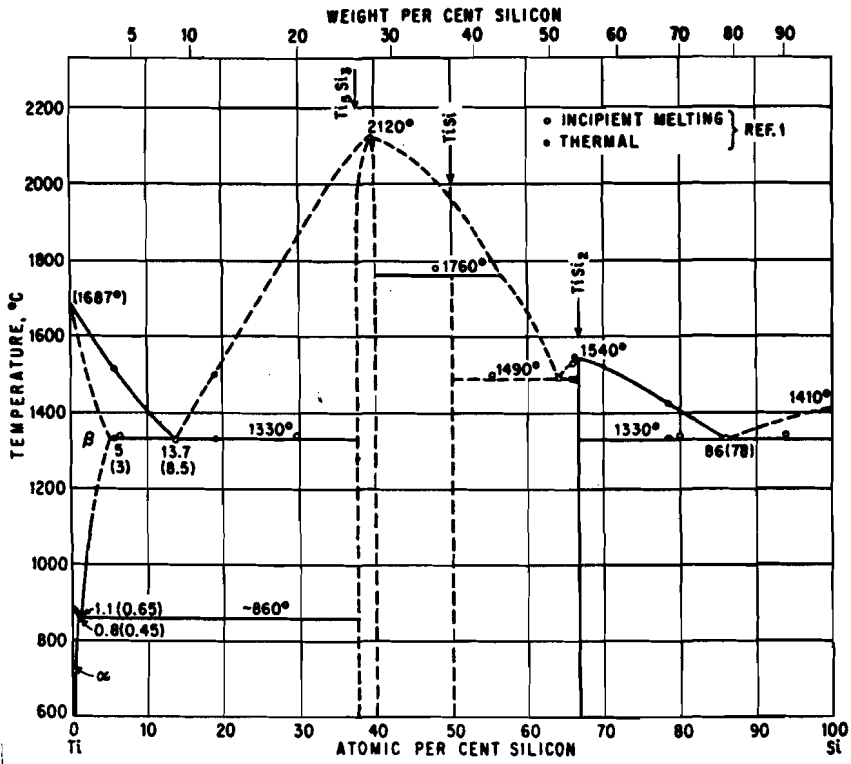


Fig. 3. Si-Ti [4]

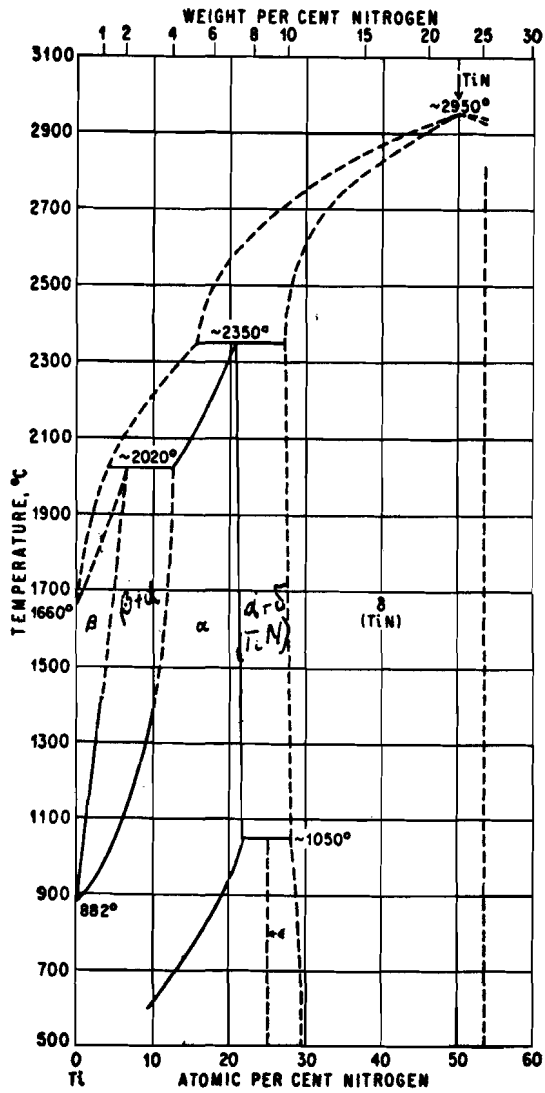


Fig. 4 | N-Ti [4]

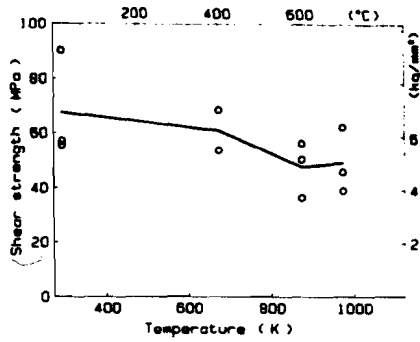


Fig. 7. Shear strength of joint of PLS-SiC and type 316 stainless steel at high temperatures (brazing filler 70.9Ag-27.6Cu-1.5Ti). [6]

0% free Si

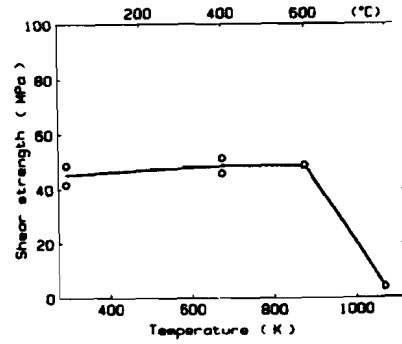


Fig. 8. Shear strength of joint of RB-SiC and type 316 stainless steel at high temperatures (brazing filler 59Ag-23Cu-18Ti). [6]

10% free Si

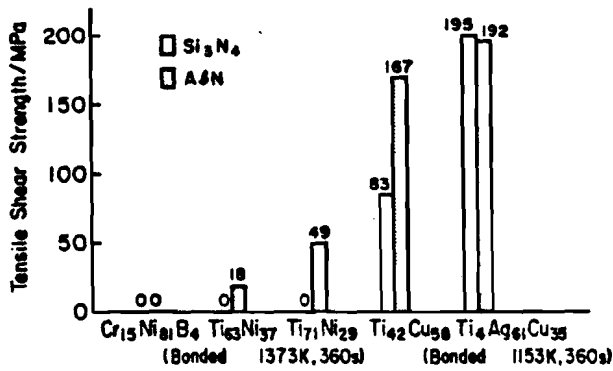


Fig. 9. Bonding strength of ceramic/Mo joints using various Ti containing alloys [5]

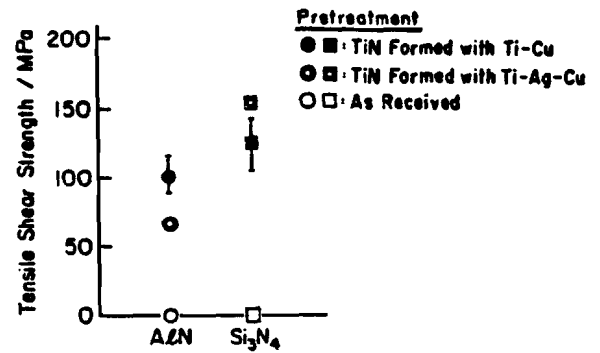


Fig. 10. Bonding strength of ceramic (TiN)/Mo joints brazed with Ag alloy. [5]

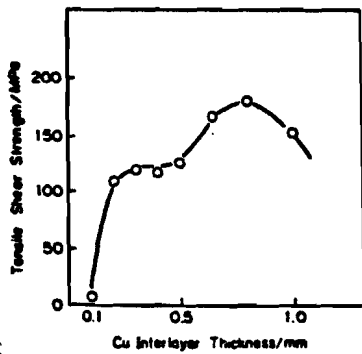


Fig. 11. Cu interlayer thickness effect on tensile shear strength of Si₃N₄/steel joints. [5]

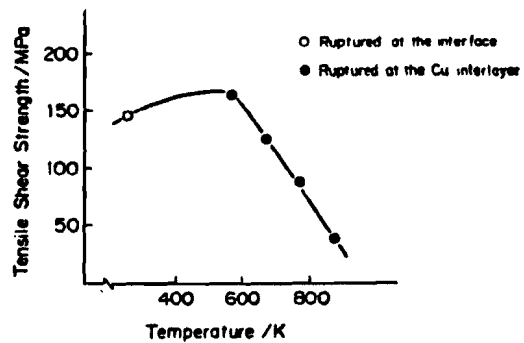


Fig. 12. Relation between tensile shear strength and test temperature for Si₃N₄/Cu/steel joints. [5]

NABEWERKING VAN KERAMIEKR. Brehm

Philips Research Laboratorium

EINDHOVEN

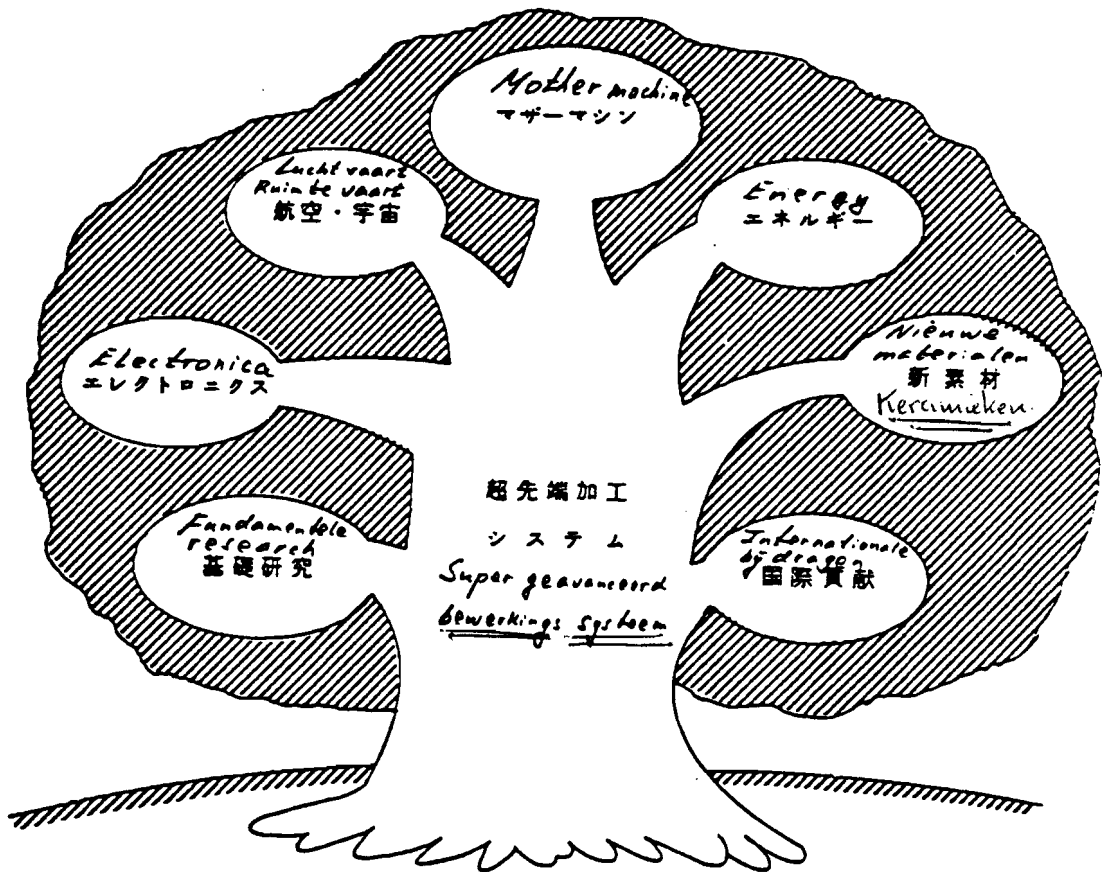
Inleiding.

De verwachtingen t.a.v. keramiek zijn hoog gespannen. In Japan verwacht men dat de omzet van keramische grondstoffen tegen het jaar 2000 ongeveer van dezelfde omvang zal zijn als die van de plastics en ongeveer de helft van die van de huidige staalproductie.

Deze grootse groeiverwachtingen verklaren de keramiek-rage die er in Japan heerst. De belangstelling gaat vooral uit naar de mechanisch en thermisch hoog te belasten materialen zoals nitrides en carbides op basis van silicium, borium en titanium. Het zijn de materialen die kunnen dienen als vervanging van metalen.

Op dit moment liggen de toepassingen nog in de sfeer van de enkelfabricage. Dat keramiek in de techniek nog niet op grote schaal wordt toegepast heeft te maken met de problematiek aangaande de produktietechnologie én de hoge kosten van nabewerking. Zeker 50 tot 75% van de kosten van producten van structurele keramiek (zoals SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ en ZnO₂) zitten in de nabewerking!

In Japan stelt men de ontwikkelingen op het gebied van de nabewerking dan ook centraal om te komen tot kostenverlaging en produktiviteitsverbetering. Het belang dat wordt gehecht aan geavanceerde bewerkingsystemen voor het verkrijgen van bijv. supergladde oppervlakken of voor het bewerken van moeilijk te snijden materialen wordt in het volgende plaatje uit een recent Japans artikel over Precision Engineering weergegeven.



明日の先端技術産業の基盤整備

Basis ontwikkeling voor industrieën
betreffende geavanceerde technieken

Keramieken worden naar gelang de applicatie onderscheiden in funktionele keramieken (electro-ceramics) en in strukturele keramieken (engineering ceramics).

Functionele keramieken worden hoofdzakelijk in de elektronische industrie toegepast. De toepassing is op basis van specifieke fysische eigenschappen. De eigenschappen hebben betrekking op magnetisme, elektrische geleiding of isolatie, piezo en ferro electriciteit of op optische eigenschappen.

Structurele keramieken worden toegepast in de metaal-, de chemische en in de elektronische industrie. Evenals bij de functionele keramieken geschiedt de applicatie op basis van specifieke eigenschappen. Bij de structurele keramieken gaat het om eigenschappen ten aanzien van hardheid, slijtvastheid, geometrische stabiliteit, thermische isolatie, corrosiebestendigheid e.a.

De applicatie van functionele keramieken heeft vooral betrekking op Si-technologie, vaste-stoflaser, electromotoren, dikke en dunne filmtechnologie, luidsprekers, recording, etc. Structurele keramieken vinden hun toepassing o.a. in verbrandingsmotoren, als sub-straatdrager in sensoren, als warmtewisselaars en slijtvaste lagen, als lager of geleidingen en andere typische machineonderdelen.

Bewerkingsprocessen.

Bewerkingstechnisch moeten de keramieken gezien worden als één groep materialen. Ze laten zich slechts bewerken met diamantgereedschappen. De bewerkingen zijn gedefinieerd op basis van de mate van vrijheid die een korrel in een bewerkingsproces heeft.

Zo onderscheidt men:

A: Bonded abrasive machining (vlakslippen, rondslijpen, zagen, boren)

B: Free abrasive machining (poederstralen)

C: Contained abrasive machining (leppen, mechanisch polijsten)

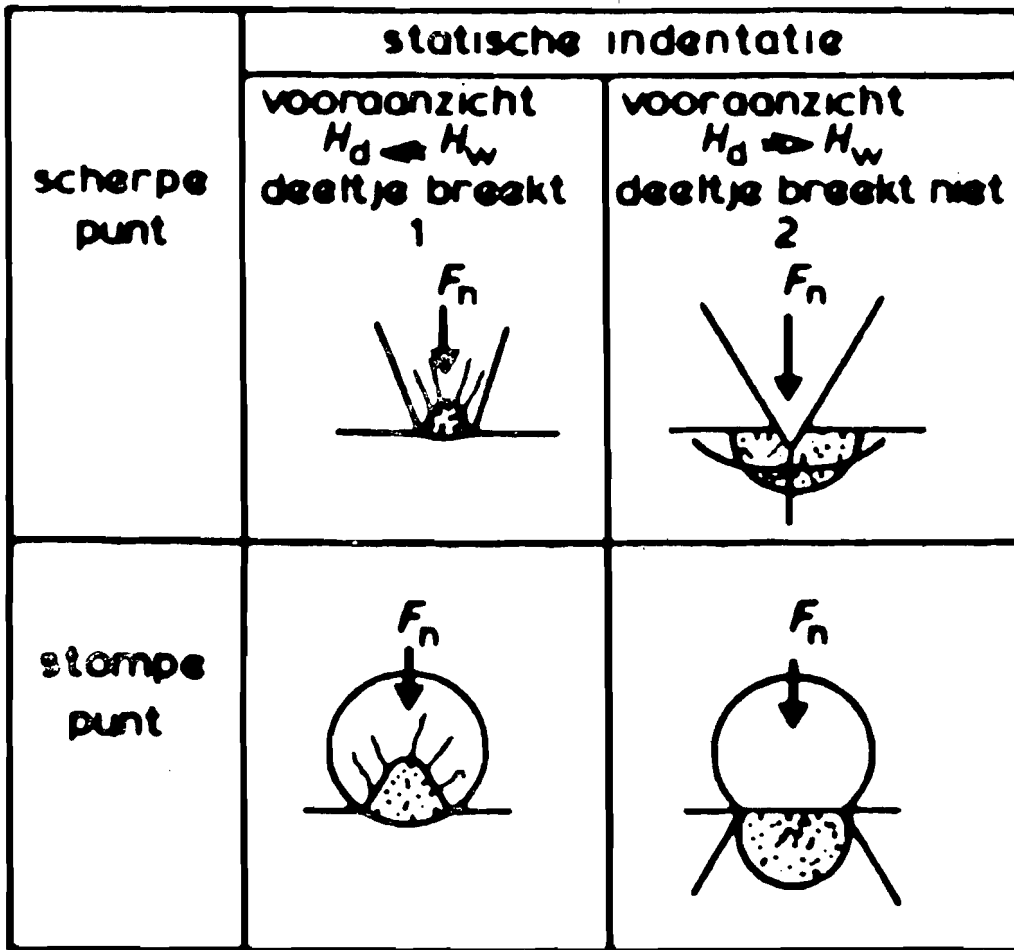
- Bonded abrasive machining is het slijpen met gebonden slijp-
korrels. (B.A.M.)
- Free abrasive machining is het slijpen met losse of vrije kor-
rels zoals poeder of zandstralen.

Deze techniek (F.A.M.) wordt o.a. gebruikt voor het maken van kleine gaatjes in Al_2O_3 substraten of voor het maken van contouren.

- Contained abrasive machining is het slijpen of polijsten met "min of meer vaste" deeltjes. Het begrip contained kent geen goede nederlandse vertaling. In de literatuur aangeduid met C.A.M.

Hoewel bij de meeste van bovenstaande processen het maken van scheuren in het materiaal essentieel is speelt ook plastische deformatie een rol. Breuk is meestal een ongewenst verschijnsel; in bewerkingsprocessen wordt er nuttig gebruik van gemaakt.

Bij het slijpen, leppen en polijsten treedt tijdens het maken van bewerkingsgroeven naast scheuren ook plastische deformatie op. De verschijnselen bij de genoemde bewerking worden weergegeven in de volgende figuur



 **plastische vervorming**

Figuur 2

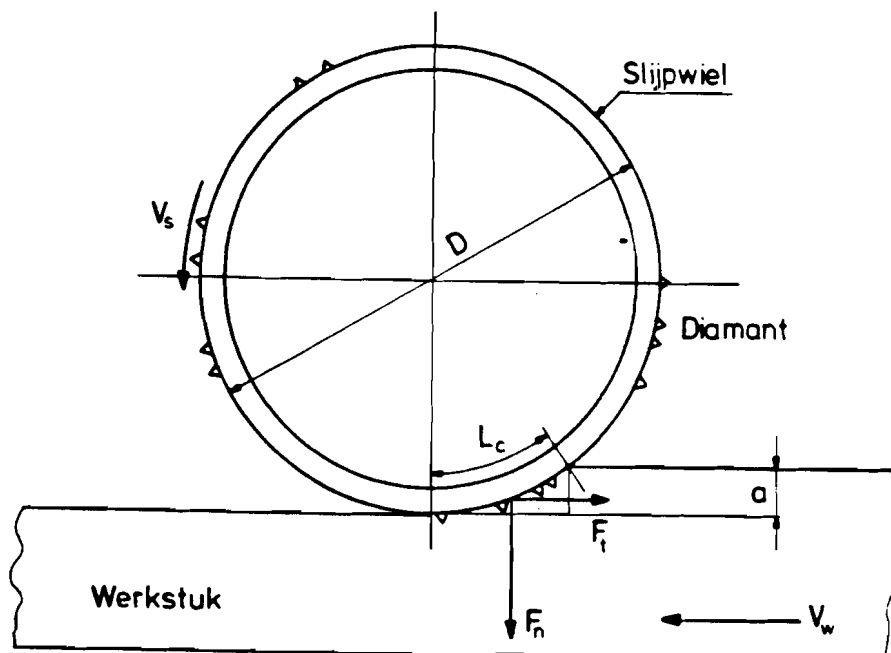
In alle gevallen wordt de mate van plastische deformatie bepaald door de hardheid van de materialen; het ontstaan van cracks of scheuren wordt naast de hardheid ook bepaald door de scheurweerstand van de betrokken materialen.

De verschijnselen worden bepaald door een combinatie van bewerkingskrachten, bewerkingsnelheden, door temperatuur en door de slijp-, lep- of polijstvloeistof. In de praktijk treden er allerlei combinaties op van effecten zoals die zijn weergegeven in figuur 2.

Afhankelijk van die combinaties kunnen in een bewerkingsproces de plastische deformaties of het ontstaan van scheuren overheersen.

Bonded Abrasive Machining (BAM)

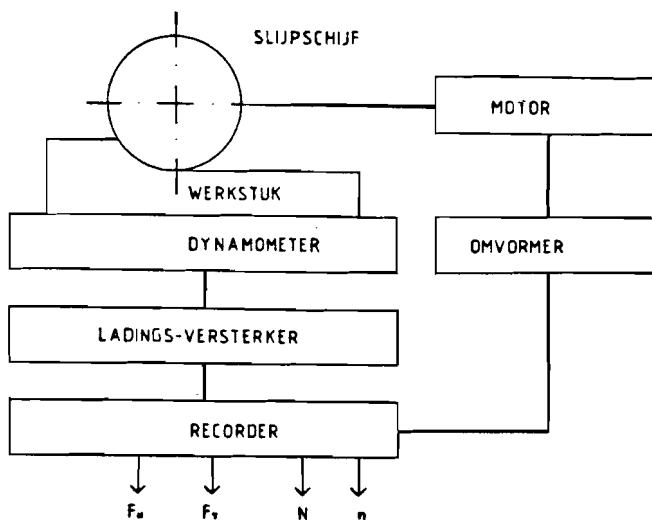
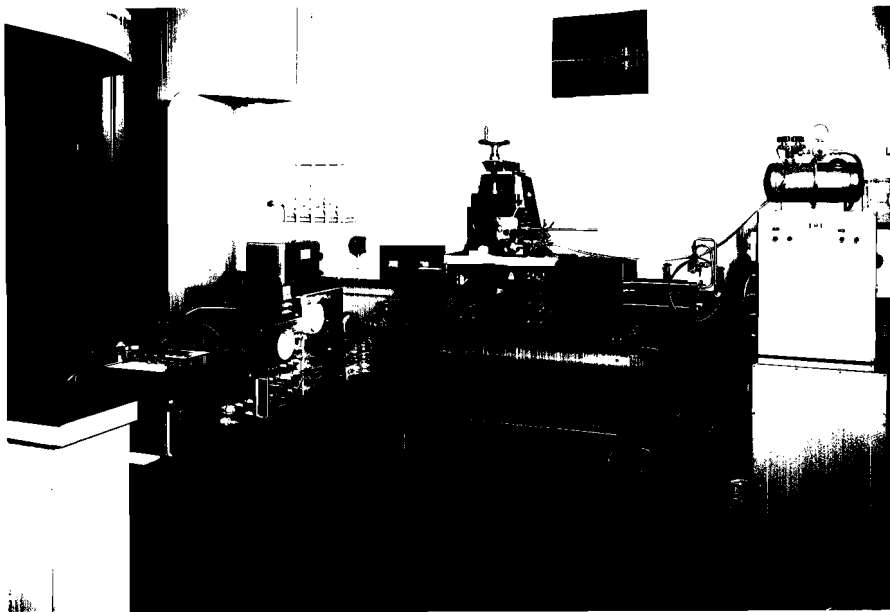
De meest toegepaste nabewerkingstechniek voor keramische materialen is het slijpen met metaal gebonden diamant slijpschijven. Deze slijpschijven bestaan uit een metalen binder (veelal messing) waarin zich diamanten bevinden als slijpkorrels (foto 1). Ook worden schijven gebruikt waarop galvanisch een laag nikkel met diamanten is aangebracht. Afhankelijk van de aan het produkt te stellen eisen kiest men de slijpschijf-parameters zoals de grootte en de concentratie van de slijpkorrels, het type binder (metaal of kunststof) en de machine instellingen zoals het toerental van de slijpschijf, de aanzetdiepte en de aanzetsnelheid. (zie figuur 3)



figuur 3

Het resultaat is een bepaald volume verspaand materiaal en een bepaalde oppervakte kwaliteit. Om inzicht te krijgen in het slijpproces dient men de optredende slijpkrachten zowel in horizontale als in verticale richting te meten.

Een experimentele opzet waarmee slijpkrachten kunnen worden gemeten m.b.v. dynamometers wordt weergegeven in figuur 4.



Figuur 4: Experimentele opzet

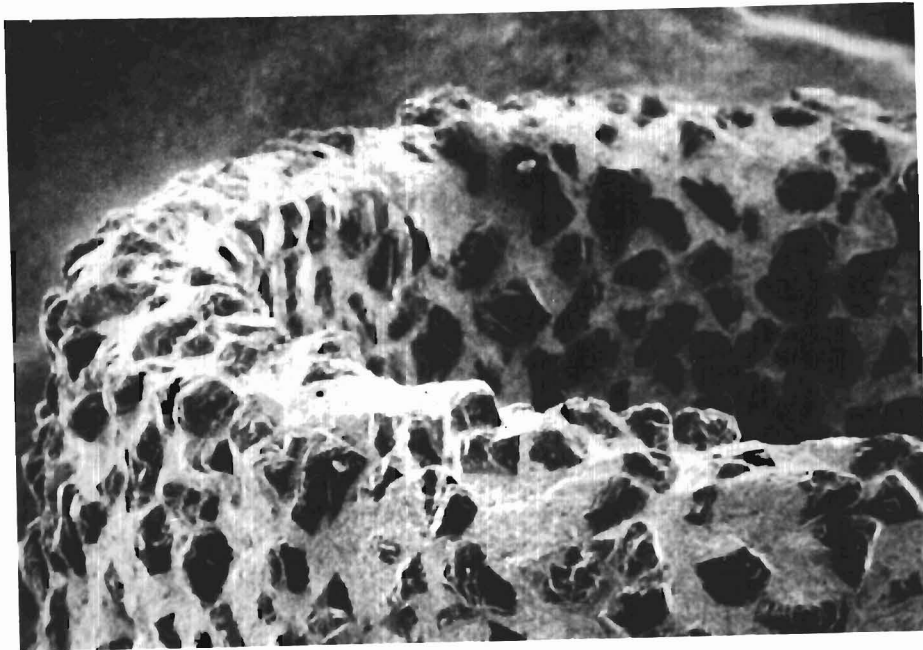


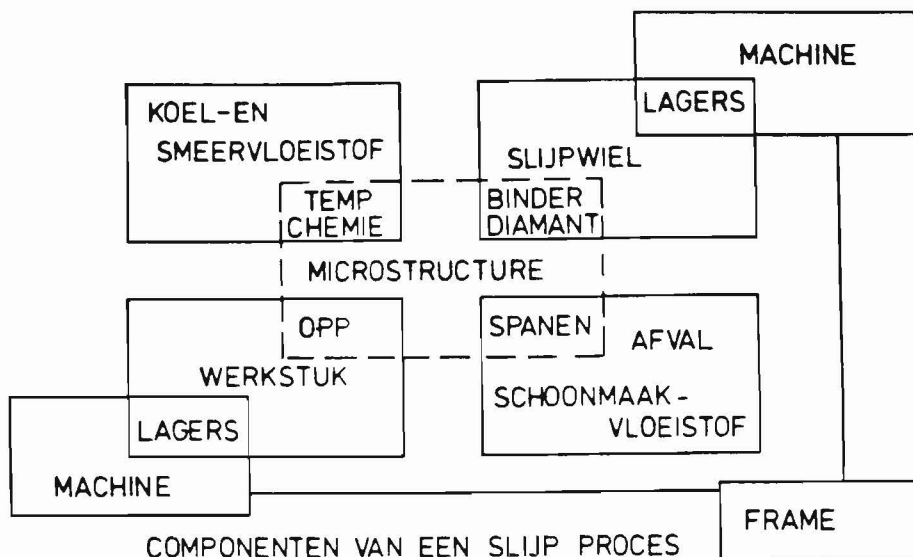
Foto 1

Detail van een nikkelgebonden Diamantboor.

Wat maakt de analyse van het slijpproces zo gekompliseerd. Er zijn twee redenen.

In de eerste plaats zijn er zeven componenten, waarvan er een aantal al eerder genoemd zijn, betrokken bij het slijpproces die, ten tweede, elkaar beïnvloeden.

Een blok schema van de onderdelen van een slijpsysteem wordt hieronder weergegeven (fig.5).



figuur 5

In dit geheel is de stabiliteit van de machine (frame, geleiding, aandrijving, etc.) van groot belang. De materiaalafname is in de orde van enkele microns. Zoals in het blokschema is weergegeven is het geheel een gesloten lus zodat trillingen een rol spelen.

De materiaalafname voor een vlakslijpbank is eenvoudig te berekenen. Kent men de snedediepte, de voedingsnelheid en de breedte van het slijp wiel, dan is de volumeafname

$$Z = a \cdot b \cdot V_w \quad (1)$$

Weet men hoeveel vermogen W er bij het slijpen nodig is dan kent men de energie die nodig is voor het verwijderen van een volume eenheid materiaal, de specifieke energie e .

$$e = W / Z \quad (2)$$

Om een beter idee te krijgen waarmee de specifieke energie samenhangt moeten we meer in detail kijken naar het slijp wiel. De slijpkorrels, meestal diamanten bewegen met V_s , de omtreksnelheid. Deze diamanten oefenen de verspanningskracht uit (zie figuur 3). Wat betreft het geleverde slijpvermogen geldt:

$$W = F_t \cdot V_s \quad (3)$$

Er volgt dus uit (1), (2) en (3) dat:

$$F_t = W/V_s = eZ/V_s = eb (aV_w/V_s) = eb heq. \quad (4)$$

Waarbij $h_{eq} = a \cdot V_w/V_s$ (5)

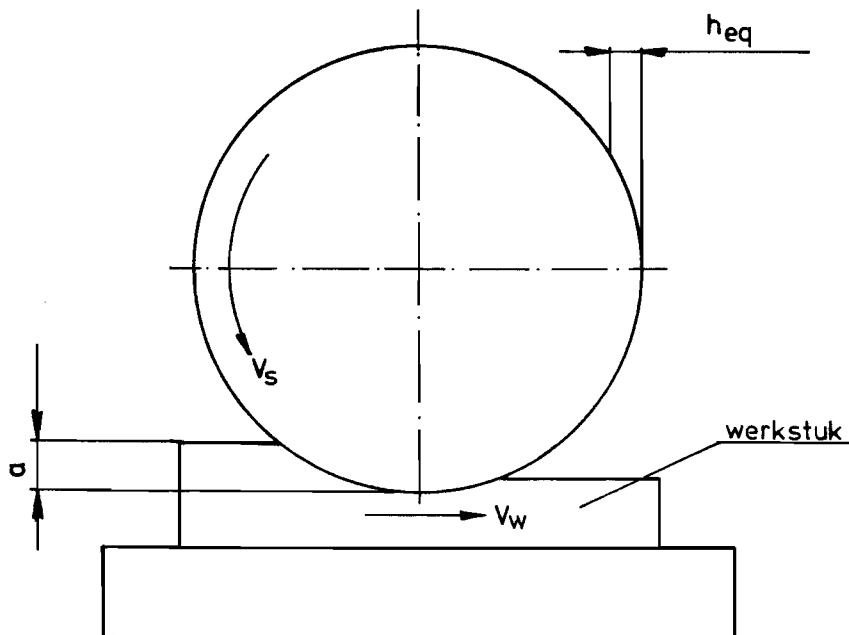
h_{eq} - eq staat voor equivalent - is een grootte die is opgebouwd uit de snedediepte, de aanzetsnelheid en de wielsnelheid en in feite een machine instelling aangeeft.

h_{eq} stelt voor de gemiddelde dikte van de laag slijpsel die continue over het draaiende slijpwielt oppervlak wordt uitgespreid en afgevoerd. H_{eq} wordt daarom ook de continue spaandikte genoemd. (fig 6)

In de slijptechniek is h_{eq} een veel gebruikte grootte, evenals de specifieke energie e .

H_{eq} stelt ons in staat om op een eenvoudige wijze machine instelling met elkaar te vergelijken.

Voor fijn slijpwerk is h_{eq} ongeveer $0,01 \mu m$, voor grofslijpen is een typische waarde van $1 \mu m$.



figuur 6

Voor het doen van slijpexperimenten is h_{eq} een nuttige parameter. Zo kan men de relatie tussen slijpkrachten en h_{eq} of de specifieke energie voor een bepaald materiaal afhankelijk van de verspaningskracht bepalen. (fig 7)

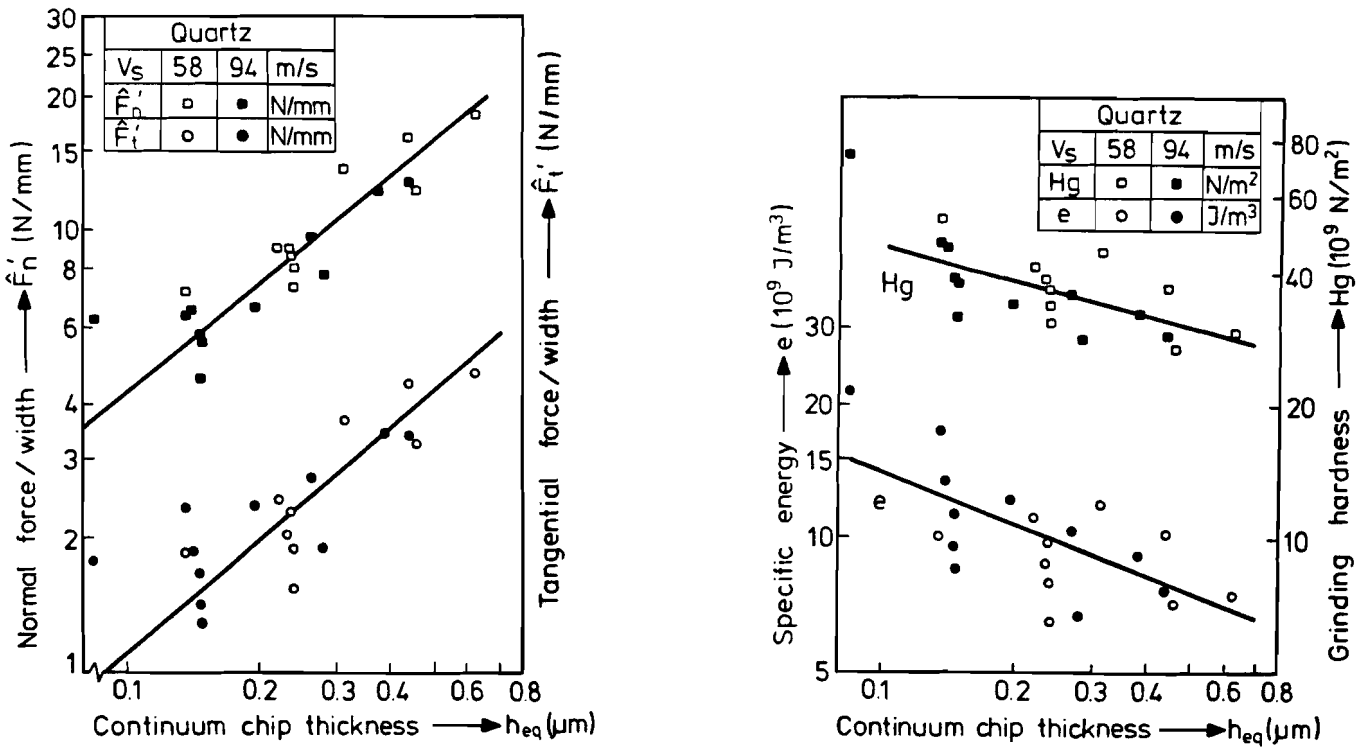


Fig. 7

De uitsteekhoogte van de diamantjes op de omtrek van de slijpschijf is niet overal gelijk.

Een experiment met een iets hellend werkstuk toont dat aan. Op foto 2 zijn duidelijk de sporen van de verschillende diamanten te zien. Ook is duidelijk te zien dat er verschillende typen materiaal vervorming optreden. Deze effecten zijn overeenkomstig de in figuur 2 genoemde typen van materiaal deformatie.

De diepte van de groeven waarbij géén breuk optreedt is slechts enkele tienden van een micron. Deze waarden zijn bepaald op de eerder genoemde slijpopstelling.

Het geeft aan het gebied dat tegenwoordig bekend staat als plastic-flow grinding (in de japanse literatuur aangeduid als plastic regime grinding). Hiervoor geldt dat $h_{eq} < 0,001 \mu\text{m}$. Het gaat in dit bestek te ver om dit onderwerp te behandelen. Het valt onder het vakgebied van de Precision Engineering. Ik wil volstaan met de opmerking dat voor het bewerken van keramische materialen met zeer extreme nauwkeurigheden bijzondere stijve machines nodig zijn met luchtlagers i.p.v. kogel-of rollagers, wrijvingsaandrijvingen en laserinterferentie-meetsystemen.



Foto 2

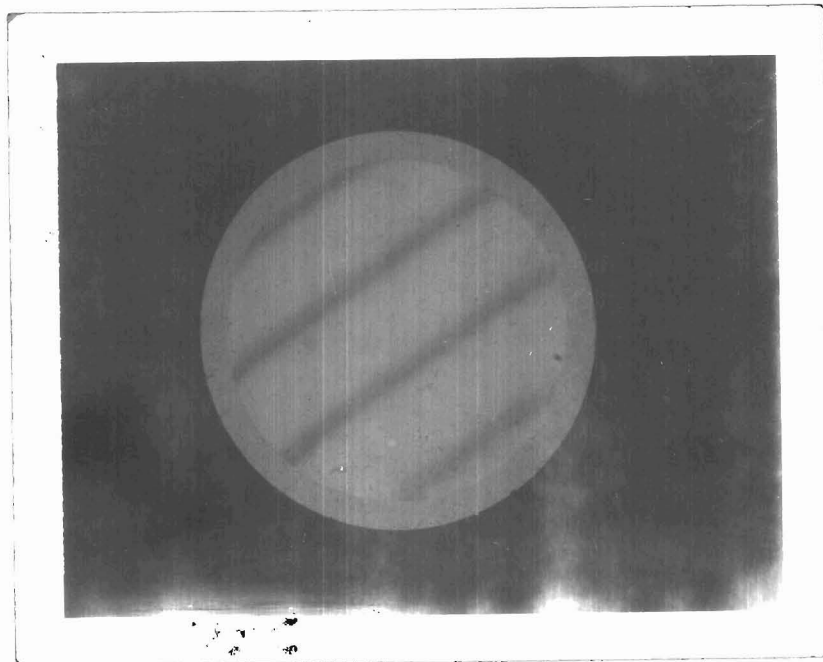
inloopgroeven van diamantkorrels in een

MgZn ferriet oppervlak

Contained Abrasive Machining (polijsten).

Nieuwe toepassingen in de elektronische industrie van allerlei halfgeleiders en andere keramische materialen hebben tot gevolg gehad dat we heden ten dage over een aantal nieuwe polijsttechnieken beschikken. Ook in dit geval gaat het om technieken die veelal slechts in Japan worden gebruikt. De wens om over supergladde, beschadigingsvrije oppervlakten te beschikken heeft deze ontwikkeling sterk gestimuleerd. Kende men tot voor enkele jaren slechts mechanische polijstprocessen, tegenwoordig wordt ook bij het polijsten gebruik gemaakt van plastische deformatie processen waarbij door locale chemische reacties of door het in oplossing gaan van de bovenste atoomlagen oppervlakken gepolijst worden. Men is in staat om praktisch verstoringsvrije en super vlakke oppervlakken te realiseren. (foto 3)

Foto 3



Interferentiebeeld van een gepolijst
kwartsoppervlak (ϕ 25 mm), (λ =660 nm)

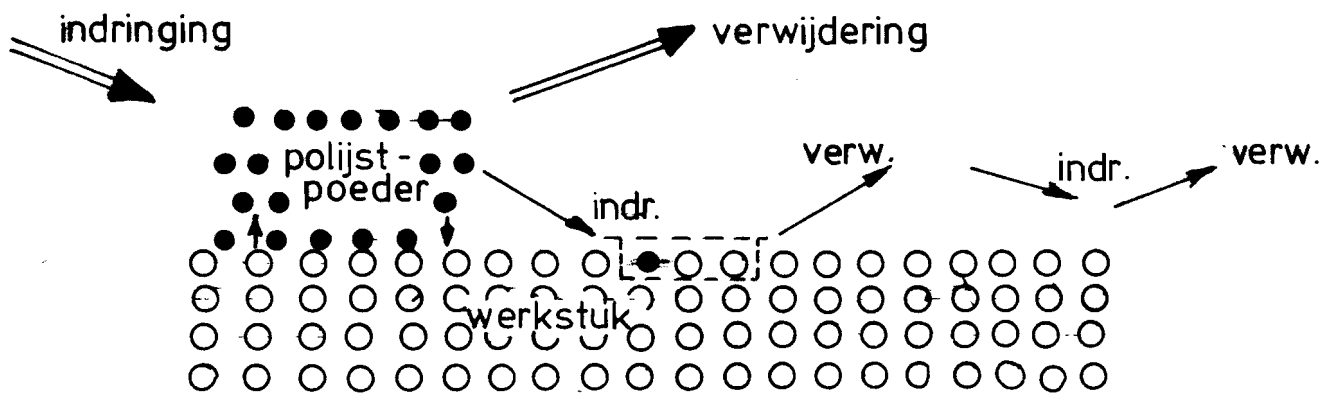
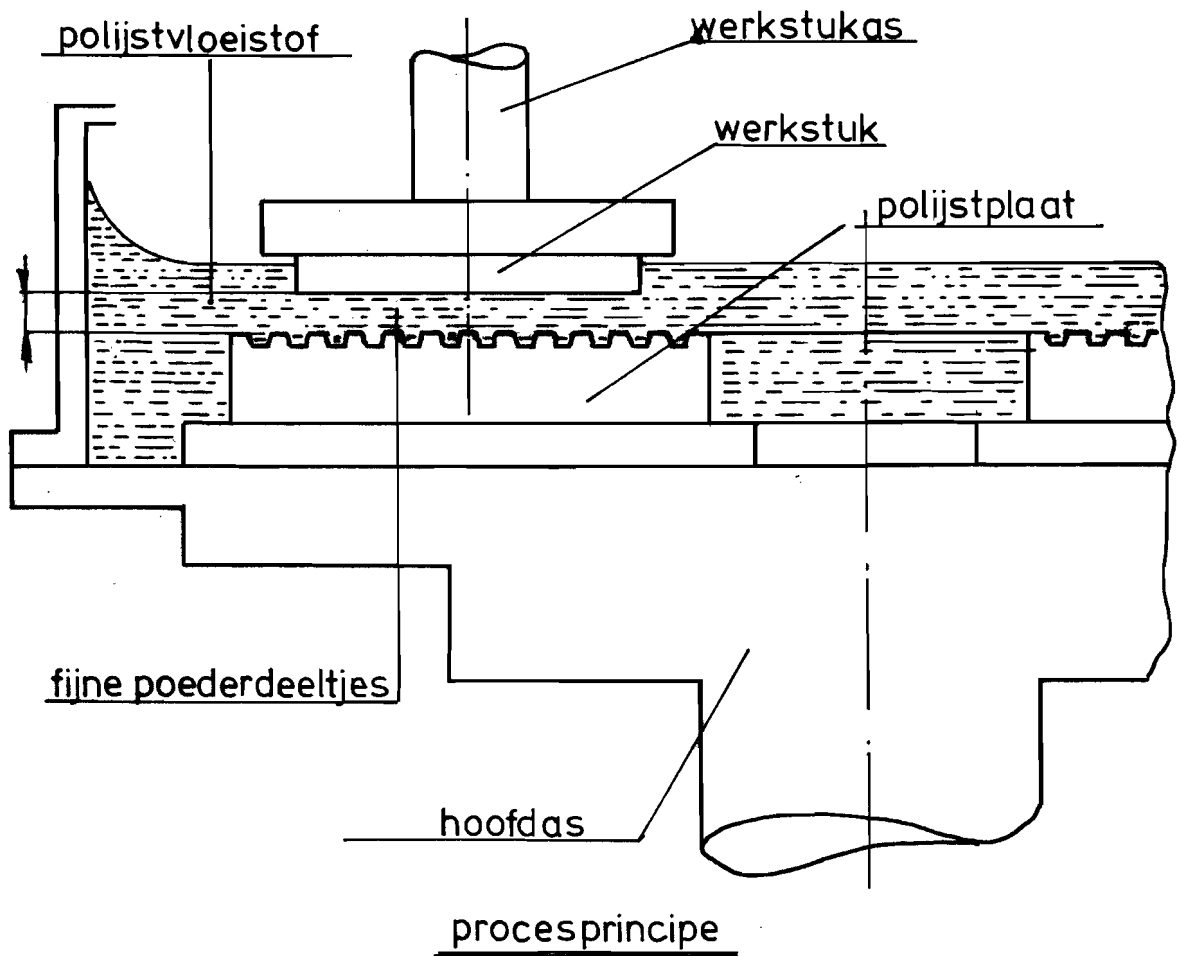
Een aantal van deze nieuwe polijstprocessen zijn:

- 1) Float polishing (zie toelichting)
- 2) Soft grain polishing (zie toelichting)
- 3) Field assisted polishing
- 4) Magnetic polishing
- 5) Liquid bonded lepping

Float Polishing

Float Polishing is een polijstproces op basis van een systeem zoals weergegeven in Fig 8. Het werkstuk is bevestigd op een bovenplaat. De onderplaat maakt een relatieve beweging t.o.v. de bovenplaat. Het geheel bevindt zich in polijstvloeistof. Door een hydrodynamisch effect ontstaat een dunne vloeistof film tussen het werkstuk oppervlak en de gegroefde onderplaat.

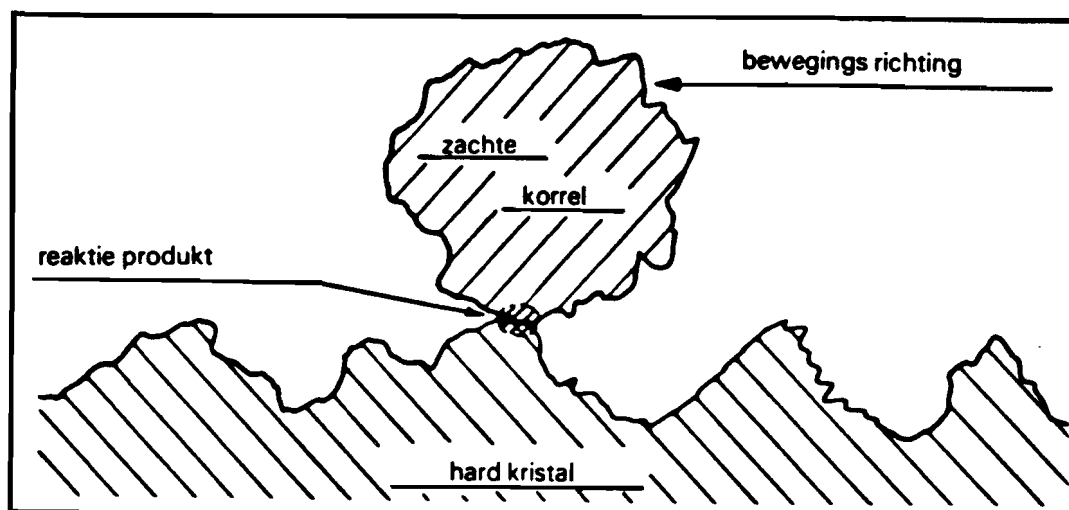
De polijstvloeistof raakt in beweging. Deze beweging geeft polijstdeeltjes in de vloeistof voldoende energie om het oppervlak te polijsten (fig 8). Alleen de atomen in de oppervlakte laag worden verwijderd. Deze methode maakt het mogelijk om oppervlakte ruwheden te realiseren van enkele Ångstroms.



verwijderingsproces van de bovenste atoomlagen uit het werkstuk

Soft grain polishing. (zie figuur 9)

Soft grain polishing werkt als volgt. Het substraat beweegt over een tin plaat met daartussen een oplossing van Fe_2O_3 korrels in en al dan niet agressieve (chemische) oplossing. De korrels (met afmeting van 10 tot 70 Å) bevinden zich op het grensvlak van tin en substraat. Door de zeer hoge lokale druk zullen die kleine relatief zachte korrels in het substraat indringen en de eerste monolaag van het substraat aantasten. Vervolgens wordt het materiaal door andere korrels verwijderd. Bovendien wordt er materiaal chemische verwijderd omdat het in oplossing gaat. De mate waarmee dat gebeurt is afhankelijk van de oppervlakte energie. Door een juiste keuze van de chemische en mechanische deel in het polijstproces is het mogelijk om de afname te optimaliseren voor de verschillende orientaties van een kristallijn materiaal (aanpassing van de pH of aanpassing van het aantal Fe_2O_3 deeltjes).



Schematische weergave van het 'Zachte korrelpolijsten'.

Polijst proces	Mechanisch	Chemisch-mechanisch	Chemisch
Materialen	Glas en Kristallen		Kristallen
Afname ●	< 10000 nm	> 10000 nm (< 1000 nm 0,8 nm/sec) *	> 10000 nm
vlakheid	$\lambda/20$ (≈ 33 nm)	$1\frac{1}{2}\lambda$ ($\approx 10^3$ nm) ($\lambda/2 \approx 330$ nm) *	$1\frac{1}{2}\lambda$ ($\approx 10^3$ nm)
Opp. ruwheid (Ra)	op BK ₇ -glas ~ 3 nm 'Bowl-feet' methode op kwarts $\sim 0,7$ nm	(< 1nm) *	
Verstoringsdiepte ●	~ 1000 nm	100 nm (0,3 nm) *	geen?

* heeft betrekking op het 'Zachte korreelpolijsten'

Overzicht polijstprocessen

REFERENTIES

1. Nakayama K, Annals of the CIRP Vol 35/1/1987 blz. 211.
High Efficiency Grinding of advanced ceramics.
2. Veldkamp J.D.B., Hattu N. Proc 2 nd symposium fracture
mechanics of ceramics 1978.
3. Broese v. Groenau A., R. Brehm, Experiments on high speed
grinding of ferrites and glasses. Syp. Science of Machining and
surfaces Finishing, N.B.S. sp.pub. 562, 1979.
4. J. Yoshioka e.a. ASME winte annual meeting Vol 16 (1985).
Ultra Precision Grinding Technology for Brittle Materials.
5. M. Miyashita e.a. New Concept of Grinding Technology for
predictability of manufacturing operation.
International Grinding Conference June 10-12 1986
Philadelphia, Pennsylvania U.S.A.
6. J. Yoshioka e.a. Proposals of Ultra precision Diamond Grinding
Technology for Brittle materials 13th NAM RC (1985).
7. Y Namba en H. Tsuwa. A chemo-mechanical Ultrafinie finishing
of polycrystalline materials. Annuals of the CIRP, Vol 28-1
425-429 1979.
8. Y. Namba e.a. Proceeding of the 4th ICPE Tokio (1980).

9. M. Miyashita en J. Yoshioka. Development of Ultra precision Machine Tools for Micro-Cutting of Brittle Materials.
Bull. Jap. Soc. of Prec. Eng. Vol 16, no 1 maart 1982.
10. J. Watanabe en J. Suzuki. High Precision Polishing of Semiconductor Materials Using Hydrodynamic principals.
Annuals of the CIRP Vol 30 -1- 1981 blz.91
11. T. Shinmura e.a. Study of Magnetic Abrasive Finishing.
Bull. Jap. Soc. of Prec. Eng., Vol 20 no 1 maart 1986 blz.52
12. T. Kurobe e.a. Magnetic Field Assisted Lapping.
Bull. Jap. Soc. of Prec. Eng., Vol 20 no 1, maart 1986
blz. 49
13. Y Tani en K Kawata. Development of a High-Efficiency Finishing Process Using liquid Bonded Wheel.
Annuals of the CIRP, Vol.35-1-1986 Blz 215
14. K. Saito. Finishing and Polishing of Free- Form Surface,
Bull. Jap. Soc. Prec. Eng., Vol 18 no 2 (juni 1984).