

Hochtemperaturverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen im System Si-Nd-Al-O-N

Der Fakultät Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Diplomingenieur Katja Tangermann

geb. am: 09.02.1969 in: Ludwigsfelde / Brandenburg

Tag der Einreichung: 14.10.1997

Tag der Verteidigung: 28.04.1998

Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Hermel
Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Wetzig
Herr Prof. Dr.-Ing. E. Gugel

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Februar 1993 bis März 1997 am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. habil. W. Hermel.

Mein aufrichtiger Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei

Herrn Prof. Dr. W. Hermel für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit,

Herrn Dr. H. Klemm, Herrn Dr. M. Herrmann, Herrn Dr. C. Schubert und Herrn Dr. U. Gerlach für ihre umfassende Unterstützung und Betreuung,

allen Freunden, Kolleginnen und Kollegen des IKTS für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit,

Herrn Dr. T. Reich für die Durchführung der Langzeit-Hochtemperatur-Untersuchungen,

Herrn Dr. P. Obenaus und Frau K. Wern für die REM-Untersuchungen,

Herrn Dr. G. Leitner für die DTA- und DSC-Analysen,

Herrn Dr. H. D. Bauer und Frau M. Reibold (IFW Dresden) für die TEM-Untersuchungen und

Herrn Dr. W. Gruner (IFW Dresden) für die chemischen Analysen.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	3
1. Zielsetzung und Aufgabenstellung	5
2. Literaturübersicht	8
2.1. Herstellung von dichtem Siliciumnitrid	8
2.2. Hochtemperaturverhalten von Siliciumnitrid	9
2.3. Oxidationsverhalten von dichtem Si_3N_4	15
2.4. Kriechverhalten	21
2.5. Unterkritische Rißausbreitung	26
3. Experimentelle Durchführung	31
3.1. Probenplan und Versuchsablauf	31
3.2. Probenherstellung	32
3.2.1. Si_3N_4 - Werkstoffe	32
3.2.2. Modellgläser	33
3.3. Charakterisierung der heißgepreßten Si_3N_4 - Werkstoffe und der Modellgläser	35
3.3.1. Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur	37
3.3.2. Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe	38
3.3.3. Thermische Untersuchungen an den Modellglasproben	39
4. Ergebnisse und Diskussion	40
4.1. Auswahl der Werkstoffgruppen	40
4.2. Verdichtungsverhalten	45
4.3. Kornmorphologie	47
4.4. Phasenanalyse	49
4.4.1. Bestimmung der kristallinen Korngrenzenphasen über Röntgendiffraktometrie	49
4.4.2. Untersuchung der Korngrenzenphase über Transmissionselektronenmikroskopie	55
4.4.3. Kristallisation aus der Glasphase	60
4.5. Werkstoffeigenschaften	61
4.5.1. Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur	62
4.5.1.1. Raumtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe	62
4.5.1.2. Raumtemperatureigenschaften der Modellgläser	67
4.5.2. Hochtemperaturverhalten	70
4.5.2.1. Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe	70

4.5.2.1.1. Hochtemperaturfestigkeit	73
4.5.2.1.2. Oxidationsverhalten	77
4.5.2.1.3. Kriechverhalten	94
4.5.2.1.4. Unterkritische Rißausbreitung	105
4.5.2.2. Hochtemperatureigenschaften der Modellglasproben	115
5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	125
Anhang	128
Literaturverzeichnis	134

Symbolverzeichnis

A	-	Fläche
a	-	Rißtiefe
äq.%	-	Äquivalentprozent
b	-	Probendicke
c	-	kritische Rißlänge
d	-	Korngröße
d_{ox}	-	Oxidationsschichtdicke
$d_{1400^{\circ}\text{C}}$	-	Oxidationsschichtdicke bei 1400 °C
δ_{250}	-	Verformung bei 250 MPa
δ_{Versagen}	-	Verformung beim Versagen
E	-	Elastizitätsmodul
E_a	-	Aktivierungsenergie
ϵ	-	Kriechdehnung
.		0
$\dot{\epsilon}$	-	Kriechrate
.		
$\dot{\epsilon}_s$	-	Kriechrate im Sekundärkriechbereich bzw. Sekundärkriechrate
.		
$\dot{\epsilon}_{100\text{MPa}}$	-	Sekundärkriechrate bei einer Spannung von 100 MPa
f_V	-	Volumengehalt der Glasphase
γ	-	Poisson-Zahl
HPSN	-	Heißgepreßtes Siliciumnitrid
HV	-	Vickershärte
K_I	-	Spannungsintensitätsfaktor

K_{Ic}	-	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
K_{ox}	-	parabolische Oxidationsgeschwindigkeitskonstante
K_{ox1400}	-	parabolische Oxidationsgeschwindigkeitskonstante bei 1400 °C
KZ	-	Koordinationszahl
m	-	Masse
Δm	-	Masseänderung
n		Spannungs- oder Kriechexponent
n_s	-	SCG-Exponent
p, p_i	-	Druck, Partialdruck der Spezies i
R	-	molare Gaskonstante (8,31 J/mol·K)
ρ_a	-	äußere Dichte
s	-	Streckgrad
σ	-	Spannung
σ_{4BB}	-	4-Punkt-Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur
$\sigma_{1400^\circ C}$	-	4-Punkt-Biegebruchfestigkeit bei 1400 °C
T_c	-	Kristallisationstemperatur
T_g	-	Erweichungs- bzw. Glasübergangstemperatur
t	-	Zeit
t_1	-	charakteristische Zeit nach Riedel [Rie87]
t_f	-	Standzeit

1. Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die Notwendigkeit der Energieeinsparung und des Umweltschutzes sowie Aspekte der Zuverlässigkeit und Standzeit von technischen Systemen, neue synthetische Rohstoffe und die Möglichkeit zur Herstellung "maßgeschneiderter", neuer Werkstoffe unter Nutzung neuer Technologien zur Verarbeitung von synthetischen Feinstpulvern, führten in vielen Ländern zu einer intensiven Forschung auf dem Gebiet der Ingenieurkeramik. Nahezu weltweit wird, häufig gefördert durch staatliche Programme, an der Entwicklung keramischer Werkstoffe gearbeitet. Von deren Einsatz erwartet man Lösungen für Werkstoffprobleme unter extremen mechanischen, thermischen und chemischen Beanspruchungen. Die Verfügbarkeit sowie die Eigenschaften von keramischen Werkstoffen, wie geringes spezifisches Gewicht, Härte, Festigkeit, Verschleißfestigkeit, Hochtemperaturbeständigkeit, Hitzebeständigkeit, Formbeständigkeit und chemische Beständigkeit, macht eine Schonung der Rohstoffe, der Energieressourcen und der Umwelt insbesondere durch die Verbesserung in der Antriebstechnik, Wärmetechnik, Verschleißtechnik, Verfahrenstechnik und Raumfahrttechnik möglich.

Hochleistungskeramiken sind Metallen häufig überlegen. Sie sind extrem hart, verschleifen kaum und rosten nicht. Bereits Mitte der achtziger Jahre stellten japanische Wissenschaftler einen Vollkeramikmotor vor, der ohne Kühlung funktionierte. Für eine Produktion in großer Stückzahl war dieser Prototyp nicht gedacht. Wohl aber einzelne Bauteile: So stellen japanische Firmen heute bereits serienmäßig keramische Turboladerrotoren und Glühkerzen her. Deutsche Firmen (z.B. Mercedes-Benz) testen seit über 10 Jahren Keramikventile. Diese Keramikventile erzeugen weniger Reibung, verschleifen nicht und wiegen nur ein Drittel der metallischen Ventile. Das Ergebnis: Die Motoren laufen leiser als herkömmliche, die Schadstoffemission ist geringer und der Kraftstoffverbrauch wurde reduziert. Bei der spanabhebenden Metallbearbeitung existiert bereits seit über 10 Jahren ein breiter Markt für keramische Schneidwerkzeuge. Die Schneideffizienz ist 3-20 mal höher als die von Carbidschneideinsätzen. Daraus kann eine Energieeinsparung von 30-50 % resultieren. Schneideinsätze aus Hochleistungskeramik haben auch in der Papier-, Textil- und Kunststoffindustrie ihren Einsatz gefunden [VDI93, Taj93, Jac93, Kom93, Ge93, Gug97].

Zu den potentiellen keramischen Hochleistungswerkstoffen zählen Siliciumnitrid (Si_3N_4), Siliciumcarbid (SiC) und teilstabilisiertes Zircondioxid (PSZ). Die Anwendungsbereiche von PSZ sind aufgrund der relativ hohen Dichte von PSZ ($> 5 \text{ g/cm}^3$) eingeschränkt (Dichte von Si_3N_4 und SiC : $3,2 \text{ g/cm}^3$). Auch für die Anwendung im oberen Temperaturbereich ($> 1000 \text{ °C}$) gibt es Einschränkungen für das PSZ, da bei ca. 1000 °C eine Modifikationsänderung (monoclin \leftrightarrow tetragonal) stattfindet. Das SiC besitzt neben einer exzellenten Hitzebeständigkeit den Vorteil, daß bis 1500 °C kein Festigkeitsverlust eintritt. Von Nachteil sind allerdings die geringe

Rißzähigkeit und die hohe Sprödigkeit. Das Si_3N_4 ist dem SiC bezüglich der Hitzebeständigkeit zwar etwas unterlegen, besitzt dafür aber eine hohe Rißzähigkeit und eine geringere Sprödigkeit. Zudem ist die Thermoschockbeständigkeit von Si_3N_4 aufgrund des hohen Elastizitätsmoduls und des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr gut. Die Eigenschaften von Siliciumnitrid sind im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen ausgeglichener. Ein weiterer Vorteil von Siliciumnitrid ist die Möglichkeit durch die Variation der Ausgangspulver, der Art und Menge der Sinteradditive und die Fertigungsbedingungen einen Si_3N_4 - Werkstoff herzustellen, dessen Eigenschaftsprofil den jeweiligen Einsatzanforderungen angepaßt werden kann. Damit gilt Siliciumnitrid als einer der vielversprechendsten keramischen Werkstoffe für Hochtemperaturapplikationen.

Der umfassende Einsatz von dichtem Si_3N_4 im Hochtemperaturbereich ist allerdings noch begrenzt, weil für eine Anwendung als mechanisch und thermisch hochbelastete Bauteile, neben einem hohen Niveau der Raumtemperatureigenschaften, Langzeiteigenschaften wie:

- Hohe Widerstandsfähigkeit beim statischen, dynamischen und zyklischen Ermüden (hoher Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung),
- vernachlässigbare Kriechrate,
- hoher Korrosionswiderstand,
- gute Thermoschockbeständigkeit

für das Standzeitverhalten bestimmend sind.

Bei flüssigphasengesinterten Si_3N_4 - Werkstoffen werden diese Hochtemperatureigenschaften hauptsächlich durch die amorphe Korngrenzenphase bestimmt, weil diese, im Gegensatz zu kristallinen Phasen, bei höheren Temperaturen ein viskos-elastisches Verhalten aufweisen [Wie93, Men94].

Durch gezielte Maßnahmen ist es möglich, das Hochtemperaturverhalten von flüssigphasengesintertem Si_3N_4 dahingehend zu verbessern, daß Einsatztemperaturen bis zu 1400 °C erreicht werden können. Zu diesen Maßnahmen zählen:

- Die Verwendung von Sinteradditiven, die eine hochschmelzende viskose Sekundärphase bilden,
- die Modifizierung der Sekundärphase durch Kristallisation und damit Senkung des amorphen Restglasphasenanteils und
- die Minimierung des Volumenanteils der zur Verdichtung notwendigen Sinteradditive.

Der starke Einfluß von Art und Menge der Sekundärphase auf das Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Keramik zeigt die Notwendigkeit der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften der Korngrenzenphase und den Hochtemperatureigenschaften von Si_3N_4 - Werkstoffen. Die Kenntnis der Konstitution der Korngrenzenphase und deren Eigenschaften stellt eine Hauptvoraussetzung für eine erfolgreiche Entwicklung von hochtemperaturbeständigen Si_3N_4 - Werkstoffen dar. Systematische Untersuchungen über den Einfluß von Sekundärphasenzusammensetzung und -eigenschaften auf den gesamten Komplex der Hochtemperatureigenschaften liegen nur in sehr begrenzter Zahl vor [Kle94, Cra93]. Der überwiegende Teil der Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von Si_3N_4 beschäftigt sich mit einzelnen Eigenschaften und betrachtet diese meist unabhängig voneinander [Wie93, Tan92, Menl94, Wed91, Lin93, Len89, Sor84, Nak93].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen daher systematische Untersuchungen zum Einfluß von Zusammensetzung und Eigenschaften der sich ausbildenden Sekundärphasen im System Nd-Si-Al-O-N auf das Langzeithochtemperaturverhalten der Siliciumnitridwerkstoffe durchgeführt werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß Seltenerdmetalloxide, wie das hier verwendete Nd_2O_3 , hochschmelzende viskose Flüssigphasen bilden, die für einen hochtemperaturbeständigen Si_3N_4 - Werkstoff Voraussetzung sind. Fehlende wissenschaftliche Grundlagen im Oxinitridsystem Nd-Si-Al-O-N sowie die vorteilhaften Eigenschaften des Nd_2O_3 waren ausschlaggebend für die Wahl von Nd_2O_3 als Sinterhilfsmittel in dieser Arbeit.

In der Arbeit werden Eigenschaften, wie Kurzzeitbiegebruchfestigkeit, Oxidations- und Kriechverhalten sowie das unterkritische Rißwachstumsverhalten in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung diskutiert. Ziel der Arbeit ist es, Grundlagen für die Entwicklung von langzeit-hochtemperaturstabilen additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen zu schaffen, die neben sehr guten Hochtemperatureigenschaften auch über hohe Raumtemperatureigenschaften-kennwerte verfügen.

2. Literaturübersicht

2.1. Herstellung von dichtem Siliciumnitrid

Siliciumnitrid kommt in der Natur nicht vor. Die Reaktion von Silicium mit Stickstoff bei hohen Temperaturen wurde das erste mal 1857 von Deville und Wohler beobachtet [Hamp94].

1879 wurde es von Schutzenberger hergestellt [Sch79] und 1896 durch Mehner patentiert [Meh96]. Beispiele für die Entwicklung und Kommerzialisierung der Siliciumnitridkeramik durch internationale Forschungsgruppen aus Industrie und Wissenschaft sind in [Kat93, Taj93, Kom93, Mat93, Jac93] aufgeführt.

Durch den überwiegend kovalenten Bindungsanteil im Si_3N_4 (75 %) [Wöt86] ist eine vollständige Verdichtung von reinem Si_3N_4 über ein einfaches Sinterverfahren nicht möglich, weil auch bei hohen Temperaturen kein ausreichender Materialtransport durch Korngrenzen- und Gitterdiffusionsprozesse stattfinden kann. Der Diffusionskoeffizient von Stickstoff in α - bzw. β - Si_3N_4 liegt bei 1400 °C bei etwa 10^{-19} bzw. 10^{-17} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [Hei86]. Das ist um etwa 5 Größenordnungen geringer als z.B. die Selbstdiffusion von Al bzw. O in polykristallinem Al_2O_3 [Wöt86, Wit88].

Übliche Maßnahmen zur Verbesserung der Sinterfähigkeit von Si_3N_4 sind die Erhöhung der Sinter Temperatur im Zusammenspiel mit der Erhöhung des N_2 -Gasdrucks unter Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilität von Si_3N_4 [Wöt86]. Als klassische Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 - Körpern gelten das Reaktionssintern, das zu porösem Si_3N_4 führt (RBSN) sowie das Heißpressen (HPSN). Beim Heißpressen erfolgt die Verdichtung über einen Flüssigphasensinterprozeß bei gleichzeitiger Anwendung mechanischen Druckes. Dabei kommen Sinteradditive zur Anwendung, die bei höheren Temperaturen mit dem SiO_2 aus dem Si_3N_4 - Pulver eine flüssige Phase bilden. Beim Erreichen der Liquidustemperatur der flüssigen Phase setzt die Verdichtung von Si_3N_4 über Umlagerungsprozesse ein. Mit steigender Temperatur wird die Umlagerung von Lösungs-Diffusions-Wiederausscheidungsprozessen abgelöst [Kin59]. Die metastabile α - Si_3N_4 - Phase ist mit zunehmender Temperatur bestrebt, sich in die energieärmere, thermodynamisch stabile β - Phase umzuwandeln. Diese α - β - Umwandlung ist irreversibel. Das gelöste Si_3N_4 scheidet sich entweder auf vorhandenen β - Si_3N_4 - Körnern ab oder es kommt zur Übersättigung der flüssigen Phase mit anschließender Keimbildung und spontaner Kristallisation neuer β - Si_3N_4 - Körner. Diese neugebildeten β - Si_3N_4 - Körner kristallisieren in Form von Stäbchen, die ein typisches Gefügemerkmal von dichtem HPSN darstellen. Sie bestimmen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften (Rißzähigkeit) der Si_3N_4 - Werkstoffe. Durch die Verwendung von überwiegend aus α - Si_3N_4 bestehenden Ausgangspulvern kann die Ausbildung anisotroper β - Si_3N_4 - Körner gefördert werden.

Nach der Verdichtung bleibt eine Sekundärphase in amorpher oder teilkristalliner Form in den Korngrenzen und Tripelpunkten zurück, welche alle Additiv- und Verunreinigungselemente, die im Si_3N_4 nicht gelöst werden können, enthält [Wöt86, Eks92]. Die Filmdicke der intergranularen Phase an den ebenen Korngrenzen ist dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung der amorphen Phase und liegt in einem Bereich von 1 bis 10 nm [Wie93, Tan92]. Bei einer vollständigen Benetzung der Si_3N_4 - Körner mit Glasphase sammelt sich der überschüssige Glasphasenanteil in den Tripelpunkten an. Die Filmdicke der intergranularen Glasphase bleibt dabei konstant [Sor84]. In den größervolumigen Tripelpunkten kann es im Verlauf des Abkühlprozesses nach dem Sintern zur Kristallisation der Sekundärphasen kommen. Nach der Kristallisation von Sekundärphasen bleibt eine gewisse Menge an Restglasphase zurück, in der all jene Elemente enthalten sind, die nicht in die ausgeschiedenen Kristalle eingebaut werden konnten.

Neben den reinen Si_3N_4 - Phasen können durch den Einbau bestimmter Elemente Mischkristallphasen ausgebildet werden, deren Kristallstruktur sowohl der α - als auch der β - Phase entsprechen kann. Der β - Si_3N_4 - Mischkristall (β') entsteht durch eine paarweise Substitution von Si^{4+} und N^{3-} durch Al^{3+} und O^{2-} ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ für β' -SiAlON). Die auf α - Si_3N_4 basierenden Mischkristalle (α') werden durch teilweise Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} erhalten. Die Valenzkompensation im α - Si_3N_4 - Mischkristall erfolgt durch Einlagerung zusätzlicher Metallionen in die Zwischenräume des (Si, Al) N_4 - Tetraedernetzwerkes. Werden sie als Oxide eingesetzt, findet gleichzeitig eine Substitution von N^{3-} durch O^{2-} statt ($\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ für α' -SiAlON). Bei Nichteinhaltung der α' - Stöchiometrie kann es gleichzeitig zur Bildung von β' - Mischkristallen kommen. Somit können auch zweiphasige α' - β' - Mischkristallkeramiken hergestellt werden [Wöt86, Cao93, Eks92].

In der Literatur gibt es weiterhin eine Reihe von Untersuchungen [Tan92, Lu93], in denen nachgewiesen wurde, daß die Verdichtung von Si_3N_4 bei ausreichend hohem Druck und hohen Temperaturen auch ohne zusätzliche Sinterhilfsmittel möglich ist (HIP - heiß-isostatisches Pressen in speziellen Glaskapseln). Dabei wirkt nur das im Si_3N_4 - Ausgangspulver befindliche SiO_2 als Flüssigphasenmedium.

2.2. Hochtemperaturverhalten von Siliciumnitrid

Nahezu alle Si_3N_4 - Werkstoffe die über das Flüssigphasensintern verdichtet wurden, zeigen bei Temperaturen über 1000 °C einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Stabilitätsverlust. Grund dafür ist der, trotz einer Sekundärphasenkristallisation vor allem in den ebenen 1-10 nm dicken Korngrenzen zwischen den Si_3N_4 - Körnern, zurückbleibende Restglasphasenfilm, der bei

Temperaturen über 1000 °C viskos-elastische Eigenschaften zeigt. Diese temperaturabhängigen Veränderungen sind mit der Schwächung der Netzwerkstruktur der Restglasphase beim Erreichen der Transformationstemperatur T_g verbunden [Sch91]. Die Transformationstemperatur ist abhängig von der Zusammensetzung der Restglasphase. Die Erweichungs- bzw. Transformationstemperatur von reinem SiO_2 - Glas liegt aufgrund der hohen Bindungsfestigkeit der Si-O - Bindung bei ca. 1200 °C [Sch91]. Die Einführung von Fremdionen durch den Zusatz von netzwerkmodifizierenden Ionen ist mit strukturellen Veränderungen der SiO_2 - Glasstruktur verbunden. Die Bildung von Trennstellen im Netzwerk durch Einführung netzwerkmodifizierender Ionen (Nd^{3+} , Y^{3+}) hat eine Erniedrigung der Viskosität sowie der Erweichungstemperatur auf ca. 930...1000 °C zur Folge [Len89, Ham85, Ham91].

Möglichkeiten zur Verbesserung des Hochtemperaturverhaltens von additivhaltigen Siliciumnitriwerkstoffen (HPSN)

Über die Modifizierung der Korngrenzenphase ist es möglich, langzeithochtemperaturbeständige additivhaltige Si_3N_4 - Werkstoffe zu entwickeln. Wichtige Kriterien, die bei der Modifizierung der Korngrenzenphase beachtet werden müssen, sind im folgenden aufgezählt:

- Die Restglasphase muß viskos und hochschmelzend sein, d.h. hohe Erweichungs- und Eutektiktemperatur,
- die Sinteradditive müssen eine Kristallisation der Kongrenzenphase begünstigen und zu einer Abnahme des Restglasphasenanteils führen und
- ein minimaler Sinteradditivgehalt.

Um eine viskose und hochschmelzende Restglasphase in den Korngrenzen und Tripelpunkten der Si_3N_4 - Keramik zu erhalten, sollten hochschmelzende Sinteradditive verwendet werden. Seltenerdmetalloxide, wie Nd_2O_3 und Y_2O_3 , gehören in diesem Zusammenhang zu den erfolgversprechendsten Sinteradditiven. Zudem besitzen sie kristallisationsfördernde Eigenschaften [Lac91]. Aus diesem Grund sind diese Seltenerdmetalloxide für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen, additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen prädestiniert.

Die Phasenbeziehungen im System M-Si-(Al)-O-N (M=Y, Nd, La, Ce) sind am besten für das System mit Y bekannt. Für die Phasenbeziehungen in den Systemen mit Lanthaniden wird im allgemeinen angenommen, daß sie große Ähnlichkeit zu denen mit Y besitzen. Allerdings sind Phasen mit Granatstruktur, wie sie in Y_2O_3 -haltigen Werkstoffen auftreten können ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), für das Phasensystem mit Nd nicht stabil. Die Seltenerdmetalle (SE), d.h. die um Y und Sc erweiterten Lanthanide, besitzen alle eine ähnliche Elektronenkonfiguration. Die chemischen Eigenschaften der Seltenerdmetalle sind daher untereinander sehr ähnlich.

Shelby et al. [She90] zeigte in seinen Untersuchungen an SE-Aluminosilikatgläsern, daß das Verhalten von Y- und Lanthanide-haltigen Gläsern bei der Bildung von Schmelzphasen vergleichbar ist. Felsche [Fel73] zeigte, daß Y- und SE-Silikate isostrukturell sind und Wills et al. [Will76] wies dasselbe für Y- und SE-Oxinitride nach. Aus diesem Grunde kann für die Betrachtung der Phasenbeziehungen im System Nd-Si-(Al)-O-N auch das System Y-Si-(Al)-O-N mit herangezogen werden.

Tabelle 1: Eutektika im System M-(Al)-Si-O-(N) mit M=Nd, Y, Mg

Phasensystem	T _{Eutektik} [°C]	Phasensystem	T _{Eutektik} [°C]
Nd-Si-O	1600 * [Lav90]	Nd-Si-O-N	1450 * [Tho90]
Y-Si-O	1640 * [Len89]	Y-Si-O-N	1500 * [Len89]
Al-Si-O	1595 * [Len89]	Al-Si-O-N	1470 * [Len89]
Y-Al-Si-O	1350 * [Wöt87]	Y-Si-Al-O-N	1310 * [Mea91]
Mg-Si-O	1540 * [Len89]	Mg-Si-O-N	1390 * [Len89]
		Mg-Si-Al-O-N	1355 * [Loe80]
Nd ₂ O ₃ -Nd ₂ SiO ₅	1680 [Tor60]	Y ₂ O ₃ -Y ₂ SiO ₅	1800 [Oha95]
NdSiO ₅ -Nd ₄ Si ₃ O ₁₂	1830 [Tor60]	YSiO ₅ -Y ₄ Si ₃ O ₁₂	1900 [Oha95]
Nd ₂ Si ₂ O ₇ -SiO ₂	1600 [Tor60]	Y ₂ Si ₂ O ₇ -SiO ₂	1660 [Oha95]

* - minimale Eutektiktemperatur

Die Minimierung des Sinteradditivgehaltes (0...5 Masse%) ist eine weitere Möglichkeit, den Einfluß der Korngrenzenphase auf das Hochtemperaturverhalten zu verringern [Tan 92, Hoc91, Gey93, Gey96]. In additivarmen bzw. -freien Siliciumnitridwerkstoffen bildet sich nur ein dünner, amorpher, SiO₂ - reicher Korngrenzenfilm, der sich durch eine hohe Viskosität auszeichnet. Additivarme bzw. -freie Siliciumnitridwerkstoffe besitzen daher ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften. So z.B. liegt die Standzeit additivfreier Si₃N₄ - Werkstoffe unter einer Spannung von 200 MPa und einer Temperatur von 1400 °C bei über 1000 h. Die Kriechrate bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Spannung von 200...360 MPa wird mit 1·10⁻⁵ bis 3·10⁻⁵ 1/h angegeben [Tan92]. Neben einer hohen Kriechstabilität besitzen hochreine Siliciumnitridwerkstoffe auch einen hohen Oxidationswiderstand bis 1560 °C [Pez93]. Der entscheidende Nachteil additivarmer bzw. -freier Siliciumnitridwerkstoffe liegt aber in den sehr hohen Kosten für aufwendige Verdichtungsverfahren sowie in einer ungünstigen Gefügeausbildung. Die feine Kornstruktur sowie die hohe Korngrenzenfestigkeit haben eine geringe Reißfähigkeit zur Folge (keine effektive Reißverzweigung, überwiegend transkristalline Reißausbreitung). Für additivarme bzw. -freie Si₃N₄ - Werkstoffe werden K_{IC} - Werte in einem

Bereich zwischen 1,8...2,4 MPa·√m und Biegebruchfestigkeiten um 500 MPa angegeben [Gey96, Pez93].

Da für den Einsatz von Si₃N₄ - Werkstoffen für Applikationen im Hochtemperaturbereich sowohl die Raumtemperatur- als auch die Hochtemperatureigenschaften entscheidend sind, muß nach anderen Wegen gesucht werden, um langzeit-hochtemperaturbeständige, kriechfeste Si₃N₄ - Werkstoffe mit einem hohen Raumtemperatureigenschaftsniveau herzustellen. Eine vielversprechende Möglichkeit ist die Kristallisation der Korngrenzenphase unter Verwendung hochschmelzender Sinteradditive.

Kristallisation der Korngrenzenphase

Kristalline Sekundärphasen sind für die Stabilität der Si₃N₄ - Keramik im Hochtemperaturbereich von größter Bedeutung. Durch eine Sekundärphasenkristallisation wird der Glasphasengehalt in den Korngrenzen und Tripelpunkten der Si₃N₄ - Werkstoffe gesenkt.

Die Sekundärphasenkristallisation beginnt beim Erreichen der eutektischen Temperatur zwischen dem Si₃N₄ und der entsprechenden Sekundärphase. Der mögliche Temperaturbereich für eine Kristallisation liegt zwischen der eutektischen Temperatur und der Glasübergangstemperatur (T_g). Im Nd-Si-O-N - System liegt die niedrigste Eutektiktemperatur bei 1450 °C [Tho90]. Für das Nd-Al-Si-O-N - System kann die minimale Eutektiktemperatur mit 1300...1350 °C angenommen werden [Len89 (Y-System), Wöt87 (Y-System)]. Bei einer Erstarrung unter Ungleichgewichtsbedingungen reicht der Temperaturbereich für eine mögliche Kristallisation bis zur Übergangstemperatur des Glases (T_g). In diesem Temperaturbereich kommt es zum Erliegen der Kristallisation aus kinetischen Gründen. In Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt kann der Übergangstemperaturbereich von Nd-Si-Al-O-N - Gläsern zwischen 910...970 °C liegen [Len89].

Als kristalline Sekundärphasen in Si₃N₄ - Werkstoffen aus dem System R-(Al)-Si-O-N (R=Nd) werden in der Literatur [Idr64, Fel73, Gau80, Sla86, Tho90, Bra93, Hof93, Swa94, Mac96] vorrangig folgende Verbindungen genannt (Tabelle 2):

Tabelle 2: Kristalline Sekundärphasen

Strukturtyp	Bezeichnung	Formel	Gitterstruktur	Gitterparameter [Å] bzw. °	T _{Schmelz} [°C]
Melilith	Nd-N-Melilith	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$	tetragonal	a: 5,0312 c: 7,7179	1870
Wollastonit	Nd-N-Wollastonit	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	hexagonal	a: 4,153 c: 9,376	≈ 1700 (Z)
Apatit	Nd-O-Apatit bzw. Apatit (ss) (ss - solid solution)	$2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	hexagonal	a: 7,027 c: 9,563	1950
N-Apatit	Nd-N-Apatit bzw. Apatit (ss) (ss - solid solution)	$\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$	hexagonal	a: 7,0844 c: 9,5525	1960
N-YAM-Phase	-	$2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	monoklin	a: 7,839 b: 10,737 c: 11,022 β : 110,64	≈ 1800
Disilikat Niedrigtemperatur- form	Nd-A-Disilikat	$\text{A-Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	tetragonal	a: 6,741 c: 24,520	1750
Disilikat Hochtemperaturform	Nd-G-Disilikat	$\text{G-Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	orthorhombisch	a: 8,6313 b: 12,9439 c: 5,3939	1750
Orthosilikat	Nd-Orthosilikat	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	monoklin	a: 9,243 b: 7,270 c: 6,883 β : 108,43	1980
Siliciumoxinitrid	-	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	orthorhombisch	a: 8,8785 b: 5,4922 c: 4,8454	≈ 1900 (Z)

(Z) - Zersetzungstemperatur

In Abbildung 1 ist die Lage der unterschiedlichen kristallinen Sekundärphasen im Phasendiagramm $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-NdN}$ dargestellt.

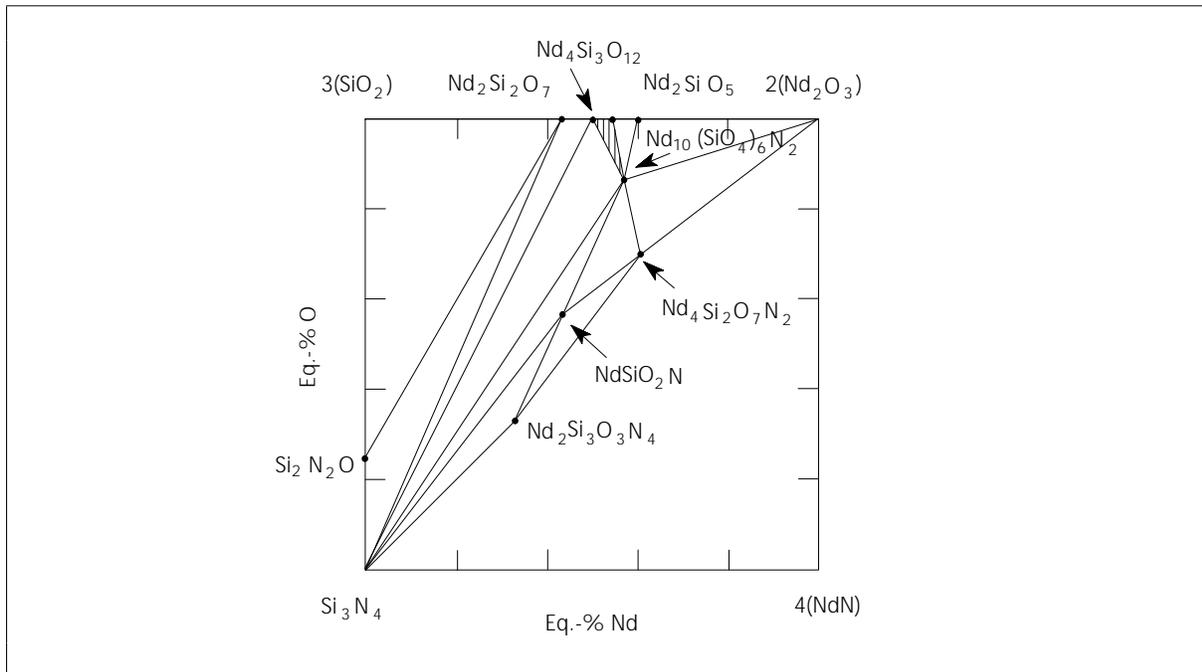
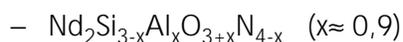


Bild 1: Phasendiagramm $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-NdN}$ bei 1700 °C [Sla86]

Der in der Natur als Mineral auftretende Apatit ist eine Calciumverbindung, die unter dem Namen Fluor- und Hydroxyapatit mit der Formel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ bzw. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ bekannt ist [Gau80]. Für die Phase mit Apatitstruktur im System Si-Nd-O-N gibt es unterschiedliche Aussagen bezüglich der Formel und der Gitterparameter. Diese Unterschiede ergeben sich aus der Natur des Apatits selbst, der eine Mischkristallreihe bildet. Diese reicht vom reinen Sauerstoffapatit ($\text{Nd}_5(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2$) bis zum Stickstoffapatit ($\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$). Im Randgebiet $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ existiert ein schmaler Stabilitätsbereich von $7:9 \div 2:3$ ($\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$) [Sla86]. Der große Stabilitätsbereich der Apatitverbindung (im weiteren als Apatit (ss) bezeichnet) erlaubt den Einbau von Verunreinigungsionen der Ausgangspulver (Ca, Al, Mg) in die Struktur [Pom88, Tho90, Tie93]. Die stabilisierende Wirkung von Verunreinigungskationen auf die Apatitverbindung ist für die Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften von Siliciumnitridwerkstoffen mit Apatit (ss) als Sekundärphase von großer Bedeutung.

Unter den kristallinen Sekundärphasen besitzt die Nd-N-Melilith-Phase ebenfalls die Fähigkeit Fremdionen (Al^{3+}) in seine Struktur einzubauen [Per93, Sla86]:



Von besonderem Interesse unter den möglichen kristallinen Sekundärphasen ist weiterhin die $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Verbindung (Nd-Disilikat), weil diese im Phasengleichgewicht zu SiO_2 steht, dem Oxidationsprodukt von Si_3N_4 . Für den Nd-Disilikat existieren zwei Modifikationen: die

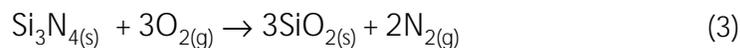
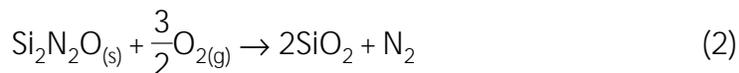
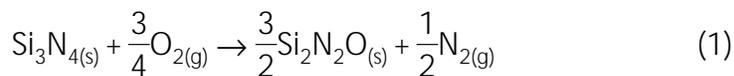
tetragonale A-Form bei niedrigeren Temperaturen und die pseudo-orthorhombische G-Form bei hohen Temperaturen. Der Übergang der A- in die G-Form erfolgt nach Tuersey et al. [Tue90] bei 1480 °C. Die Übergänge zwischen beiden Formen sind kinetisch gehemmt. Daher können über weite Temperaturbereiche beide Formen nebeneinander auftreten.

2.3. Oxidationsverhalten von dichtem Si₃N₄

Oxidationsprozesse im Hochtemperaturbereich sind eine der Hauptursachen für die Degradation von Siliciumnitridkeramik bei Langzeiteinsatz. Materialschädigungen, wie die Bildung von Rissen, Blasen oder Poren in der Oxidschicht, an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Si₃N₄ - Matrix oder im Probeninneren, führen zu einer Abnahme des belastungsfähigen Probenquerschnittes und zum Festigkeitsverlust der Probe nach der Oxidation.

Siliciumnitrid ist unter oxidierender Atmosphäre thermodynamisch instabil. Die Stabilität von Siliciumnitrid unter oxidierender Atmosphäre wird primär von der Bildung und Stabilität einer Oxidschicht sowie der Diffusionsrate des Sauerstoffs durch diese Oxidschicht bestimmt. Oxidationsprozesse, bei denen es zur Bildung einer schützenden Oxidschicht kommt, werden als passive Oxidation bezeichnet.

Die passive Oxidation von Siliciumnitrid verläuft unter Bildung von Siliciumdioxid [Ril89].

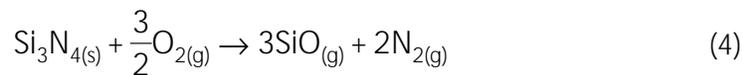


Die Gleichung (3) ergibt sich aus der Zusammenfassung der Gleichungen (1) und (2).

Die Bildung von Si₂N₂O als Zwischenschicht bei der Oxidation von additivfreiem als auch additivhaltigem Si₃N₄ ist in der Literatur umstritten. In Abhängigkeit von der Art und Menge der verwendeten Sinteradditive und der Prozeßparameter gibt es unterschiedliche Aussagen über die Bildung von Si₂N₂O bei der Oxidation von Si₃N₄ - Werkstoffen [Lav90, Des89, Gog92]. Lou et al. [Lou89] schlußfolgert aus seinen Untersuchungen zur Thermodynamik von Oxidationsprozessen von Siliciumnitridwerkstoffen, daß die Bildung von Si₂N₂O erst nach der Entstehung einer stabilen SiO_{2(l)} - Schicht auf der Si₃N₄ - Oberfläche beginnen kann. Dann erst sind die thermodynamischen Bedingungen (p_{SiO}, p_{O2}) für die Bildung von Si₂N₂O an der Grenzfläche SiO_{2(l)} / Si₃N_{4(s)} gegeben.

Das sich auf der Oberfläche des Siliciumnitrids bildende SiO_2 stellt eine Schutzschicht gegenüber dem eindringenden Sauerstoff dar und führt zu einer Senkung der O_2 - Diffusionsgeschwindigkeit in das Probeninnere. Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient durch reines SiO_2 bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ liegt bei $1,0 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$. Durch Zugabe von Additiven (Na_2O , CaO , Al_2O_3) steigt der Sauerstoffdiffusionskoeffizient auf Werte zwischen $7,8 \cdot 10^{-8} \dots 8,9 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ [Du89, Gog93].

Ist der Sauerstoffpartialdruck über der Si_3N_4 - Oberfläche zu gering, kommt es ausschließlich zur Bildung gasförmiger Oxidationsprodukte (SiO , N_2). Die Bildung einer Oxidschutzschicht wird verhindert. Durch den Wegfall der Diffusionsbarriere ist das Siliciumnitrid einer aktiven Oxidation ausgesetzt. Die Entstehung von ausschließlich gasförmigen Reaktionsprodukten führt zu einem Masseverlust [Ril89].



In Abbildung 2 ist der Übergang der passiven zur aktiven Oxidation von Si_3N_4 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck dargestellt [Gog92].

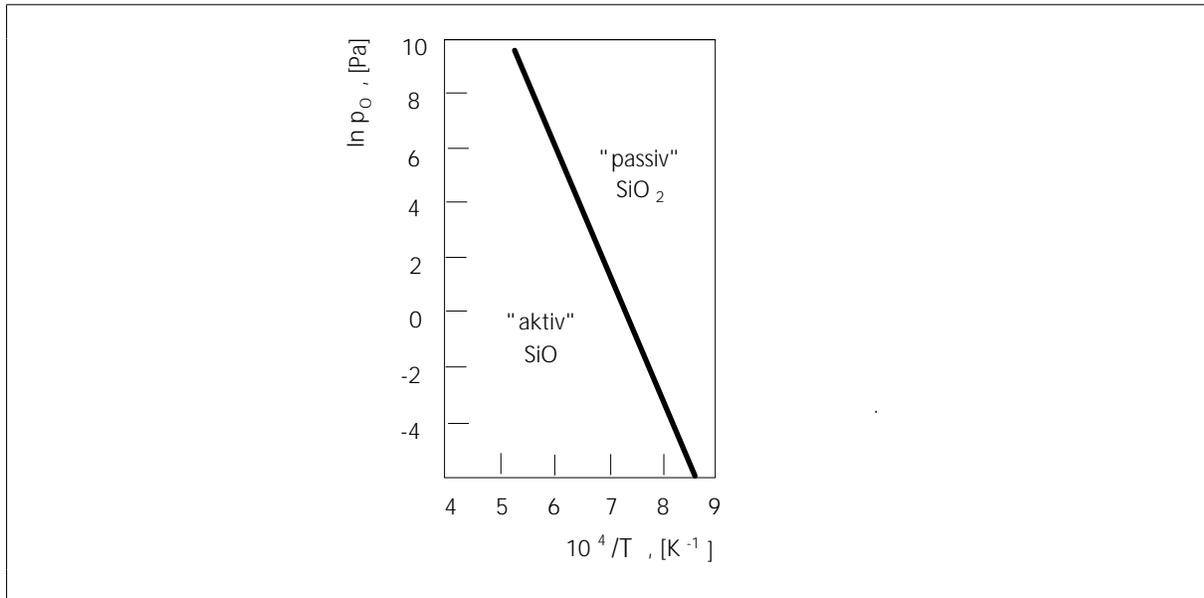


Bild 2: Übergang der passiven zur aktiven Oxidation von Si_3N_4

Additivhaltige Si₃N₄ - Werkstoffe

Die Oxidationsmechanismen von additivhaltigen dichten Siliciumnitridwerkstoffen sind wesentlich komplizierter als die von additivfreiem dichtem Si₃N₄. Die intergranulare Phase stellt sowohl in additivfreien als auch in additivhaltigen Si₃N₄ - Werkstoffen einen Diffusionspfad durch das Material dar. Die Oxidationskinetik hängt dabei von der Konstitution und chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphase sowie von der Oxidationstemperatur ab. Unterhalb der Glasübergangstemperatur laufen die Diffusionsprozesse von Sauerstoff-, Additiv- und Verunreinigungsionen über langsame Festkörpermechanismen ab, die für amorphe und kristalline Korngrenzenphasen ähnlich sind. Oberhalb der Glasübergangstemperatur sinkt die Viskosität der Glasphase und die Ionenbeweglichkeit in der Glasphase nimmt zu, während sich der Diffusionsmechanismus in den kristallinen Korngrenzenphasen nicht ändert. Durch die Kristallisation von Sekundärphasen in den Korngrenzen bzw. Korngrenzenzwickeln werden Additiv- und Verunreinigungsionen in ihrer Position fixiert, was zu einer Verbesserung der Oxidationsstabilität beitragen kann. Die Oxidation des Si₃N₄ selbst setzt erst oberhalb von 1000 °C ein.

Die für Oxidationsprozesse additivhaltiger Si₃N₄ - Werkstoffe relevanten Temperaturen liegen somit oberhalb der Glasübergangstemperatur (800...900 °C). Oberhalb dieser Temperatur kann mit viskosen Fließprozessen der amorphen Korngrenzenphase bzw. ihrer Oxidationsprodukte gerechnet werden. Das bedeutet, daß die Si₃N₄ - Körner auf der Probenoberfläche durch Korngrenzenschmelze bedeckt werden, was zu einer Verringerung der reaktiven Oberfläche des Si₃N₄ führt [Tau94]. Das durch die Oxidation des Si₃N₄ entstehende SiO₂ reagiert mit der Korngrenzenschmelzphase. Aufgrund des erhöhten Sauerstoffpotentials an der Oberfläche, setzt simultan dazu eine Diffusion der Additiv- und Verunreinigungsionen innerhalb der amorphen Korngrenzenphase an die Oberfläche ein [Cla83, Cra93, Fal93]. Eine Reaktion der Additiv- und Verunreinigungsionen mit dem an der Oberfläche befindlichen SiO₂ führt zur Bildung einer niedrigviskosen, oxidischen Glasphase [Des89]. Außerdem sind Reaktionen zwischen der Korngrenzenphase und den Si₃N₄ - Körnern entlang der gemeinsamen Grenzfläche möglich [Tau94].

Bei einer Temperatursenkung kann es zur Entglasung der amorphen, oxidischen Schicht auf der Probenoberfläche oder zu einer Modifikationsänderung der Entglasungsprodukte kommen. Diesbezüglich werden der Cristobalit (SiO₂) und der Disilikat (Me₂Si₂O₇) von mehreren Autoren genannt [Gog92, Des89, Ril89, Cra93, Gey93, Sor84].



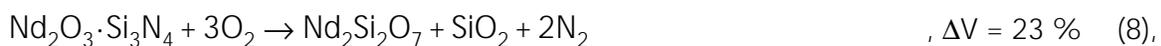
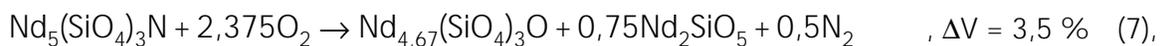
Der Cristobalit durchläuft beim Abkühlen von der Oxidationstemperatur auf Raumtemperatur eine Modifikationsänderung ($\beta \rightarrow \alpha$), die mit einer starken Volumenabnahme verbunden ist [Tau94]. Die sich dabei bildenden Mikrorisse in der Oxidationsschicht verringern die Schutzwirkung der Oxidschicht gegenüber dem eindringenden Sauerstoff.

Hinter der Grenzfläche Silikatschicht/ Si_3N_4 verarmt das Si_3N_4 infolge der Auswärtsdiffusion an Additiv- und Verunreinigungen [Cra93, Fal93]. Diese Verarmung hinter der Grenzschicht hat eine zunehmende Porosität in diesem Bereich zur Folge und senkt somit den belastungsfähigen Querschnitt der Si_3N_4 - Probe.

Einfluß der Art kristalliner Sekundärphasen

Bei der Beurteilung der Oxidationsstabilität von Siliciumnitrid mit kristallinen Sekundärphasen wird in der Literatur häufig auf den Einfluß der Art der kristallinen Phasen hingewiesen. So hat sich gezeigt, daß Si_3N_4 - Werkstoffe mit Sekundärphasen, die sich im Gleichgewicht mit dem Si_3N_4 und seinen Oxidationsprodukten befinden ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), einen höheren Oxidationswiderstand aufweisen, als Si_3N_4 - Werkstoffe mit stickstoffhaltigen, pseudoternären Sekundärphasenverbindungen, wie z.B. Nd-N-Apatit ($\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$), Nd-N-Wollastonit (NdSiO_2N) oder Nd-N-Melilith ($\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$) [Hof93, Des89, Cra93, Tie93].

Besonders im Temperaturbereich unter 1000 °C treten in den Si_3N_4 - Werkstoffen mit stickstoffhaltigen Sekundärphasen (Nd-N-Melilith) starke Oxidationserscheinungen auf [Hof93, Gog93]. Die Autoren erklären dieses Verhalten mit dem hohen Volumenunterschied zwischen oxidierender Sekundärphase und deren Oxidationsprodukten. Von Taut [Tau94] wird die Oxidation dieser Verbindungen wie folgt beschrieben:



Die Volumenänderung bei der Oxidation der quaternären Oxinitridphasen führt im Si_3N_4 zu internen Spannungen, Rißbildung und zur Zerstörung der Probe durch starke Oxidation. Für einen Si_3N_4 - Werkstoff mit ca. 15 Vol.% Y-N-Melilith als Sekundärphase (15 Masse% Y_2O_3) würde die allgemeine Volumenänderung ca. 5 % betragen (mit $\Delta V_{\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4}$ (8) = 33 %) [Pat88]. Bei einem E-Modul von 300 MPa müßte dieser Si_3N_4 - Werkstoff eine Festigkeit von 5 GPa besitzen, um eine Rißbildung zu vermeiden. Von Patel und Thompson [Pat88] wird für

Siliciumnitridwerkstoffe mit stickstoffhaltigen oxidationsanfälligen Sekundärphasen eine maximale Dehnungstoleranz von 0,8 % genannt (bei $E=300$ GPa und $\sigma_{4BB}=800$ MPa).

Das schlechte Oxidationsverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe mit stickstoffhaltigen pseudoternären Sekundärphasen bei Temperaturen unter 1000 °C hängt aber vor allem mit dem Fehlen einer dichten Schutzschicht zusammen. Der ungehindert eindringende Sauerstoff führt zu einer schnellen Oxidation der intergranularen Phase [Gog93, Lav90]. Bei höheren Oxidationstemperaturen wird die Oxidation der intergranularen Phase durch die Bildung einer schützenden Oxidschicht verhindert [Pat88, Tau94, Gog93].

Interne Spannungen und anschließende Rißbildung können aber auch aufgrund von Unterschieden in der thermischen Ausdehnung der Oxidschicht und des Matrixmaterials auftreten. Durch das Abplatzen bereits gebildeter Oxidschichten werden frische, unoxidierte Oberflächen freigelegt und eine intensive Oxidation kann einsetzen. Zusätzliche Oxidationsschädigungen können durch Blasen- und Porenbildung an der Grenzfläche Oxidationsschicht / Si_3N_4 , infolge von N_2 - Freisetzung, auftreten [Per93].

Oxidation von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem Stoffsystem R-Si-O-N (R=Nd, Y)

Die Verwendung von Sinteradditiven aus der Gruppe der Seltenerdmetalloxide, wie Nd_2O_3 oder Y_2O_3 , unterstützt bei einem hohen $\text{R}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - Verhältnis die Kristallisation der Sekundärphase. Der damit verbundene Rückgang des Glasphasenanteils in den Korngrenzen und Tripelpunkten des Si_3N_4 führt zu einer Einschränkung der Elementdiffusion. Die Restglasphase in Si_3N_4 - Werkstoffe mit hohem $\text{R}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - Verhältnis besitzt eine relativ hohe Viskosität und eine Eutektiktemperatur von 1450 bzw. 1500 °C (R= Nd_2O_3 bzw. Y_2O_3) [Len89, Tho90]. Da die Oxidationsstabilität eng mit der Viskosität der Glasphase und dem Beginn der Schmelzphasenbildung zusammenhängt, kann bis zu einer Temperatur von 1450 bzw. 1500 °C mit einer hohen Oxidationsstabilität gerechnet werden [Ern87]. Differential-thermische Untersuchungen an Nd-haltigen Si_3N_4 - Werkstoffen unterstützen diese Aussage, da das Peakmaximum der Masseänderung im Verlauf der Oxidation bei ca. 1450 °C liegt [Lav90].

Oxidation von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem Stoffsystem R-Si-Al-O-N (R=Nd, Y)

In Siliciumnitridwerkstoffen, die neben netzwerkmodifizierenden Additiven, wie Nd_2O_3 oder Y_2O_3 , auch Al_2O_3 als Sinterhilfsmittel enthalten, liegt die Zusammensetzung der Glasphase im System Nd/Y-Si-Al-O-N. Die hohe Eutektiktemperatur des Systems Nd- bzw. Y-Si-O-N (1450 bzw. 1500 °C) wird durch den Zusatz von Al_2O_3 auf ca. 1300 bzw. 1350 °C reduziert [Len89, Wöt87]. Durch die Senkung der Eutektiktemperatur wird die Oxidationsstabilität dieser Si_3N_4 -

Werkstoffe herabgesetzt, da oberhalb der Eutektiktemperatur mit einer Schmelzphasenbildung zu rechnen ist [Fal93, Gog93]. Die Oxidationsstabilität ist somit auf ca. 1300 °C begrenzt [Per93, Gog93]. Die oberhalb dieser Temperatur verstärkte Auswärtsdiffusion der Verunreinigungs- und Additivkationen führt zu einer Anreicherung der Kationen an der Oxidationsoberfläche und fördert die Bildung einer niedrigviskosen Glasschicht. Deren Schutzwirkung gegenüber dem eindringenden Sauerstoff ist gering, und die Oxidationsgeschwindigkeit steigt rapide an [Gog93]. Differential-thermische Untersuchungen an aluminiumhaltigen $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y})$ - Werkstoffen haben gezeigt, daß der Massezuwachs im Verlauf der Oxidation bei Temperaturen um 1300 °C am intensivsten ist [Nak93, Fal93].

Oxidationskinetik (Überblick)

Das Wachstum der Oxidschicht in Abhängigkeit von der Zeit kann mit Hilfe von Wachstumsgesetzen beschrieben werden, die den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus charakterisieren. In der Literatur werden drei unterschiedliche Wachstumsgesetze genannt:

- Das parabolische,
- das lineare und
- das logarithmische.

Das *parabolische Wachstum* der Oxidschicht ($d_{\text{ox}} \sim \sqrt{t}$) ist charakteristisch für thermisch aktivierte, diffusionskontrollierte Reaktionen [Hub94, Tie93, Sor84].

Folgende Diffusionsprozesse können als geschwindigkeitbestimmende Faktoren angesehen werden: Entweder die Diffusion des Sauerstoffes zur $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ - Grenzfläche, die Diffusion des N_2 zur $\text{SiO}_2 / \text{Luft}$ - Grenzschicht oder die Diffusion der Additiv- und Verunreinigungsionen vom Inneren der Probe an die Oberfläche [Sor84].

Ein *lineares Wachstum* der Oxidschicht ($d_{\text{ox}} \sim t$) tritt bei grenzflächenkontrollierten Reaktionen auf. Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse können beispielsweise die Absorption von Sauerstoff an der Oberfläche, eine an der Grenzfläche Oxid / Si_3N_4 ablaufende Phasenumwandlung oder Verdampfungsprozesse sein [Hub94, Sor84, Tie93].

Die Oxidation von Si_3N_4 - Werkstoffen ist durch eine Überlagerung von Oxidationsmechanismen gekennzeichnet. So ist der Oxidationsbeginn oft grenzflächenkontrolliert (lineares Wachstum). Nach der Bildung einer geschlossenen Oxidschicht wird das weitere Wachstum der Oxidschicht durch eine Kationen-, Sauerstoff- bzw. Stickstoffdiffusion bestimmt (parabolisches Wachstum).

Das *logarithmische Wachstumsgesetz* wird für die Beschreibung solcher Oxidationsprozesse eingesetzt, bei denen es zu einer Abnahme der Diffusionsquerschnittsfläche kommt [Pers93].

2.4. Kriechverhalten

Die bei konstanter Langzeitbeanspruchung (Temperatur, Spannung) auftretenden zeit- und temperaturabhängigen Verformungsprozesse von Werkstoffen werden als "Kriechen" bezeichnet. Dabei kommt es neben einer Materialverformung zu Veränderungen im Gefüge der Werkstoffe. Zu diesen Kriechschädigungen zählen die Entstehung von Kriechporosität und Mikrorissen. Für Si_3N_4 , mit seinen zum Teil amorphen Korngrenzenphasen, beginnen die Verformungsprozesse beim Erreichen bzw. Überschreiten der Glasübergangstemperatur und sind von elastisch - plastischer Natur.

Trägt man die Kriechdehnung ϵ bzw. Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ in Abhängigkeit von der Zeit t auf, so erhält man Kriechkurven, deren konkreter Verlauf von der Spannung und Temperatur abhängt, die aber grundsätzlich in drei verschiedene Bereiche unterteilt werden können. Diese drei Bereiche sind durch eine sinkende, eine konstante bzw. eine ansteigende Kriechgeschwindigkeit gekennzeichnet. Für kriechstabile Siliciumnitridwerkstoffe ist der dritte Bereich zeitlich sehr begrenzt, so daß für diese Werkstoffe nur die ersten zwei Bereiche relevant sind: der Primär- und der Sekundärkriechbereich. In Bild 3 ist eine für Siliciumnitrid typische Kriechkurve dargestellt [Menl94].

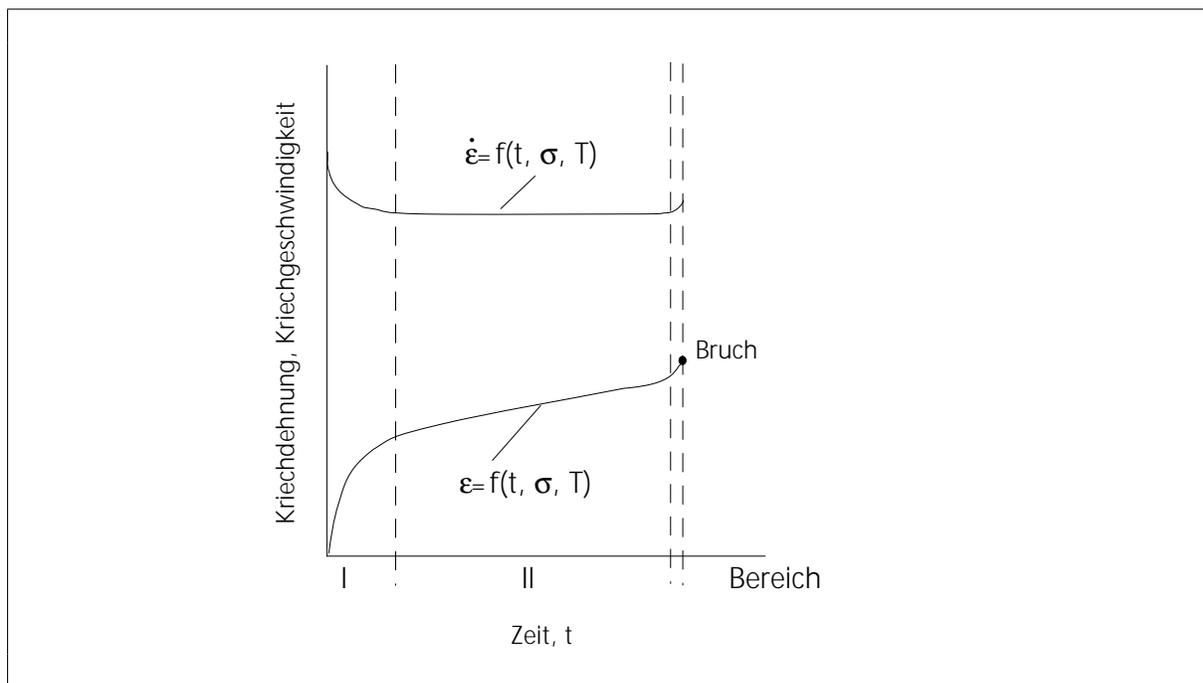


Bild 3: Kriechdehnung (ϵ) und Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}$) in Abhängigkeit von der Zeit (Zugspannung)

Das Absinken der Kriechgeschwindigkeit im Primärkriechbereich ist überwiegend durch Verfestigungsvorgänge bedingt.

Der stationäre Bereich ist durch eine nahezu konstante Kriechgeschwindigkeit gekennzeichnet. Die Kriechdehnung ist direkt proportional der Zeit. Dieses Verhalten hat für technische Anwendungen der Werkstoffe große Bedeutung, da sich durch die Zeitproportionalität der Kriechverformung das Verhalten der Werkstoffe vorhersagen läßt, d.h. wie lange ein Bauteil einer geforderten Temperatur-Spannungs-Belastung ausgesetzt werden darf, ohne daß eine unzulässig große Kriechverformung oder gar der Bruch eintritt.

Über das Kriechverhalten von Siliciumnitridwerkstoffen gibt es in der Literatur zahlreiche Untersuchungen [Wie93, Cra93, Lue93, Sor84, Men94, MenI94, Hoc91, Fer90, Wol94].

In Tabelle 3 sind Kriechmodelle angegeben, deren Relevanz für Siliciumnitridwerkstoffe untersucht wurden.

Tabelle 3: Kriechmechanismen

Mechanismus	Quellen
Diffusionskriechen - nach Nabarro-Herring - nach Coble	[Sor84] [Wie93], [Sor84]
Korngrenzgleiten - mit kontinuierlicher Glasphase an den Korngrenzen - ohne kontinuierliche Glasphase an den Korngrenzen	[Cra93], [Sor84], [Wie93] [Sor84]
Lösung, Diffusion, Wiederauscheidung - grenzflächenkontrolliert - diffusionskontrolliert	[Cra93], [MenI94] [Cra93], [MenI94], [Wie93], [Hoc91]
Kriechporenwachstum	[Men94], [Wie93], [Lue93], [MenI94], [Fer90]

Bei der Bewertung des Kriechverhaltens von Si_3N_4 - Werkstoffen muß die Art des Kriechtests beachtet werden, weil das Kriechverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen unter Zug- und

Druckspannung unterschiedlich verläuft. Auch die Testtemperatur übt einen Einfluß auf die Art der Kriechschädigung aus [Cra93]. Die Unterschiede im Kriechverhalten beruhen hauptsächlich auf der unterschiedlichen Art der Kriechschädigungen. So wurde in Proben, die unter Zugspannung getestet wurden, hauptsächlich Kriechporenbildung als Hauptschädigungsart gefunden [Wie93, Fer90]. Unter Kompressionskriechbedingungen konnte diese Art der Kriechschädigung bei gleichem Spannungsniveau nicht oder nur oberhalb der Eutektiktemperatur der Restglasphase beobachtet werden [Fer90, Cra93]. Diffusionskontrollierte Kriechmechanismen, wie die Lösung, Diffusion und Wiederausscheidung von Si_3N_4 , wurden im Fall der Kompressionskriechbedingungen nachgewiesen [Cra93, Hoc91, Fer90]. Bei Kriechversuchen, die unter Biegebrüchanordnung durchgeführt werden, ist daher sowohl der Einfluß von Zug- als auch Druckspannungen zu beachten sowie die Kombination der für Zug- und Kompressionskriechen typischen Kriechschädigungen.

Breite Anwendung bei der Analyse des Kriechverhaltens findet das Nortonsche Kriechgesetz (Gl. 1):

$$\dot{\epsilon}_s = B \cdot (\sigma/E)^n \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (\text{Gl. 1})$$

Hierbei ist σ die angelegte Spannung, E der E-Modul, n der Spannungs- oder Kriechexponent, R die molare Gaskonstante ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), E_a die Aktivierungsenergie und T die Temperatur. B ist ein Koeffizient, der von der Mikrostruktur des Werkstoffes (Korngröße, Porosität, Textur usw.) abhängt. Die Korngrößenabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit äußert sich in der Form $\dot{\epsilon}_s \sim 1/d^m$ und wird durch den Korngrößenexponenten $1 < m \leq 2$ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ MPa}$ Biegebelastung bestimmt [Sch93]. Es wurde nachgewiesen, daß für amorphe Korngrenzenphasen (System: Si_3N_4 mit 5 Masse% Y_2O_3 + 2 Masse% Al_2O_3) ein Korngrößenexponent von $m=1$ gilt. Bei teilkristalliner Korngrenzenphase wurde für den Korngrößenexponent ein Wert $m=1 \dots 2$ bestimmt.

Um die Lebensdauer eines Werkstoffes unter Temperatur - Spannungsbelastung voraussagen zu können, wird häufig die Monkman-Grant - Beziehung genutzt [z.B. Menll94] (Gl.2 und 3).

$$t_f = k \cdot (\dot{\epsilon}_s)^{b_1} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\ln(t_f) = b_0 + b_1 \cdot \ln(\dot{\epsilon}_s) + b_2/T \quad (\text{Gl. 3})$$

Diese Beziehung sagt aus, daß die Lebensdauer (t_f) eines Werkstoffes mit der Sekundärkriechrate verknüpft ist (Gl. 2, Gl. 3), wobei k, b_0 , b_1 und b_2 Konstanten sind. Die Konstante k ist für

keramische Werkstoffe eine Funktion der Temperatur. Für Si_3N_4 - Werkstoffe haben Ferber und Jenkins [Fer92], Luecke et al. [Lue93] und Menon et al. [MenII94] Monkman-Grant - Linien erhalten, die eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Dabei besitzen Werkstoffe, die bei höheren Temperaturen getestet wurden, bei gleicher Kriechrate (unterschiedliche Spannungen), eine längere Lebensdauer als Werkstoffe im Niedrigtemperaturbereich. Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich von 1200...1400 °C durchgeführt. Bild 4 zeigt das Prinzip der Monkman-Grant - Beziehung für die getesteten Si_3N_4 - Werkstoffe.

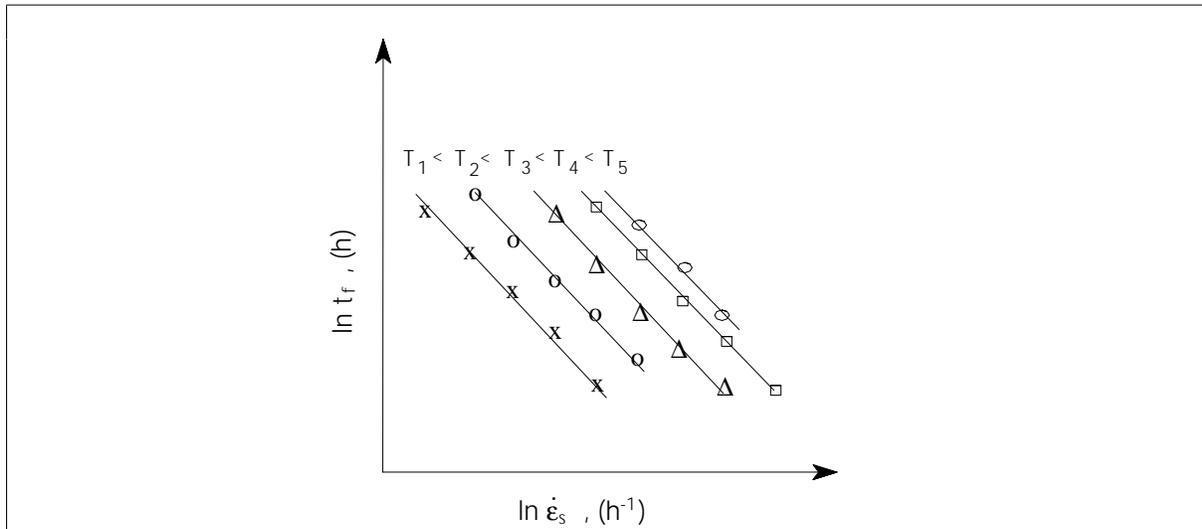


Bild 4: Monkman-Grant - Linien

Kriechverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem Si-O-N - System

In hochreinen Siliciumnitridwerkstoffen, die ohne Sinteradditive verdichtet wurden, bildet sich nur ein dünner amorpher SiO_2 - Korngrenzenfilm von ca. 1-2 nm [Tan92]. Aufgrund der hohen Festigkeit der Si-O - Bindung, zeichnet sich reines SiO_2 - Glas durch eine hohe Erweichungstemperatur (ca. 1200 °C) und hohe Viskosität aus. Der geringe Anteil an SiO_2 - Restglasphase und die hohe Viskosität des SiO_2 führen zu einem sehr stabilen Kriechverhalten, d.h. die Kriechrate additivfreier Si_3N_4 - Werkstoffe ist trotz hoher Spannungen sehr gering [Tan92, Pez93, Hoc91]. Tanaka et al. [Tan92] untersuchte das Kriechverhalten additivfreier Siliciumnitridwerkstoffe in Biegebruchanordnung. Die Kriechrate bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Spannung von 200...360 MPa wird mit $1 \cdot 10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-5}$ 1/h angegeben. Bei einer Spannung von 200 MPa und einer Temperatur von 1400 °C liegt die Standzeit solcher Werkstoffe über 1000 h [Tan92].

Kriechverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem System R-Si-O-N (R=Nd, Y)

Die Zugabe von netzwerkmodifizierenden Sinteradditiven, wie Nd_2O_3 oder Y_2O_3 , führt zur Senkung der Eutektiktemperatur der Schmelze sowie zur Bildung einer überwiegend kristallinen Sekundärphase. Die Zusammensetzung der vor allem in den Korngrenzen zurückbleibenden Restglasphase liegt dann im System Nd-Si-O-N bzw. Y-Si-O-N. Durch die Einlagerung von Nd^{3+} - bzw. Y^{3+} - Ionen in die SiO_2 - Glasstruktur kommt es zur Bildung von Trennstellensauerstoffionen in dem relativ festen SiO_2 - Netzwerk, was zu einer Abnahme der Restglasviskosität führt. Diese Viskositätsabnahme ist mit einer Senkung der Erweichungstemperatur um etwa 200 K verbunden [Len89, Ham85, Ham91]. Ein Rückgang der Kriechstabilität ist die Folge. Für einen Siliciumnitridwerkstoff mit z.B. 1 Masse% Y_2O_3 (HiP) wurde bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Spannung von 200 bzw. 300 MPa (Biegung) eine Kriechrate von $6 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1 \cdot 10^{-4}$ 1/h ermittelt [Pez93].

Der Anteil an amorpher Sekundärphase kann durch zusätzliche Kristallisationsbehandlungen reduziert werden. Die dabei auskristallisierenden Phasen sind $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und/oder $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ [Wie93]. Der SiO_2 - Gehalt in der zurückbleibenden Restglasphase wird dabei erhöht und die Viskosität der Glasphase nimmt zu. Eine Verbesserung der Kriechstabilität ist die Folge. Bei längeren Versuchszeiten können Kristallisationsprozesse auch im Verlauf der Kriechversuche auftreten und zu einer Änderung der Glasphasenzusammensetzung und der Viskosität führen [Wie93, Kle94].

Kriechverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem System R-Si-Al-O-N (R=Nd, Y)

Die hohe Eutektiktemperatur im System Nd-bzw. Y-Si-O-N (1450 bzw. 1500 °C) wird durch den Zusatz von Al_2O_3 auf ca. 1300...1350 °C reduziert [Len89, Wöt87]. Der Einbau größerer Mengen von Al^{3+} in die R-Si-O-N - Glasstruktur führt zu einer deutlichen Verlängerung der Keimbildungszeit und zu einer 2 - 5-fach gesenkten Kristallisationsgeschwindigkeit [Lac91]. Da das Kriechverhalten von Siliciumnitridwerkstoffen eng mit den viskos-elastischen Eigenschaften der amorphen Sekundärphase zusammenhängt, führt der Anstieg des Restglasphasenanteils zu einem Abfall der Kriechstabilität. Die Kriechrate für einen Si_3N_4 - Werkstoff mit einem Additivgehalt von 4,2 Masse% Y_2O_3 und 2 Masse% Al_2O_3 betrug bei 1350 °C und einer Spannung von 100 MPa ca. $7 \cdot 10^{-4}$ 1/h (Biegung) [Küh93].

In Abbildung 5 ist ein Vergleich von Kriechraten aufgeführt, die in Biegebruchanordnung bestimmt wurden [Wie93, Küh93, Pez93, Tan92].

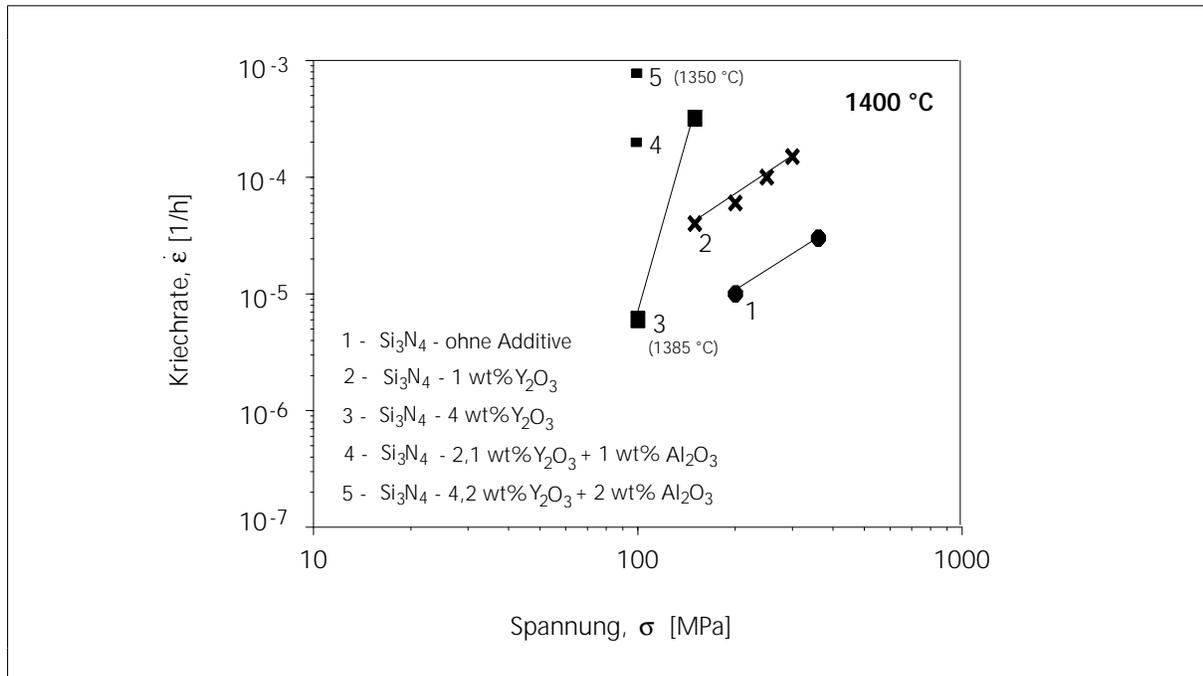


Bild 5: Vergleich von Kriechraten (Biegebruchanordnung) unterschiedlicher Si₃N₄ - Werkstoffe bei einer Testtemperatur von ca. 1400 °C (1 - [Tan92], 2 - [Pez93], 3 - [Wie93], 4, 5 - [Küh93])

2.5. Unterkritische Rißausbreitung

Neben der unterkritischen Kriechschädigung (Poren und Mikrorisse) und der Kriechverformung, die mit einer plastischen Deformation verbunden ist, stellt das langsame Rißwachstum (SCG - slow crack growth) letztlich den kritischen Schädigungsmechanismus für Siliciumnitrid unter Langzeit-Hochtemperaturbeanspruchung dar [Lin93, Fet91, Wed91, Bra93]. Unter einem SCG - Mechanismus versteht man die langsame Ausbreitung eines bereits existierenden Defektes (inhärent oder durch Kriechporen bzw. Mikrorißbildung entstanden) bis zu einer kritischen Größe [Gon91]. Nach dem Erreichen der kritischen Größe kommt es zum Bruch. Die Rißausbreitungsgeschwindigkeit liegt bei $< 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [Sal82, Fet91, Gon91, Bec93].

In den meisten Fällen können aber Schädigungsmechanismen wie Kriechen und unterkritisches Rißwachstum nicht unabhängig von einander betrachtet werden. Dazu kommt, daß in oxidierender Atmosphäre diese Schädigungsmechanismen zusätzlich durch Oxidationserscheinungen beeinflusst werden [Shi93, Wer93, Kle94]. Je nach Spannungs- und

Zeitbereich sind diese Arten der Hochtemperaturschädigung unterschiedlich dominant (Abbildung 6).

Das Zusammenwirken der Hochtemperaturschädigungen bestimmt das Verhalten und die Lebensdauer der Si_3N_4 - Werkstoffe unter mechanischer Langzeit-Hochtemperatur - beanspruchung.

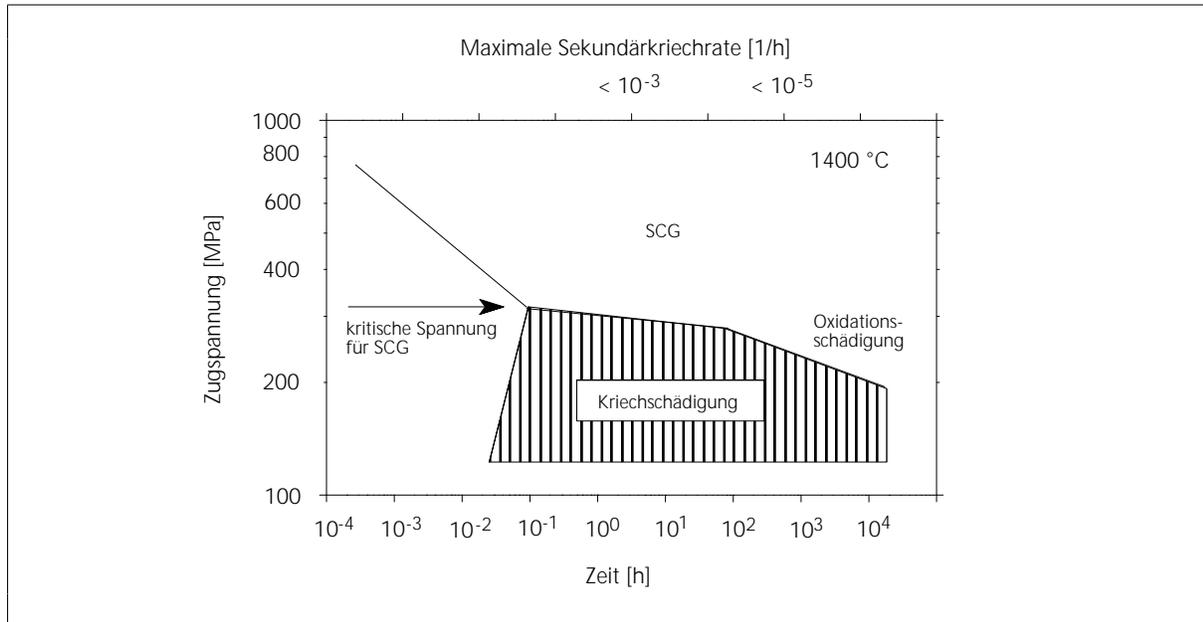


Bild 6: Versagensmechanismen von Si_3N_4 - Werkstoffen unter mechanischer Langzeit-Hochtemperaturbeanspruchung (SCG: slow crack growth) [Kle95]

Die Spannung, bei der ein Versagen durch SCG eintritt, ist eine Funktion des SCG-Exponenten n_s und der Ausgangsdefektgröße (Bild 7) [Tan92, Kle94, Pez93].

Neben der Ausgangsdefektgröße hat die Art und Menge der verwendeten Sinteradditive einen großen Einfluß auf das unterkritische Rißwachstumsverhalten in Si_3N_4 - Werkstoffen, wie das Beispiel in Bild 7 zeigt. Der in additivfreien hochreinen Siliciumnitridwerkstoffen gebildete amorphe SiO_2 - Korngrenzenfilm zeichnet sich durch eine hohe Erweichungstemperatur (ca. 1200 °C) und hohe Viskosität aus. Aufgrund dieser Eigenschaften der amorphen Sekundärphase besitzen Siliciumnitridwerkstoffe, die ohne Sinteradditive verdichtet wurden, neben einem hohen Kriechwiderstand (Kriechrate < 10⁻⁵ 1/h bei 1400 °C und 250 MPa (Biegung)) und einem hohen Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung (Standzeit über 1000 h bei 1400 °C und 200 MPa) auch eine hohe Oxidationsstabilität bis 1560 °C [Tan92, Tana92, Kle94, Pez93].

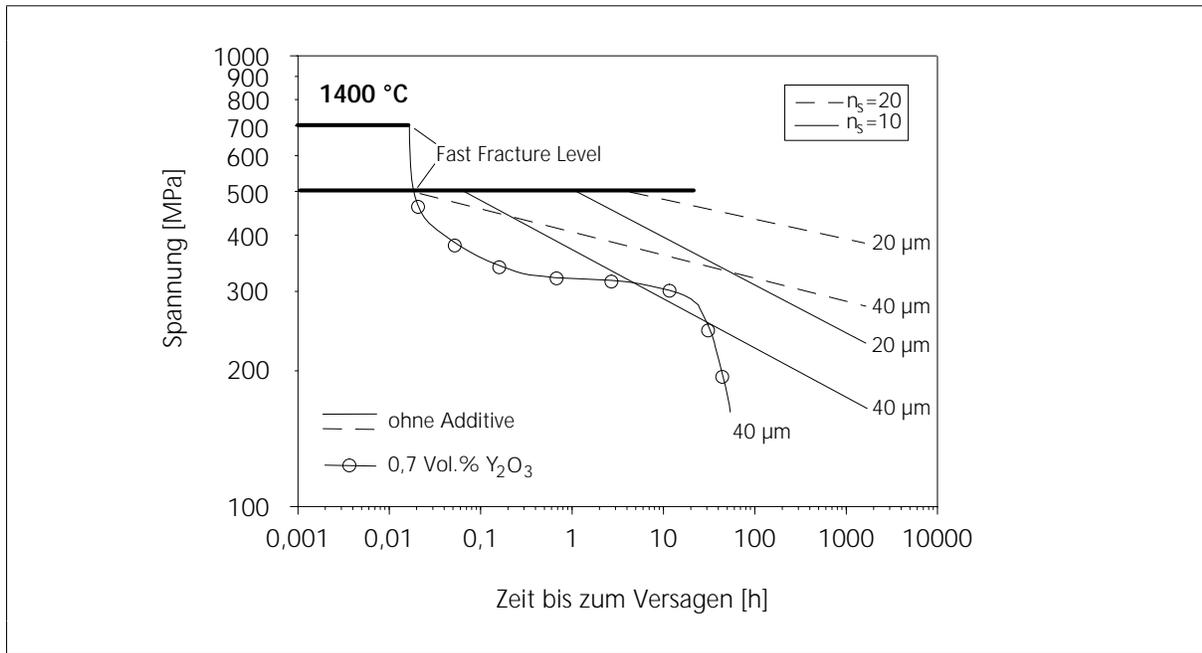


Bild 7: SCG-Spannung in Abhängigkeit von der Ausgangsdefektgröße, dem SCG-Exponenten n_s und der Art der Sinteradditive [Tan92, Pez93]

Die Defekte wurden über Vickershärteeindrücke in die Probenoberfläche eingebracht.

Der SCG-Exponent n beschreibt den Einfluß auf die unterkritische Rißausbreitung und damit auf die Zeit bis zum Versagen. Je höher der n_s -Exponent, desto höher ist der Widerstand gegenüber SCG.

Durch die Zugabe selbst geringer Mengen von netzwerkmodifizierenden Sinteradditiven, wie Nd_2O_3 oder Y_2O_3 (in Bild 7: 0,7 Vol.% Y_2O_3), kommt es zu einer Senkung der Viskosität der Restglasphase und der Bindungsfestigkeit an der Grenzfläche Si_3N_4 -Korn und Korngrenzphase. Das hat einen prinzipiell geringeren Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung zur Folge. Zusätzlich wird die unterkritische Rißausbreitung aufgrund der niedrigeren Viskosität der Glasphase durch Kriechprozesse beeinflusst. In Bild 7 wird dies am Beispiel eines Si_3N_4 - Werkstoffes mit einer geringen Menge an Y_2O_3 als Sinteradditiv verdeutlicht.

Bei einer Dominanz der Krieeffekte hängt das Versagen von Si_3N_4 - Werkstoffen bei einer Hochtemperaturlangzeitbelastung mit der Bildung und Koaleszenz von Poren und anschließender Bildung von Mikrorissen durch Elementdiffusion oder viskoses Fließen zusammen [Lin93]. Die mathematische Beschreibung der Rißwachstumsgesetze bei einer Überlagerung von unterkritischem Rißwachstum und Kriechprozessen basiert auf dem C^* - Integral [Lan76], welches die Spannungsverhältnisse vor der Rißspitze im stationären Zustand beschreibt.

Neben der Art und Menge der Korngrenzenphase haben die Temperatur und Spannungsrate einen Einfluß darauf, ob das Ermüdungsversagen von Siliciumnitridwerkstoffen von langsamen Rißwachstum oder Kriechdeformationen bestimmt wird. In mehreren Versuchen an Y_2O_3 - haltigen Si_3N_4 - Werkstoffen (ca. 6 Masse%) im unteren Temperaturbereich stellte ($T < 1150$ °C) unterkritisches Rißwachstum die Versagensursache der Si_3N_4 - Werkstoffe dar, unabhängig von den angelegten Spannungsraten ($10^2 \dots 10^{-4}$ MPa·s⁻¹) [Lin93, Shi93]. Im Temperaturbereich zwischen 1150 und 1260 °C kam es zu einer Änderung des Versagensmechanismus. Der zuvor domonierende spannungskontrollierte SCG - Versagensmechanismus geht bei Temperaturen oberhalb 1260 bis 1370 °C und einer geringen Spannungsrate von $\leq 10^{-2}$ MPa·s⁻¹ in einen durch Kriechdeformation kontrollierten Mechanismus über [Lin93, Tan92, Menll94, Wer93]. Aufgrund von kriechinduzierter Relaxation an der Rißspitze (Rißabstumpfung) kann ein spannungskontrollierter Versagensmechanismus in diesem Fall ausgeschlossen werden. Bei Spannungsraten von $> 10^{-2}$ MPa·s⁻¹ bleibt der K_I - kontrollierte SCG - Versagensmechanismus bestimmend.

Trotz einer erhöhten Kriechrate Nd_2O_3 - bzw. Y_2O_3 - haltiger Si_3N_4 - Werkstoffe im Vergleich zu hochreinen additivfreien Si_3N_4 - Werkstoffen besitzen die additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffe neben fertigungstechnischen auch anwendungstechnische Vorteile, wenn die etwas höhere Kriechrate im Hochtemperaturbereich toleriert werden kann. Diese Werkstoffe zeigen eine geringere Rißsensibilität bei hohen Temperaturen [Pez93]. Die Ursache dafür liegt in der relaxierenden Wirkung der Nd/Y-Si-O-N - Restglasphase auf das Spannungsfeld an der Rißspitze (Rißabstumpfung). Aber auch Oxidationseffekte an der Rißspitze können bei der Rißabstumpfung eine entscheidende Rolle spielen [Kle94, Shi93].

Diese Beispiele zeigen deutlich den Einfluß der verschiedenen Parameter: Ausgangsdefektgröße, Spannung, Temperatur, umgebende Atmosphäre sowie Art und Menge der Korngrenzenphase auf das Ermüdungsverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen bei hohen Temperaturen.

Zusammenfassung:

Für Si_3N_4 - Werkstoffe, deren Einsatzgebiet im Langzeit-Hochtemperaturbereich liegen soll, sind folgende Entwicklungstendenzen in der Literatur erkennbar:

Additivfreie bzw. -arme Si_3N_4 - Werkstoffe entsprechen den Langzeit - Hochtemperaturanforderungen, wie niedrige Kriechrate und geringe Oxidationsneigung, am besten. Nachteile additivfreier Si_3N_4 - Werkstoffe sind neben hohen Herstellungskosten (Kapsel-HIP) das geringe Raumtemperatureigenschaftsniveau und die höhere Rißsensibilität im Hochtemperaturbereich. Durch die bevorzugte Zugabe hochschmelzender Sinteradditive können diese Nachteile ausgeglichen werden.

Die Entwicklung und systematische Untersuchung von additivhaltigen Si_3N_4 -Werkstoffen, deren Langzeit-Hochtemperaturverhalten von Eigenschaften, wie geringe Oxidationsneigung, stabiles Kriechverhalten (geringe Kriechrate) und hohem Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung gekennzeichnet ist, und die außerdem über ein hohes Raumtemperatureigenschaftspotential (K_{IC} , σ) verfügen, ist somit Zielsetzung der Arbeit.

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Probenplan und Versuchsablauf

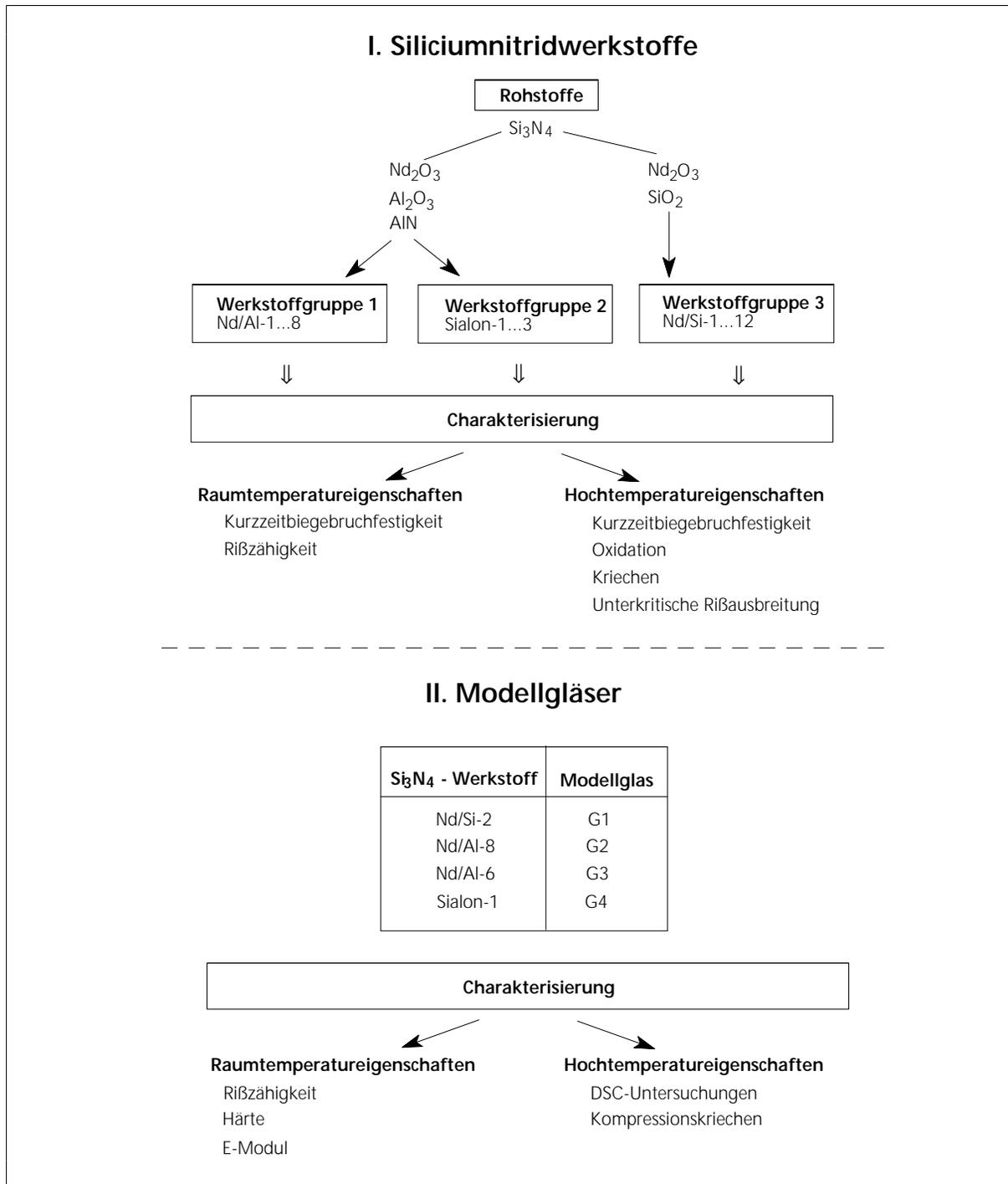


Bild 8: Probenplan und Versuchsablauf

3.2. Probenherstellung

3.2.1. Si₃N₄ - Werkstoffe

Zur Herstellung der Materialien wurden folgende kommerzielle Ausgangsstoffe verwendet:

Si ₃ N ₄	UBE, SN-E10, Japan,
Nd ₂ O ₃	Rhone-Poulenc, Frankreich,
Al ₂ O ₃	Sumitomo Chemical Co.Ltd., AKP50, Japan,
AlN	H.C. Starck, GARDE B, Deutschland,
SiO ₂	Degussa, Aerosil 200, Deutschland.

Tabelle 4: Charakteristika der verwendeten Ausgangsstoffe (Angaben der Hersteller)

Pulver	Zusammensetzung							d ₅₀ [µm]	Z [m ² /g]
	N [%]	O [%]	C [%]	Cl [ppm]	Fe [ppm]	Ca [ppm]	Al [ppm]		
Si ₃ N ₄	>38,0	<2,0	<0,2	<100	<100	<50	<50	~0,2	10-12
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	6	-	-	0,2	10-12
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	10	-	-	0,2	13,6
AlN	34	1,6	0,07	-	50	-	-	1,3	3,2
SiO ₂	-	-	-	<250	<30	-	<500	0,012	200

Um die Zusammensetzung und den Kristallisationszustand der Sekundärphase quantitativ bestimmen zu können, wurde ein relativ hoher Additivgehalt (Nd₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, AlN) zwischen 8 und 17 Volumen% gewählt. Diese Werkstoffe sind aufgrund des hohen Additivgehaltes auch über das Gasdrucksinterverfahren herstellbar. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde jedoch das Heißpreßverfahren gewählt, um ein möglichst defektfreies Feinkorn-Si₃N₄ - Gefüge mit hohem Festigkeitspotential und einer ungefähr einheitlichen, kritischen Defektgröße herzustellen.

Pulveraufbereitung

Die Aufbereitung der Pulver erfolgte 6 Stunden (h) in einer Planetenkugelmühle in Achatmahlbehältern mit Achatmahlkugeln. Das Mahlmedium war Isopropanol. Die Pulvermischungen wurden in einem Laborrotationsverdampfer im Wasserbad unter Vakuum getrocknet und anschließend siebgranuliert. Um die organischen Bestandteile (Dispergiermittel,

Isopropanol) vollständig aus den Pulvern zu entfernen, wurden die Versätze bei 450 °C ausgeheizt.

Verdichtungsprozeß

Das Verdichten erfolgte über Heißpressen (HPW 200/250-2200-180, KCE - Rödenthal) in einer bornitridbeschichteten Graphitmatrize (N₂-Atmosphäre) bei einem Preßdruck von 30 MPa. Die Heißpreßtemperatur betrug 1800 °C, die Haltezeit 60 min. Nach Ablauf der Haltezeit wurde mit einer Rate von ca. 20 K/min abgekühlt (Bild 9).

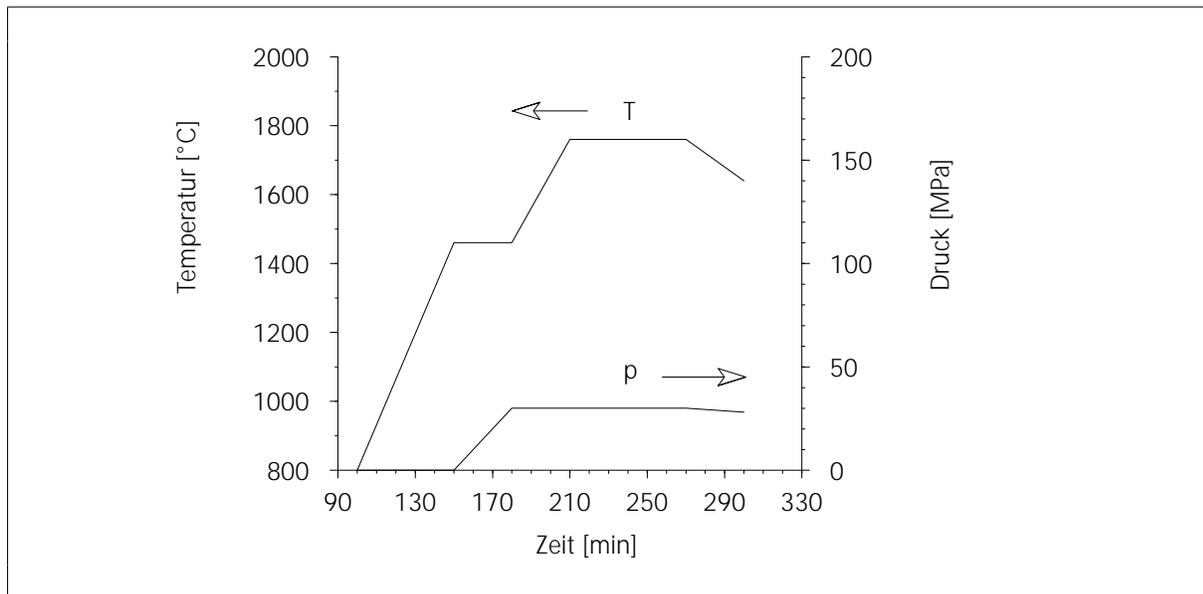


Bild 9: HP -Sinterregime

Mit Diamanttrennscheiben wurden aus den Heißpreßplatten Biegebruchstäbe herausgearbeitet. Die Abmessungen betragen ca. 50x4x3 mm. Die Kanten der Zugseite wurden mit einer Fase versehen.

3.2.2. Modellgläser

Um Korrelationen zwischen der Konstitution der Korngrenzenphase und den Hochtemperatureigenschaften der Si₃N₄ - Werkstoffe aufstellen zu können, wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie die Korngrenzenphase ausgewählter Si₃N₄ - Werkstoffe untersucht. Darauf aufbauend wurden Modellglasproben hergestellt. Die Charakterisierung dieser Modellglasproben soll Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Korngrenzenphase und den Hochtemperatureigenschaften von Si₃N₄ - Werkstoffen zeigen.

Bestimmung der Glasphasenzusammensetzung in den Tripelpunkten

Die Zusammensetzung der amorphen Sekundärphase in der Si_3N_4 -Keramik wurde am analytischen TEM (CM20, Philips) mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) bestimmt. Die quantitativen Angaben erfolgten für die Elemente Nd, Si, Al, O und N in Masse- und Atom%. Die Genauigkeit (Präzision) der Messungen, die sich auf die Reproduzierbarkeit bezieht liegt bei ca. 1 %. Die absolute Richtigkeit (accuracy) der Analysemethode, die den sogenannten Nachbareffekt von angrenzenden Phasengebieten, die Spektrometerempfindlichkeit, Absorbitionseffekte (Dichte und Dicke der Proben) und softwarebedingte Abweichungen beinhaltet, ergibt für leichte Elemente, wie O und N, einen erhöhten Fehlerwert von 10 bis 30 %. Für die Elemente Nd, Si und Al liegt die absolute Richtigkeit bei 5 bis 10 %.

Berechnung der Modellgläser

Für die Berechnung der Zusammensetzung der Modellgläser wurden nur die Nd-, Al- und Si - Masse%-Werte verwendet. Es wurde davon ausgegangen, daß das Nd in Form von Nd_2O_3 , das Al in Form von Al_2O_3 und Si in Form von SiO_2 oder teilweise Si_3N_4 in die Ausgangszusammensetzung der Modellgläser eingeht. Der Stickstoffgehalt (0, 10, 15 und 20 äq.%) wurde durch Zugabe von Si_3N_4 variiert. Für diese Variationen im Stickstoffgehalt blieb der Gehalt der Elemente Nd, Al und Si (äq.%) konstant.

Herstellung der Modellgläser

Pulveraufbereitung

Die Ausgangspulver (Nd_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und teilweise Si_3N_4) wurden in Achatmahlbehältern mit Achatkugeln in der Planetenkugelmühle innerhalb von 4 Stunden (h) homogenisiert. Isopropanol diente als Mahlmedium. Danach erfolgte unter Vakuum das Trocknen der Pulvergemische in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 50 °C. Nach einer Siebgranulierung wurden die Pulvergemische ausgeheizt, um alle organischen Rückstände zu entfernen. Die so gewonnenen Pulvergemische wurden anschließend zu Tabletten (\varnothing 12 mm, Höhe ca. 8 mm) gepreßt.

Thermische Behandlung

Die Tabletten wurden in einem Hochtemperaturofen Modell G-2200-91 der Firma Thermal Technology GmbH (W-Heizelement) bei 1600 - 1700 °C unter stationärer N_2 -Atmosphäre im BN - Pulverbett in BN - Tiegeln aufgeschmolzen und nach 1 Stunde Haltezeit durch Abschaltung

des Ofens und Herunterfahren des Probenriegels in den unteren Ofenraum abgeschreckt. Der Temperaturverlauf der thermischen Behandlung ist in Bild 10 dargestellt.

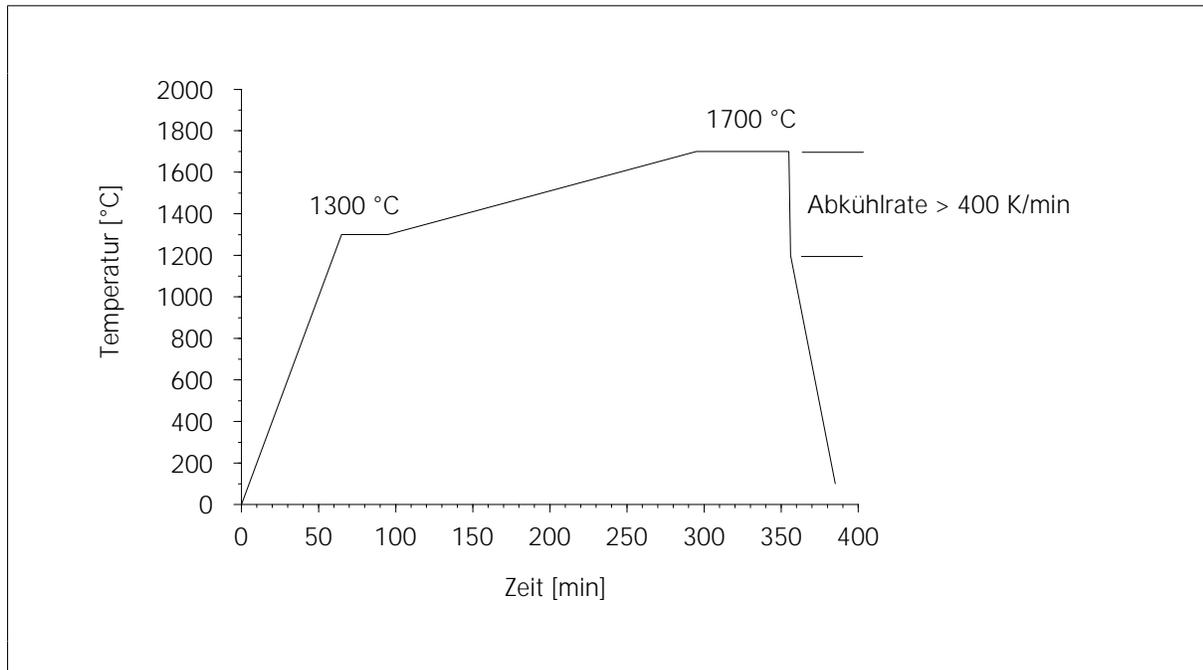


Bild 10: Thermische Behandlung der Modellgläser

Probenbearbeitung

Die aufgeschmolzenen Modellglasproben wurden anschließend mit einer Diamantscheibe in kleine Rechtecke der Größe 5×5×4 mm geschnitten und planparallel geschliffen.

3.3. Charakterisierung der heißgepreßten Si_3N_4 - Werkstoffe und der Modellgläser

Dichtebestimmung

Über die Auftriebsmethode wurde für die Si_3N_4 - Werkstoffe und die Modellgläser die Dichte bestimmt. Mit Hilfe der Dichte kann die offene Porosität berechnet werden.

Phasenanalyse

Für die Phasenanalyse und die Bestimmung der strukturellen Nahordnung wurden rechnergesteuerte Diffraktometer (URD 65, XRD 7, FPM-Seifert) mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung benutzt.

Um eine Verfälschung der Intensitäten, wegen der durch das Heißpressen in den Si_3N_4 - Werkstoffen auftretenden Anisotropie der β - Si_3N_4 -Körner, zu vermeiden und ein realistisches Verhältnis der Phasen bestimmen zu können, wurden die Si_3N_4 - Proben vorher pulverisiert.

Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von $2\Theta = 15$ bis 50° mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ und einer Zählzeit von 10 s pro Meßpunkt.

An ausgesuchten Si_3N_4 - Werkstoffen wurde eine quantitative Phasenbestimmung mit Hilfe der Rietveldmethode durchgeführt (FPM-Seifert 96). Bei der Rietveldmethode wird versucht, die berechneten Werte der Intensitäten an gemessene Intensitätswerte nach der Methode kleinster Fehlerquadrate anzupassen. Dabei können mehrere Phasen simultan verfeinert werden. Die berechneten Intensitäten für jeden Meßpunkt ergeben sich aus dem Strukturmodell (Atomposition, Gitterkonstanten, Besetzungszahlen) der jeweils enthaltenen Phasen durch Summieren von Einflußfaktoren innerhalb eines bestimmten Bereiches benachbarter Reflexe und dem Untergrund [Kri94]. Die Rietveldmethode zählt derzeit zu einer der besten Methoden zur Durchführung quantitativer Analysen, wenn keine Standards verfügbar sind, aber die Strukturen der im Material enthaltenen Phasen bekannt sind.

Gefügeanalyse

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Charakterisierung des Gefüges der Si_3N_4 - Werkstoffe und der Modellglasproben erfolgte an polierten keramographischen Anschliffen, die im CF_4 -Plasma und/oder chemisch mit 400°C - heißer Natronlauge (NaOH) bzw. 2%iger HF geätzt wurden. Vor den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan 260, Cambridge Instruments) wurden die Si_3N_4 - Proben mit einer dünnen Gold-Sputterschicht präpariert.

Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) wurden an den Bruchflächen der Si_3N_4 - Biegebruchstäbe die bruchauslösenden Defekte bestimmt sowie Elementanalysen an den Modellgläsern durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die geschnittenen Si_3N_4 - Proben wurden für die Untersuchungen am analytischen Transmissionselektronenmikroskop (CM20, Philips) bis zu einer Dicke von ca. $160\ \mu\text{m}$ von zwei Seiten planparallel geschliffen und anschließend in der Kugelschliffapparatur von einer Seite weiter bis zu einer Restdicke von $60 - 70\ \mu\text{m}$ abgetragen. Anschließend erfolgte eine

Abdünnung bis zum Durchbruch im Argon- oder Krypton-Ionenstrahl. Vor den TEM-Untersuchungen war es notwendig, die Proben beidseitig mit einer Kohlenstoff-Sputterschicht zu versehen.

An den so vorbereiteten Si_3N_4 - Proben konnte die Verteilung von Sekundärphasenkristalliten und der amorphen Sekundärphasen bestimmt werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Sekundärphasen wurde mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) ermittelt.

Elementanalyse der Modellgläser

Um einen Vergleich mit den berechneten Modellglasproben zu haben, wurde der N-, der O-Gehalt [Masse%] der Glasproben über die Trägerheigasextraktion und der Nd- bzw. der Al-Gehalt [Masse%] über Titrimetrie bzw. ICP-Spektrometrie (ICP - induktiv gekoppeltes Plasma) bestimmt.

Für die Elementanalyse wurden die Proben pulverisiert.

3.3.1. Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur

Festigkeit

Die Raumtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe wurde an einer elektromechanischen Prüfmaschine (Instron 8562) über 4-Punkt-Biegung mit einem Auflagenabstand von 20/40 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit des Oberstempels von 0,5 mm/min bestimmt. Die durchschnittliche Probenzahl war 10. Die Analyse der bruchauslösenden Defekte in den Si_3N_4 - Proben erfolgte am REM.

K_{Ic} - Wert

Die Bestimmung des K_{Ic} - Wertes der Si_3N_4 - Werkstoffe bzw. der Modellglasproben erfolgte mit Hilfe der SENB-4-Methode (SENB - Single Edge Notched Beam), Kerbtiefe ca. 1,1 mm, Kerbbreite < 0,19 mm (Probenanzahl: 5) bzw. der ICL - Methode (ICL - Indention / Crack Length).

Elastizitätsmodul (E-Modul) der Modellgläser

Die Ermittlung des E-Moduls wurde mittels Ultraschallwellen - Verfahren durchgeführt. Aus der Schallwellenlaufzeit durch die Probe mit einer Dichte ρ_a und der Dicke b wurde das E-Modul berechnet.

Härte der Modellgläser

Die Härtebestimmung erfolgte an einem Makrohärteprüfgerät AVK50 der Firma Mitutoyo. Zur Bestimmung der Härte wurden auf die Oberfläche polierter keramographischer Anschliffe Vickershärteeindrücke eingebracht, die Diagonale des Härteeindruckes ausgemessen und unter Berücksichtigung der aufgelegten Last die Härte der Modellgläser (HV1) berechnet.

3.3.2. Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe

Kurzzeitfestigkeit

Die Hochtemperaturfestigkeit bei 1400 °C wurde unter Vakuum in 4-Punkt-Biegeanordnung mit einem Auflagenabstand von 20/40 mm bestimmt. Durchschnittliche Probenanzahl war 6.

Kriechverhalten

Die Untersuchung des Kriechverhaltens erfolgte in 4-Punkt-Biegebruchgeometrie mit einem Auflagenabstand von 20/40 mm [Fet89]. Die Tests wurden an Luft bei einer Temperatur von 1400 °C, in 3 Abschnitten mit unterschiedlichen Belastungsspannungen von 100, 150 und 200 MPa durchgeführt. Die Dauer der einzelnen Testabschnitte betrug 30 h, 15 h und 15 h, entsprechend den Belastungsbedingungen. An ausgewählten Si_3N_4 - Werkstoffen wurden auch Langzeitversuche (50...275 h) mit einer Spannung von 300 bis 650 MPa durchgeführt. Über einen an die Apparatur angeschlossenen PC, wurden die Meßdaten wie Zeit, Verformung, Spannung und Stufenlaufzeit aufgezeichnet. (Probenanzahl: 5)

Beurteilung des unterkritischen Rißwachstumsverhaltens

Das Versagen der Si_3N_4 - Werkstoffe durch unterkritisches Rißwachstum wurde über dynamische Ermüdungsversuche mit unterschiedlicher Lastrate an vorgeschädigten Biegebruchstäben untersucht. Die Schädigungen wurden über Vickersindrücke (HV10, Rißtiefe ca. 100 µm) in die polierten Oberflächen der Proben eingebracht. Die so geschädigten Proben wurden in einer 4-Punkt-Biegeanordnung (Auflagenabstand 20/40 mm) bei 2 unterschiedlichen Versuchsbedingungen getestet. Die ersten Ermüdungsversuche liefen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1400 °C (bei 25, 1000, 1200, 1250 und 1400 °C) und einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit von $4,2 \cdot 10^{-2}$ MPa/s ab. Daran anschließende Versuche wurden bei einer Temperatur von 1450 °C und einer Belastungsgeschwindigkeit von $2,5 \cdot 10^{-2}$ MPa/s durchgeführt. (Probenanzahl: 4)

Oxidationsverhalten

Zur weiteren Charakterisierung der Hochtemperatureigenschaften wurden Oxidationsversuche unter stationärer Luftatmosphäre bei 1400, 1450 und 1500 °C durchgeführt. Für die Versuche wurde ein Ofen der Firma Nabertherm (Modell HT 10/18) verwendet. Als Unterlage für die Proben dienten SSiC-Auflagen. Die Oxidationsdauer betrug 1000 h. Die Masseänderung wurde jeweils nach 50 bzw. 100 h gemessen. (Probenanzahl: 5)

Zur Bestimmung und Auswertung der Versagensursachen der Si_3N_4 - Werkstoffe wurden alle Proben, die unter Hochtemperaturbedingungen getestet wurden, anschließend am REM untersucht.

3.3.3. Thermische Untersuchungen an den Modellglasproben

Dynamic Scanning Calorimetry (DSC - Messung)

Die Messungen zur Bestimmung thermischer Effekte wurden an einem Gerät der Firma Netzsch durchgeführt (DSC404). Die Glasproben wurden hierfür in einem Al_2O_3 - Probentiegel in stationärer Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min auf maximal 1300 °C erwärmt. Abgekühlt wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min. Als Referenzprobe diente ein leerer Al_2O_3 - Probentiegel. Über die Auswertung der thermischen Effekte ist eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Kristallisationstemperatur (T_c) möglich.

Dilatometeruntersuchungen

Zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) wurden die Glasproben in einem Dilatometer (Dilatometer 402E) der Firma Netzsch in Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min auf maximal 1300 °C erwärmt. Über die Aufzeichnung der Abhängigkeit der Längenänderung (dL/L_0) der Glasprobe von der Temperatur ist eine Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten sowie der Glasübergangstemperatur (T_g) möglich.

Viskositätsmessungen

Die Viskosität der Modellglasproben wurde unter Kompressionsbedingungen an einem Kriechprüfstand der Firma Maytec unter Hochvakuum gemessen. In einem Temperaturbereich zwischen 825 und 1225 °C wurden die Glasproben einer Druckspannung von 20 MPa ausgesetzt. Die dabei auftretende Höhenänderung (%) wurde in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für die systematischen Untersuchungen zum Langzeit-Hochtemperatur-Verhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen unter dem Aspekt des Einflusses der Konstitution der Sekundärphase auf die Hochtemperatureigenschaften wurden drei unterschiedliche Gruppen von Si_3N_4 - Werkstoffen mit einem relativ hohen Anteil an Sinteradditiven (ca. 8...17 Volumen%) hergestellt. Es wurde Wert darauf gelegt, ein möglichst breites Spektrum verschiedener Werkstoffe (insgesamt 23) auf ihre mögliche Eignung und ihr künftiges Entwicklungspotential für Hochtemperaturanwendungen zu überprüfen. Die Gruppen unterscheiden sich durch die Art und Menge an Sinteradditiven. Als Sinteradditive wurden Nd_2O_3 , Al_2O_3 , AlN und SiO_2 gewählt.

4.1. Auswahl der Werkstoffgruppen

1. Werkstoffgruppe

In der ersten Gruppe sind Si_3N_4 - Werkstoffe mit einem stark variierenden Nd:Al - Molverhältnis zusammengefaßt (Tab. 5).

Tabelle 5: Probenzusammensetzung der 1. Werkstoffgruppe (Nd/Al-1...8)

Probe	Nd:Al [mol]	V_{Additive} [%]	kristalline Phasen α' - α -SiAlON, β' - β -SiAlON, α - α - Si_3N_4 , β - β - Si_3N_4	Additive [Masse%]		
				Nd_2O_3	Al_2O_3	AlN
Nd/Al-1	1:8,00	10,66	α' , β'	3,4	-	6,6
Nd/Al-2	1:10,00	10,80	β	2,7	8,7	-
Nd/Al-3	1:9,00	10,70	β	3,0	4,8	2,9
Nd/Al-4	1:1,46	10,95	α' , β' Nd-N-Melilith	9,8	-	3,5
Nd/Al-5	1:1,03	11,10	β Nd-N-Wollastonit	11,2	3,5	-
Nd/Al-6	1:0,54	11,11	α , β Nd-N-Melilith Nd-Apatit (ss)	13,3	-	1,7
Nd/Al-7	1:0,12	11,24	α , β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	15,9	-	0,5
Nd/Al-8	1:0,12	11,24	α , β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	15,6	0,8	-

Der Volumenanteil der Additive wurde nahezu konstant gehalten. Das Molverhältnis Nd:Al lag in einem Bereich zwischen ca. 1:10 und 8:1. Anhand dieser Werkstoffe sollen die Auswirkungen einer Al- bzw. Nd-reichen Korngrenzenphase auf das Hochtemperaturverhalten untersucht werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß ein hoher Al-Gehalt in der amorphen Korngrenzenphase von Si_3N_4 - Werkstoffen zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaftskennwerte bei Temperaturen über 1000 °C führt. Durch einen hohen Nd-Gehalt und niedrigen Al-Gehalt kann der Abfall der mechanischen Eigenschaftskennwerte zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Als Ursache dafür wird die starke Neigung des Nd_2O_3 bzw. Y_2O_3 genannt, teilkristalline Korngrenzenphasen auszubilden [Wöt90, Lac91]. Aber auch die höhere Viskosität der Nd- bzw. Y-reichen amorphen Korngrenzenphasen im Vergleich zu einer Al-reichen amorphen Sekundärphasen spielt dabei eine Rolle [Wöt90].

In Abbildung 11 ist die Lage der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-1...8 im Si-Al-O-N - Phasendiagramm dargestellt. Der SiO_2 - Gehalt im Si_3N_4 wurde bei den Berechnungen des Volumens der Additive mit berücksichtigt.

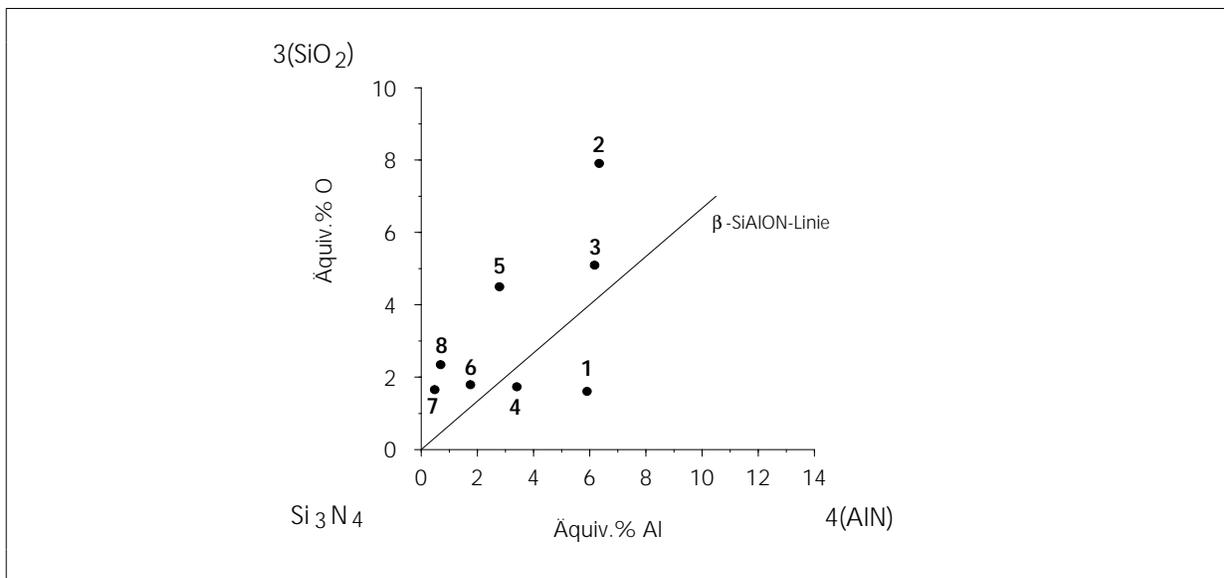


Bild 11: Lage der Werkstoffe Nd/Al-1...8 im Si-Al-O-N - Phasendiagramm (ohne O-Gehalt des Nd_2O_3)

2. Werkstoffgruppe

Eine weitere Gruppe der Si_3N_4 - Werkstoffe sind die α'/β' - SiAlONe. Bei der Bildung von SiAlONen findet eine teilweise Substitution des Si^{4+} bzw. N^{3-} durch Al^{3+} und Nd^{3+} bzw. O^{2-} statt [Cao93, Eks92]. Unter den Lanthanoiden ist das Nd^{3+} mit einem Ionenradius von 0,995 Å das größte stabilisierende Metallion, das in die α' -SiAlON - Struktur eingebaut werden kann [Eks91]. Aus der

Literatur ist bekannt, daß der Einbau von Bestandteilen der Flüssigphase in die Struktur von α - bzw. β - Si_3N_4 zur Bildung fester Lösungen führt [Eks92]. Die dadurch bewirkte Reduzierung der Restglasphase kann zu einer Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften beitragen [Cao91, Wöt89].

Im SiAlON - Bildungsbereich wurden drei Werkstoffe hergestellt. Sie werden im folgenden mit Sialon-1...3 gekennzeichnet. Abbildung 12 zeigt die Lage der SiAlON-Werkstoffe im Si-Al-O-N - Phasendiagramm. Der SiO_2 - Gehalt im Si_3N_4 wurde bei den Berechnungen des Volumens der Additive mit berücksichtigt.

Tabelle 6: Probenzusammensetzung der 2. Werkstoffgruppe (Sialon-1...3)

Probe	Nd:Al [mol]	V _{Additive} [%]	kristalline Phasen α' - α -SiAlON, β' - β -SiAlON	Additive [Masse%]		
				Nd ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlN
Sialon-1	1:4,49	11,41	α' , β' Nd-N-Melilith	7,0	7,7	-
Sialon-2	1:6,23	14,50	α' , β' Nd-N-Melilith	7,0	2,4	8,6
Sialon-3	1:7,85	17,42	α' , β' Nd-N-Melilith	7,0	4,7	9,5

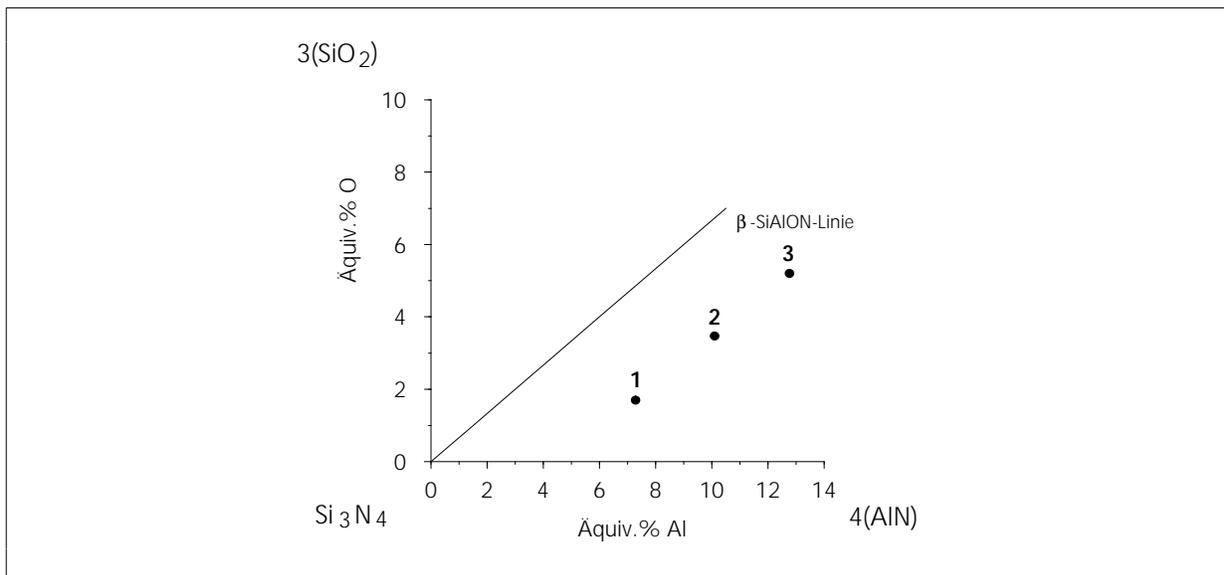


Bild 12: Lage der Zusammensetzung der Werkstoffe Sialon-1...3 im Si-Al-O-N - Phasendiagramm (ohne O - Gehalt des Nd_2O_3)

3. Werkstoffgruppe

Da Al_2O_3 bzw. AlN einen starken Einfluß sowohl auf die Viskosität als auch auf die Erweichungstemperatur der Restglasphase ausüben, wurden zwölf Si_3N_4 - Werkstoffe ohne Zugabe von Al_2O_3 bzw. AlN hergestellt. Für diese Werkstoffe wurden Nd_2O_3 und SiO_2 als Sinterhilfsmittel verwendet. Das Molverhältnis $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ variierte für diese Werkstoffe von 1:0,4 bis 1:4. Durch den Übergang zu sauerstoffreicheren Sekundärphasen soll das Hochtemperaturverhalten, speziell die Oxidationsstabilität der Si_3N_4 - Werkstoffe, verbessert werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß sauerstoffreiche, kristalline Sekundärphasen, wie $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, die sich mit dem Si_3N_4 und seinen Oxidationsprodukten (SiO_2) im Gleichgewicht befinden, die Oxidationsstabilität von Si_3N_4 - Werkstoffen erhöhen können [Hof93, Des89, Cra93, Tie93].

Als Ausgangspunkt für die Herstellung dieser Si_3N_4 - Werkstoffe diente die Zusammensetzung des Nd-reichen Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7 aus der 1. Werkstoffgruppe (siehe Bild 11). Die aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe der 3. Werkstoffgruppe werden im folgenden mit Nd/Si-1...12 bezeichnet. In Tabelle 7 ist die Zusammensetzung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12 angegeben. Abbildung 13 zeigt die Lage der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe im Nd-Si-O-N - Phasendiagramm. Der SiO_2 - Gehalt im Si_3N_4 wurde bei den Berechnungen des Volumens der Additive mit berücksichtigt.

Tabelle 7: Probenzusammensetzung der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12

Probe	$\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ [mol]	V_{Additive} [%]	kristalline Phasen α' - α -SiAlON, β' - β -SiAlON, α - α - Si_3N_4 , β - β - Si_3N_4	Additive [Masse%]	
				Nd_2O_3	SiO_2
Nd/Si-1	1:0,40	15,96	α , β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith Nd-N-Wollastonit	24,6	-
Nd/Si-2	1:0,60	11,17	α , β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	16,4	-
Nd/Si-3	1:0,80	9,99	α , β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	14,0	0,02
Nd/Si-4	1:1,00	8,40	α , β Nd-Apatit (ss)	11,3	0,07

Fortsetzung Tabelle 7:

Probe	Nd ₂ O ₃ :SiO ₂ [mol]	V _{Additive} [%]	kristalline Phasen α' - α-SiAlON, β' - β-SiAlON, α - α-Si ₃ N ₄ , β - β-Si ₃ N ₄	Additive [Masse%]	
				Nd ₂ O ₃	SiO ₂
Nd/Si-5	1:1,25	8,40	α, β Nd-Apatit (ss)	10,4	0,31
Nd/Si-6	1:1,50	8,40	β Nd-Apatit (ss)	9,6	0,55
Nd/Si-7	1:1,75	8,40	β Nd-Apatit (ss)	9,0	0,77
Nd/Si-8	1:2,00	8,41	β Nd-Apatit (ss)	8,4	0,95
Nd/Si-9	1:2,50	9,36	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,3	1,69
Nd/Si-10	1:3,00	10,29	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,2	2,42
Nd/Si-11	1:3,50	11,20	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,3	3,13
Nd/Si-12	1:4,00	12,10	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,1	3,84

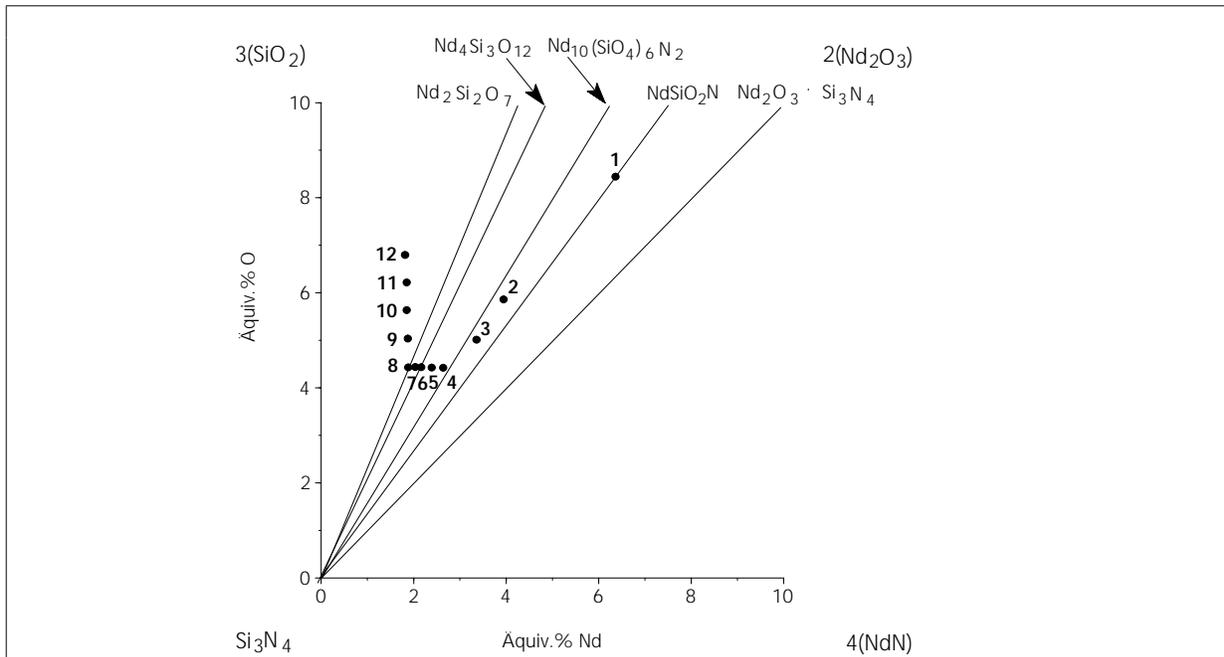


Bild 13: Lage der Zusammensetzung der Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12 im Si-Nd-O-N - Phasendiagramm

4.2. Verdichtungsverhalten

In Abhängigkeit von der Art und Menge der verwendeten Sinteradditive kam es zu Unterschieden im Verdichtungsverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe. Die Menge und die Eigenschaften der sich bildenden Flüssigphase spielen dabei eine wichtige Rolle.

Die Verdichtung über das Flüssigphasensintern verläuft über die von Kingery [Kin59] beschriebenen Prozesse:

- Lösung,
- Diffusion und
- Wiederausscheidung.

Mit der Bildung der eutektischen Schmelzphase setzen zu Beginn der Verdichtung Umlagerungsprozesse der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ - Körner innerhalb der Schmelze ein. Beim Erreichen von 1500 °C wird ein einachsiger Druck von 30 MPa angelegt. Der hohe Druck führt an den Kornberührungspunkten, die in Druckrichtung liegen, zu einer höheren, druckinduzierten Löslichkeit des Si_3N_4 in der flüssigen Phase. Daraus resultiert lokal eine sehr hohe Übersättigung der Schmelzphase bezüglich $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die durch den hohen Druck bewirkte Übersättigung der

Schmelze führt zu einer vermehrten Keimbildung, an die sich eine spontane Kristallisation von feinen β - Si_3N_4 - Körnern, bevorzugt senkrecht zur Druckrichtung, anschließt [Wöt89].

Nd-Si-Al-O-N - System

Die Verwendung von Nd_2O_3 , Al_2O_3 und/oder AlN führt zur Bildung einer eutektischen Schmelze mit einer Zusammensetzung, die im System Nd-Al-Si-O-N liegt. Für dieses System wird eine minimale Eutektiktemperatur von 1310 °C [Mea91] angegeben. Die Anwesenheit von Verunreinigungen kann die Eutektiktemperatur weiter senken. Die Viskosität in diesem System ist relativ niedrig und die für die Verdichtung notwendigen Umlagerungs- und Diffusionsprozesse innerhalb der eutektischen Schmelze verlaufen ohne Schwierigkeiten (Werkstoffe: Nd/Al-2...5, Sialon-1...3, Bild 14: Werkstoff Nd/Al-3).

Für die aluminiumarmen Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Al-6...8) setzt der Verdichtungsprozeß wesentlich später ein. Die höhere Viskosität der Nd-reichen Flüssigphase führt zu einer zeitlich verzögerten Verdichtung im Vergleich zu aluminiumreichen Si_3N_4 - Werkstoffen. Die Haltezeit und die gewählten Temperatur- und Druckparameter sind aber ausreichend, um diese Si_3N_4 - Werkstoffe vollständig durch Heißpressen zu verdichten (Bild 14: Werkstoff Nd/Al-7).

Die Zusammensetzung des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-1 (sehr hoher AlN-Gehalt) liegt in einem Bereich in dem bis zu hohen Temperaturen keine flüssige Phase im Gleichgewicht auftritt. Das Fehlen einer ausreichenden Menge an flüssiger Phase führte zu einer unvollständigen Verdichtung und zu einer Restporosität nach dem Heißpressen von ca. 5 % (Bild 14).

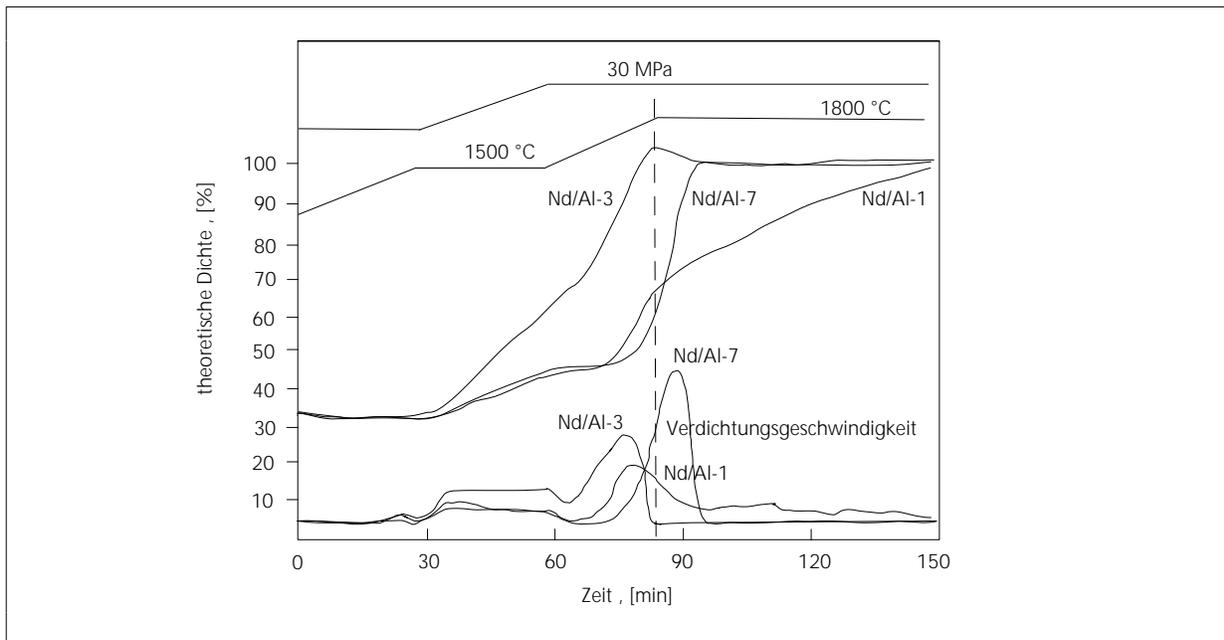


Bild 14: Verdichtungsverhalten der Si_3N_4 -Werkstoffe Nd/Al-1, Nd/Al-3, Nd/Al-7 beim Heißpressen

Nd-Si-O-N - System

Der Verdichtungsprozeß der Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe, deren Schmelzphasenzusammensetzung im System Nd-Si-O-N liegt, beginnt wesentlich später als für die Al-haltigen Si_3N_4 - Werkstoffe. Grund dafür ist die höhere Eutektiktemperatur im System Nd-Si-O-N von 1450 °C. Verunreinigungen in den Ausgangspulvern können zu einer Senkung der Eutektiktemperatur beitragen. Trotzdem liegt die Eutektiktemperatur der Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe weitaus höher als für Al-haltige Si_3N_4 - Werkstoffe. Die gewählten Druck-, Temperatur- und Zeitparameter sowie die Menge an Flüssigphase waren aber ausreichend, um die Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe vollständig über das Heißpressen zu verdichten.

4.3. Kornmorphologie

Durch Umlagerungs-, Lösungs-, Diffusions-, und Wiederausscheidungsprozesse innerhalb der eutektischen Schmelze kommt es im Verlauf des Verdichtungsprozesses zur Ausbildung einer charakteristischen Kornmorphologie. In heißgepreßten Si_3N_4 - Werkstoffen ist aufgrund der einachsigen Druckeinwirkung eine ausgeprägte Gefügeanisotropie zu beobachten. Wichtige Einflußgrößen, die die Gefügeausbildung beeinflussen sind:

- Der Zeitpunkt der Flüssigphasenbildung (Eutektiktemperatur)
- die Menge,
- die Viskosität und
- der Sättigungsgrad der Schmelzphase.

Bei gleichem Sinterregime, gleicher Flüssigphasenmenge, aber unterschiedlicher Flüssigphasenzusammensetzung, trägt eine niedrigere Viskosität und Eutektiktemperatur zu einem schnelleren Verdichtungsverlauf bei. Nach vollständiger α/β - Si_3N_4 - Umwandlung kann es dann durch Koaleszenz zu Kornwachstum und Globularisierung kommen.

Am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden keramographische Schlitze ausgewählter Si_3N_4 - Werkstoffe auf Korngröße und Streckgrad der β - Si_3N_4 - Körner hin untersucht (Bild 15).

In Si_3N_4 - Werkstoffen mit einem hohen Al-Gehalt ist die Bildung eines globularen Gefüges charakteristisch. Der zeitige Beginn der Flüssigphasenbildung (ca. 1300...1350 °C) und die geringe Viskosität der Schmelzphase führen dazu, daß die α/β - Umwandlung vollständig abläuft (Werkstoffe: Nd/Al-2, Nd/Al-3). Die durchschnittliche Korngröße lag bei 0,2 μm und der Streckgrad der β - Si_3N_4 - Körner bei ca. 2 - 3 (Bild 15a).

Mit steigendem Nd_2O_3 -Gehalt und abnehmendem Al-Gehalt steigt die Viskosität der Nd-Si-Al-O-N Schmelzphase. In Al-freien Si_3N_4 - Proben steigt neben der Viskosität die minimale

Eutektiktemperatur der Nd-Si-O-N - Schmelze auf 1450 °C. Diese Faktoren führen in aluminiumarmen bzw. -freien Si_3N_4 - Werkstoffen zu einer unvollständigen α/β - Umwandlung (Werkstoffe: Nd/Al-6...8, Nd/Si-1...7). Der Rest- α - Si_3N_4 - Phasengehalt liegt in einem Bereich zwischen 9...25 % (Tabelle 9). Mit einer vollständigen α/β - Umwandlung ist nur bei höheren Temperaturen, einem höheren Flüssigphasengehalt oder längeren Haltezeiten zu rechnen. Das Gefüge der Si_3N_4 - Werkstoffe, die mit einer Nd-Si-O-N - bzw. Nd-Al-Si-O-N - Schmelze mit geringem Al-Gehalt verdichtet wurden, zeichnet sich allgemein durch unterschiedlich große, langgestreckte β - Si_3N_4 - Körner aus (Bild 15c).

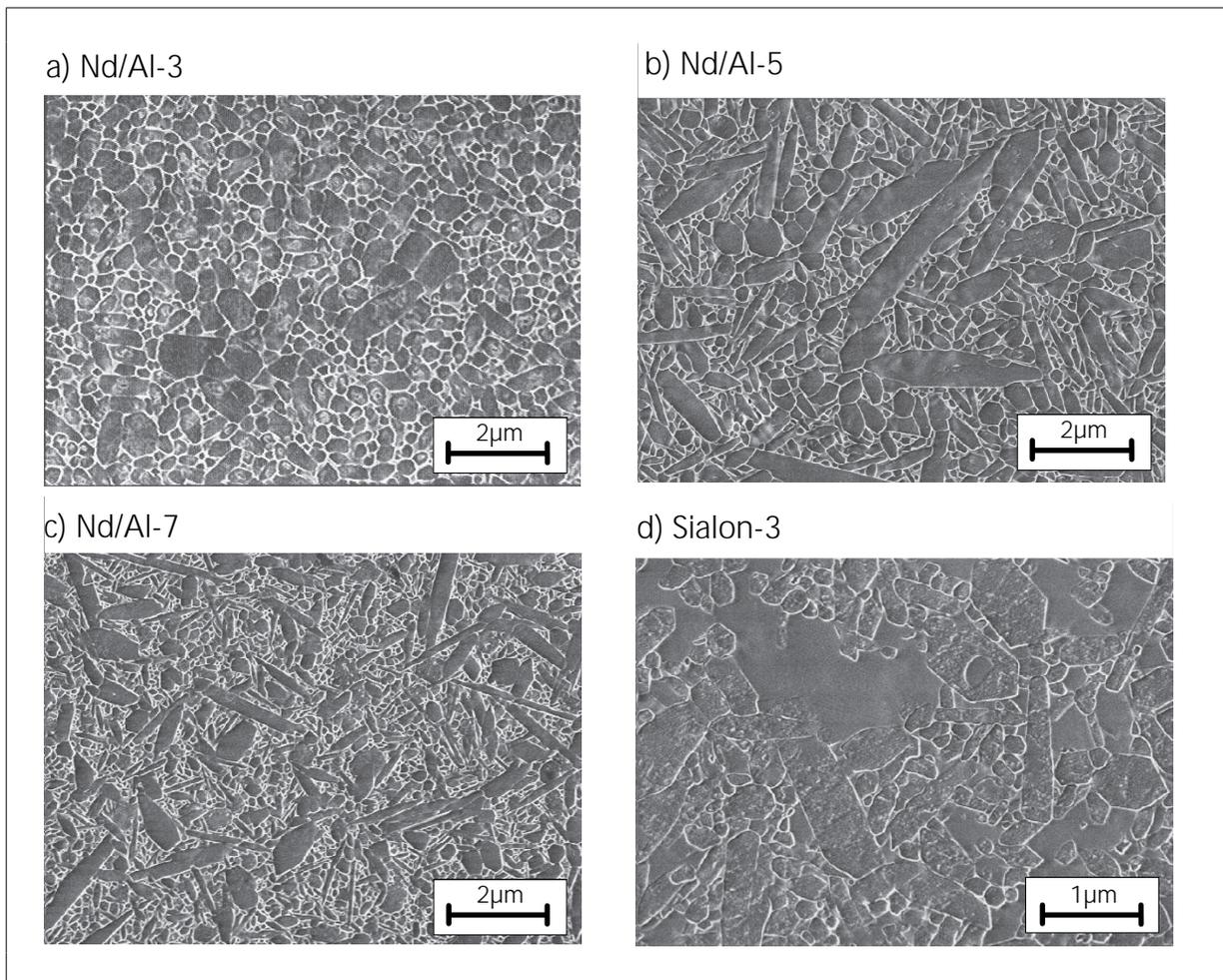


Bild 15: REM - Aufnahmen ausgewählter Si_3N_4 - Proben (90" Plasmaätzung)

- a) NdAl-3: globulare Kornform, b) Nd/Al-5: grobes Korngefüge, c) Nd/Al-7: feines Korngefüge mit langgestreckten β - Si_3N_4 - Körnern, d) Sialon-3: SiAlON - Gefüge

In den α'/β' -SiAlON - Werkstoffen sinkt der α' -SiAlON - Gehalt mit abnehmendem AlN- und zunehmendem Al_2O_3 - Gehalt von 59 % (Sialon-1) über 40 % (Sialon-2) auf 25 % (Sialon-3). Durch Plasmaätzen konnte das typische SiAlON - Gefüge im Rasterelektronenmikroskop sichtbar

gemacht werden. Das β' -SiAlON ist gleichmäßig in der α' -SiAlON - Matrix verteilt und besitzt einen ungefähren Streckgrad von 4 - 5. Die Korngröße der β' - Phase liegt in einem Bereich zwischen 0,2 und 0,4 μm (Bild 15d).

Tabelle 8: Korngröße (d_{50}) und Streckgrad (s) der β -Si₃N₄ - Körner ausgewählter Si₃N₄ - Werkstoffe

Werkstoff	Additive	Nd:Al [mol]	Nd ₂ O ₃ :SiO ₂ [mol]	d ₅₀ [μm]	s _{max}	s _{≥8} [%]	s _{≥10} [%]
Nd/Al-2	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	1:10,0	-	0,20	5	-	-
Nd/Al-4	Nd ₂ O ₃ AlN	1:1,46	-	0,08	14	22	7
Nd/Al-5	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	1:1,03	-	0,12	14	15	5
Nd/Al-6	Nd ₂ O ₃ AlN	1:0,54	-	0,08	19	23	14
Nd/Al-7	Nd ₂ O ₃ AlN	1:0,12	-	0,06	19	23	15
Nd/Si-2	Nd ₂ O ₃	-	1:0,6	0,06	15	20	5
Nd/Si-6	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	-	1:1,5	0,06	13	12	3
Nd/Si-12	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	-	1:4,0	0,09	12	13	3

4.4. Phasenanalyse

4.4.1. Bestimmung der kristallinen Korngrenzenphasen über die Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Si₃N₄ - Werkstoffe auf ihre Sekundärphasen hin untersucht. An ausgesuchten Si₃N₄ - Werkstoffen wurde über die Rietveldmethode eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt. Die Rietveldmethode ist derzeit eine der besten Methoden zur quantitativen Bestimmung der relativen Phasenanteile. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die Kenntnis der Strukturmodelle für jede der enthaltenen Phasen. Die Kristallstruktur für die in diesem Fall relevanten Phasen: α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, Nd-N-Melilith,

Nd-N-Apatit, Nd-Disilikat und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ wurden folgender Literatur entnommen: [Bil83, Mac96, Fel73, Gau75, Idr64].

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Rietveld - Phasenanalyse aufgeführt. Der angegebene Fehler beinhaltet die Abweichung, die durch die Differenz der kleinsten Fehlerquadrate der gemessenen und der berechneten Intensitäten und Effekte wie Untergrundrauschen verursacht werden.

Tabelle 9: Rietveld - Phasenanalyse

Werkstoff	Phasengehalt [Masse%]					
	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	Nd-N-Melilith	Nd-Apatit	Nd-Disilikat	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$
Nd/Al-4	29,2 ± 0,7*	61,0 ± 0,5*	9,8 ± 0,3	-	-	-
Nd/Al-6	25,4 ± 0,7	59,8 ± 0,6	12,3 ± 0,4	2,5 ± 0,3	-	-
Nd/Al-7	20,7 ± 0,8	62,0 ± 0,8	6,5 ± 0,2	10,7 ± 0,7	-	-
Nd/Al-8	15,9 ± 1,1	66,6 ± 1,5	6,1 ± 0,4	11,4 ± 1,3	-	-
Sialon-1	58,7 ± 1,1*	32,8 ± 0,7*	8,5 ± 0,8	-	-	-
Sialon-2	40,0 ± 1,3*	51,0 ± 1,0*	9,0 ± 0,9	-	-	-
Sialon-3	24,7 ± 0,9*	70,2 ± 0,8*	5,1 ± 0,5	-	-	-
Nd/Si-2	20,1 ± 0,7	62,7 ± 0,6	6,1 ± 0,4	11,0 ± 0,9	-	-
Nd/Si-4	8,9 ± 0,9	79,5 ± 0,9	-	11,6 ± 0,6	-	-
Nd/Si-6	-	89,6 ± 0,8	-	10,4 ± 0,8	-	-
Nd/Si-8	-	90,7 ± 0,8	-	9,3 ± 0,8	-	-
Nd/Si-9	-	86,3 ± 0,5	-	5,8 ± 0,4	4,3 ± 0,9	-
Nd/Si-10	-	86,4 ± 1,7	-	6,6 ± 0,8	3,4 ± 0,8	4,9 ± 0,9
Nd/Si-11	-	84,6 ± 0,9	-	6,1 ± 0,6	3,8 ± 0,3	5,4 ± 0,6
Nd/Si-12	-	83,3 ± 2,7	-	5,5 ± 0,7	3,8 ± 0,3	7,5 ± 0,7

* - SiAlON

Nd-Si-Al-O-N - System

Bei Si_3N_4 - Werkstoffen mit einem sehr hohen Al_2O_3 - bzw. AlN - Gehalt von ca. 9 Masse% (Nd/Al-2 und Nd/Al-3) und einem geringen Nd_2O_3 - Gehalt von ca. 3 Masse% kam es zu keiner Sekundärphasenkristallisation. Die Zusammensetzung der eutektischen Schmelze liegt in einem

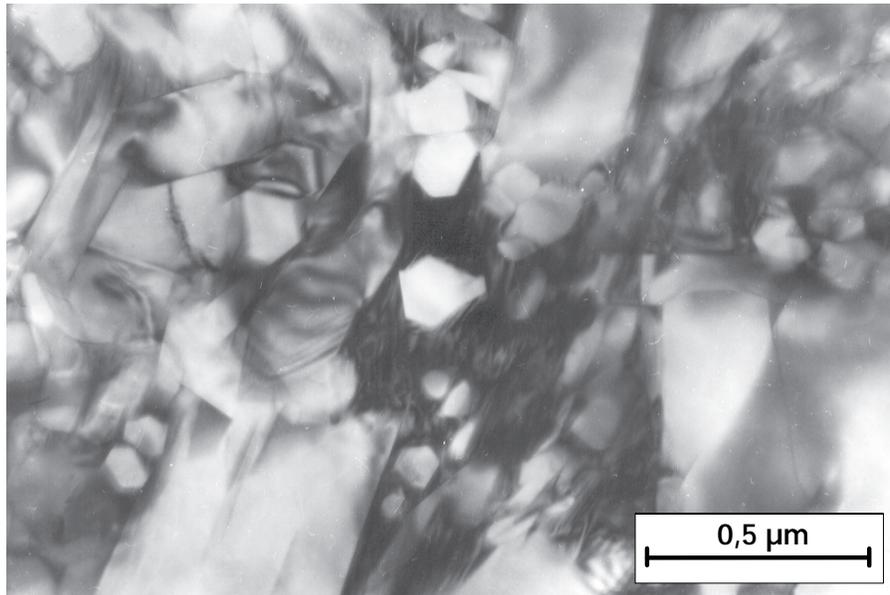
Bereich in dem die Kristallisation einer Sekundärphase, die sich mit dem Si_3N_4 im Gleichgewicht befindet, nicht möglich ist. Die netzwerkbildenden Eigenschaften des Al_2O_3 können zusätzlich eine Kristallisation der Sekundärphase hemmen [Lac91]. Die Korngrenzen und Tripelpunkte dieser Proben enthalten daher nur eine Al-reiche, röntgenamorphe Sekundärphase (TEM-Analyse, Tabelle 10). Die Kristallisationsneigung von Nd-Al-Si-O-N - Gläsern in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wurde an den Modellglasproben G1...G4 (Kap. 4.4.3., Bild 21) untersucht.

Mit zunehmendem Nd_2O_3 - Gehalt und abnehmendem Al_2O_3 - bzw. AlN-Gehalt wird die Zusammensetzung der eutektischen Schmelze in ein Gebiet verlagert, in dem es zur Kristallisation von Sekundärphasen kommt, die sich mit dem Si_3N_4 im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. In seiner Eigenschaft als Netzwerkwanler begünstigt das Nd_2O_3 außerdem eine Sekundärphasenkristallisation [Lac91]. In dem Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-4 (AlN) kommt es zur Kristallisation der stickstoffreichen Sekundärphase Nd-N-Melilith. Der Austausch von AlN durch Al_2O_3 im Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-5 führt zu einem Anstieg des Sauerstoffgehaltes in der Schmelze. Die Bildung einer oxidreicheren, kristallinen Sekundärphase (Nd-N-Wollastonit) ist die Folge. Durch die Bildung kristalliner Sekundärphasen aus dem System Nd-Si-O-N wird die nach der Kristallisation in den Korngrenzen und Tripelpunkten zurückbleibende Restglasphase in Al-haltigen Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-4...6 mit Al^{3+} angereichert. TEM - Untersuchungen belegen das (Tabelle 10). Wird der AlN - Gehalt in den Si_3N_4 - Werkstoffen weiter gesenkt und der Nd_2O_3 - Gehalt erhöht (Nd/Al-6), steigt der Sauerstoffgehalt der eutektischen Schmelze. Die zusätzliche Bildung von Nd-Apatit (ss) (2,5 %) neben der Nd-N-Melilitphase (12,3 %) bedeutet den Übergang von stickstoffreichen zu oxidreicheren, kristallinen Sekundärphasen.

In den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-7 und Nd/Al-8 mit einem hohen Nd_2O_3 - Gehalt von ca. 16 Masse% und einem geringen Anteil an AlN bzw. Al_2O_3 von 0,5 bzw. 0,8 Masse% treten der Nd-N-Melilith (6,5 %) und eine Nd-Apatitverbindung (10,7 %) als kristalline Sekundärphasen auf. TEM - Aufnahmen zeigen den relativ hohen Kristallisationsgrad in diesen Si_3N_4 - Werkstoffen (Bild 16). Die in den Korngrenzen und Tripelpunkten zurückgebliebene Restglasphase ist mit Al^{3+} angereichert.

Die Zusammensetzung der Schmelzphase in den α'/β' -SiAlON - Werkstoffen Sialon-1...3 liegt in einem Bereich, in dem der Nd-N-Melilith im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Si_3N_4 steht. Im Röntgendiffraktogramm konnte für diesen Si_3N_4 - Werkstoff eine geringe Menge an Nd-N-Melilith bestimmt werden. Der Rest der Sekundärphase liegt als röntgenamorphe Phase vor und ist Al-reich (Tabelle 10). Ein gewisser Anteil des Al_2O_3 und Nd_2O_3 wurde in die β' - bzw. α' - Si_3N_4 - Körner eingebaut (TEM - Analyse).

a) Hellfeldaufnahme



b) Dunkelfeldaufnahme

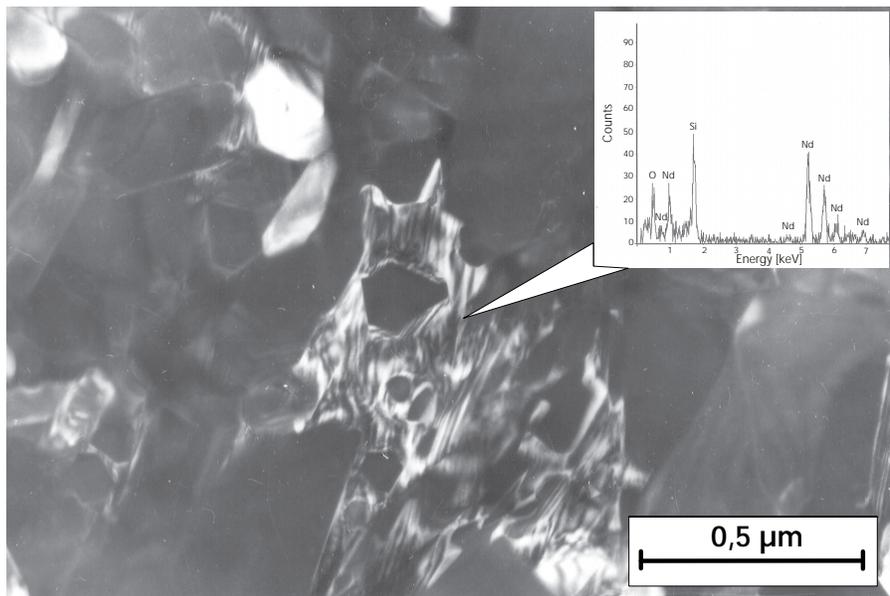


Bild 16: TEM - Aufnahme von Tripelpunkten des Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7

Nd-Si-O-N - System

In den aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffen wurde das $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis von 1:0,4 bis 1:4 variiert. In Bild 13 ist die theoretische Lage der Zusammensetzung der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe abgebildet.

Entsprechend ihrer Positionen im Phasendiagramm (Bild 13) sind in den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Si-1...3 neben dem Si_3N_4 der Nd-N-Wollastonit und der Nd-N-Apatit (ss) als Gleichgewichtsphasen zu erwarten. Die röntgenographische Bestimmung der kristallinen Sekundärphasen zeigte aber, daß die kristallisierten Sekundärphasen nicht mit den Gleichgewichtsphasen übereinstimmen. So treten z.B. im Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-1 drei kristalline Sekundärphasen auf, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden (Bild 1). In diesem Si_3N_4 - Werkstoff kristallisierten neben Nd-N-Wollastonit und Nd-Apatit (ss) auch der Nd-N-Melilith. In den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Si-2 und Nd/Si-3 kristallisierten der Nd-Apatit (ss) und der Nd-N-Melilith. Zur Erklärung dieser Kristallisationsprozesse kann das $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NdN}$ - Phasendiagramm (Bild 17) von Slasor et al. [Sla86] herangezogen werden.

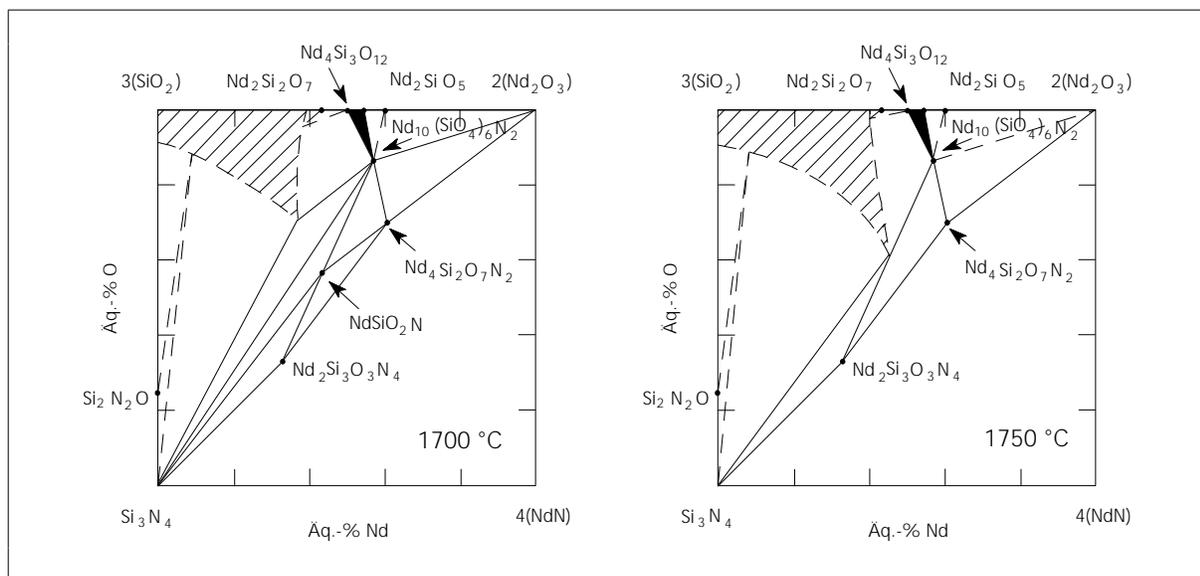


Bild 17: Phasendiagramm Si_3N_4 - SiO_2 - Nd_2O_3 - NdN bei 1700 und 1750 °C [Sla86]

Bei einer Temperatur von >1750 °C ist der Nd-N-Wollastonit nicht stabil. Für die entsprechenden Werkstoffzusammensetzungen befinden sich Si_3N_4 und der Nd-N-Melilith im Gleichgewicht mit der Schmelze und die Bildung von Nd-N-Melilith als Sekundärphase ist für diese Si_3N_4 - Werkstoffe unter Heißpreßbedingungen möglich. Beim Abkühlen erfolgt dann in erster Linie ein Wachsen der Nd-N-Melilith- und Si_3N_4 - Kristalle. Die Nd-N-Melilithphase wird bei einem schnellen Rückgang der Temperatur nicht aufgelöst. An den vorhandenen Keimen kann

es zu einer weiteren Kristallisation der Nd-N-Melilithphase kommen, so daß neben den Gleichgewichtsphasen Nd-Apatit und/oder Nd-N-Wollastonit auch der Nd-N-Melilith als kristalline Sekundärphase in einem Si_3N_4 - Werkstoff auftritt. Durch eine zusätzliche Temperung bei 1600...1700 °C kann der Nd-N-Melilith aufgelöst werden. In röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an heißgepreßten Si_3N_4 - Werkstoffen wurde eine Texturierung der Melilithphase beobachtet [Her97].

In Abbildung 18 ist die Änderung der Art der kristallinen Sekundärphasen in Abhängigkeit vom $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis graphisch dargestellt.

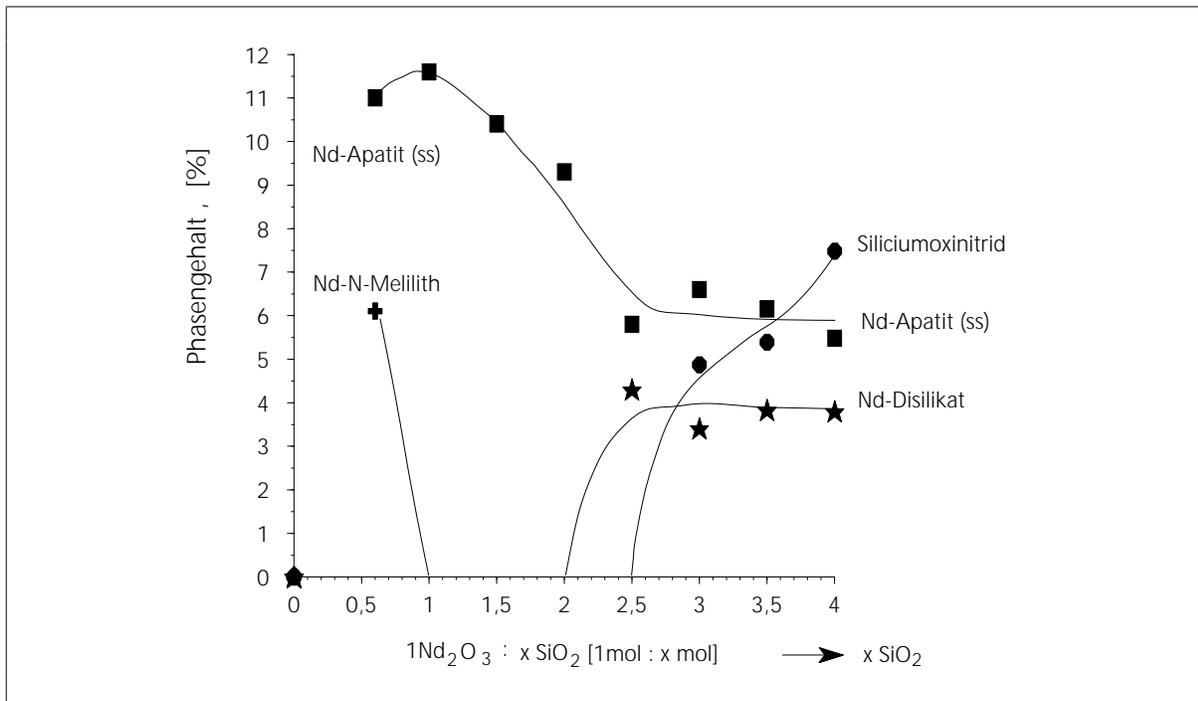


Bild 18: Änderung der Art der Sekundärphasen in Abhängigkeit vom $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis

Bei einer weiteren Abnahme des $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Verhältnisses (Nd/Si-4, 1:1) ist der Nd-Apatit (ss) die entsprechende Gleichgewichtsphase zum Si_3N_4 . Diese Phase konnte auch in Röntgendiffraktogrammen nachgewiesen werden.

Die Änderung des $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnisses von 1:1 über 1:1,25 bis 1:1,5 führt zu keiner signifikanten Änderung der Art der kristallinen Sekundärphase. Die Zusammensetzung dieser drei Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Si-4...6) liegt im Phasendreieck Si_3N_4 - $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ (Bild 13). Als kristalline Sekundärphase tritt erwartungsgemäß die Nd-Apatitverbindung (ss) auf.

Bei einer weiteren Veränderung der Zusammensetzung in die SiO_2 -reiche Richtung zu einem $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis von 1:1,75 geht die Zusammensetzung vom Si_3N_4 - $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ - Phasendreieck in das Si_3N_4 - $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Phasengleichgewicht über.

Praktisch hat das aber keine Auswirkungen auf die Art der kristallisierenden Sekundärphase im Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-7 (1:1,75). Nd-Apatit (ss) tritt weiterhin als einzige, kristalline Sekundärphase der auf.

Der Nd-Apatit (ss) stellt auch Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-8 (1:2) die kristalline Sekundärphase dar. Die theoretisch mit dem Si_3N_4 im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Sekundärphase $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, konnte im Röntgendiffraktogramm nicht bestätigt werden.

Mit weiter steigendem SiO_2 - Gehalt geht die Zusammensetzung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-9...12 in das Si_3N_4 - $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - System über. In diesen Si_3N_4 - Werkstoffen kommt es erwartungsgemäß zur Kristallisation von $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Neben diesen Gleichgewichtsphasen trat ein geringer Anteil an Nd-Apatit (ss) auf, der mit dem zuvor beschriebenen Prozess der Kristallisation aus der Schmelze bei 1700 °C in Zusammenhang gebracht werden kann [Sla86].

4.4.2. Untersuchung der Korngrenzenphase über Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Sekundärphase und den Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe wurde zusätzlich an ausgewählten Si_3N_4 -Werkstoffen die Sekundärphase in den Tripelpunkten mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser TEM-Analyse zusammengefaßt. Der angegebene Fehlerbereich ergibt sich aus der Standardabweichung. Die absolute Richtigkeit der Meßergebnisse, die sich in Abhängigkeit von Absorptionseffekten, der Detektorempfindlichkeit, der Meßsoftware usw. ergibt, liegt für leichte Elemente, wie Sauerstoff und Stickstoff bei $\leq 30\%$. Für die Elemente Neodym, Aluminium und Silicium liegt sie in einem Bereich zwischen 3 und 5 %. Die Präzision (Genauigkeit) der EDX-Messungen kann mit ca. 1 % angegeben werden.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Sekundärphasen in den Tripelpunkten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-3...8, Sialon-1...3 und Nd/Si-2 (TEM - EDX-Analyse, \pm Standardabweichung)

Nr.	Nd [Masse%]	Al [Masse%]	Si [Masse%]	O [Masse%]	N [Masse%]	zugeordnete Phasen
Nd/Al-3	15 \pm 4	8 \pm 2	32 \pm 5	13 \pm 3	32 \pm 4	amorph
Nd/Al-4	61 \pm 3	3 \pm 1	18 \pm 3	8 \pm 3	10 \pm 2	Nd-N-Melilith
	46 \pm 4	3 \pm 1	18 \pm 5	10 \pm 4	22 \pm 4	amorph
Nd/Al-5	59 \pm 3	2 \pm 1	13 \pm 1	14 \pm 4	12 \pm 4	Nd-N-Wollastonit
	39 \pm 5	3 \pm 1	17 \pm 4	20 \pm 5	21 \pm 5	amorph

Fortsetzung Tabelle 10:

Nr.	Nd [Masse%]	Al [Masse%]	Si [Masse%]	O [Masse%]	N [Masse%]	zugeordnete Phasen
Nd/Al-6	55 ± 2	2 ± 1	16 ± 1	11 ± 3	16 ± 4	Nd-N-Melilith
	41 ± 5	2 ± 1	18 ± 3	18 ± 4	21 ± 5	amorph
Nd/Al-8	66 ± 4	0	9 ± 1	19 ± 4	6 ± 1	Nd-N-Apatit (ss)
	65 ± 4	0	11 ± 2	24 ± 5	0	Nd-O-Apatit (ss)
	59 ± 1	0	17 ± 2	15 ± 3	9 ± 3	Nd-N-Melilith
	48 ± 4	1 ± 1	18 ± 6	17 ± 5	16 ± 4	amorph
Sialon-1	57 ± 2	5 ± 1	16 ± 2	10 ± 3	12 ± 1	Nd-N-Melilith
	36 ± 3	5 ± 1	17 ± 3	15 ± 4	27 ± 3	amorph
Sialon-2	57 ± 1	5 ± 1	17 ± 2	9 ± 2	12 ± 2	Nd-N-Melilith
	28 ± 4	5 ± 1	24 ± 3	12 ± 2	31 ± 2	amorph
Sialon-3	33 ± 4	5 ± 1	18 ± 2	20 ± 4	24 ± 4	amorph
Nd/Si-2	67 ± 3	0	8 ± 1	20 ± 4	5 ± 2	Nd-N-Apatit (ss)
	64 ± 3	0	10 ± 2	26 ± 3	0	Nd-O-Apatit (ss)
	58 ± 3	0	18 ± 4	16 ± 3	9 ± 2	Nd-N-Melilith
	49 ± 4	0	18 ± 3	18 ± 3	15 ± 3	amorph

Anhang zur Tabelle 10: Kristalline Korngrenzenphasen

Bezeichnung	Nd [Masse%]	Si [Masse%]	O [Masse%]	N [Masse%]
Nd-N-Apatit (ss)	71,3	8,3	19	1,4
Nd-O-Apatit (ss)	67,6	9,9	22,5	0
Nd-N-Melilith	60,5	17,7	10,1	11,7

Auf Basis dieser TEM-Untersuchungen wurden Modellglasproben zur späteren Charakterisierung der Eigenschaften der amorphen Korngrenzenphase hergestellt (Tabelle 11). Dabei entspricht die Zusammensetzung der Modellglasproben G1, G2, G3 und G4 der Zusammensetzung der amorphen Sekundärphase in den Tripelpunkten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2 (G1), Nd/Al-8

(G2), Nd/Al-6 (G3) und Sialon-1 (G4). Da die Ergebnisse der quantitativen Analyse für leichte Elemente wie N und O stärker fehlerbehaftet sind, wurde bei der Berechnung der Modellglaszusammensetzung von den Si-, Nd- und Al - Werten ausgegangen. Der Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt wurde über die Zugabe von Si_3N_4 bzw. SiO_2 variiert (0, 10, 15 äq% N). Bei höheren Stickstoffgehalten kam es aufgrund der vermehrten Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte (SiO , N_2) zu einem starken Masseverlust (> 10 %) verbunden mit einer hohen Porosität der Proben.

Der Masseverlust bei der Herstellung der Modellgläser mit einem N - Gehalt zwischen 0 und 15 äq.% lag unter 5 %.

In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung der untersuchten Modellglasproben aufgeführt. Der Fehlerbereich der chemischen Elementanalyse liegt bei ca. ± 5 %.

Tabelle 11: Modellgläser (Werte aus der TEM-EDX-Analyse der Korngrenzenphase in Tabelle 10; der chemische Ansatz für die Modellgläser wurde hinsichtlich O- und N-Gehalt korrigiert; die chemische Analyse erfolgte an den Modellglasproben)

Nr.	Si_3N_4 - Probe	Phasen	ρ_a [g/cm ³]	Analyse	Elementanalyse [Masse%]				
					N	O	Nd	Al	Si*
G1-N0 0 äq.% N	Nd/Si-2	$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (n. i. Phase)	4,36	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	15 0,3 0,0	18 28,1 29,0	49 52,3 53,3	0 0,0 0,0	18 19,3 17,7
		amorph	4,46	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	15 2,0 1,8	18 26,4 26,4	49 53,4 53,8	0 0,0 0,0	18 18,2 18,0
		amorph	4,56	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	15 2,8 2,7	18 25,3 25,0	49 53,7 54,2	0 0,0 0,0	18 18,2 18,1
G2-N0 0 äq.% N	Nd/Al-8	$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (n. i. Phase)	4,25	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 0,0 0,0	17 30,1 30,1	48 50,9 50,8	1 0,8 0,8	18 18,2 18,3
		amorph	4,37	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 1,5 1,9	17 27,6 27,4	48 51,3 51,1	1 0,9 0,8	18 18,7 18,8
		amorph	4,40	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 2,6 2,8	17 26,7 25,9	48 53,0 51,8	1 0,8 0,8	18 16,9 18,7
G2-N10 10 äq.% N	Nd/Al-8	$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (n. i. Phase)	3,88	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	21 0,2 0,0	18 32,2 32,3	41 46,1 45,6	2 1,9 2,0	18 19,6 20,1
		amorph	4,37	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 1,5 1,9	17 27,6 27,4	48 51,3 51,1	1 0,9 0,8	18 18,7 18,8
		amorph	4,40	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 2,6 2,8	17 26,7 25,9	48 53,0 51,8	1 0,8 0,8	18 16,9 18,7
G2-N15 15 äq.% N	Nd/Al-8	$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (n. i. Phase)	3,88	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	21 0,2 0,0	18 32,2 32,3	41 46,1 45,6	2 1,9 2,0	18 19,6 20,1
		amorph	4,37	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 1,5 1,9	17 27,6 27,4	48 51,3 51,1	1 0,9 0,8	18 18,7 18,8
		amorph	4,40	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 2,6 2,8	17 26,7 25,9	48 53,0 51,8	1 0,8 0,8	18 16,9 18,7
G3-N0 0 äq.% N	Nd/Al-8	$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (n. i. Phase)	3,88	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	21 0,2 0,0	18 32,2 32,3	41 46,1 45,6	2 1,9 2,0	18 19,6 20,1
		amorph	4,37	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 1,5 1,9	17 27,6 27,4	48 51,3 51,1	1 0,9 0,8	18 18,7 18,8
		amorph	4,40	TEM-EDX - Analyse: chemische Analyse: Ansatz:	16 2,6 2,8	17 26,7 25,9	48 53,0 51,8	1 0,8 0,8	18 16,9 18,7

Fortsetzung Tabelle 11:

Nr.	Si ₃ N ₄ - Probe	Phasen	ρ _ä [g/cm ³]	Analyse	Elementanalyse [Masse%]				
					N	O	Nd	Al	Si*
G3-N10 10 äq.% N	Nd/Al-6	amorph	4,00	TEM-EDX - Analyse:	21	18	41	2	18
				chemische Analyse:	2,0	29,3	47,1	1,9	19,7
				<i>Ansatz:</i>	2,0	29,4	46,2	2,0	20,4
G3-N15 15 äq.% N		amorph	4,12	TEM-EDX - Analyse:	21	18	41	2	18
				chemische Analyse:	2,8	27,8	47,7	2,0	19,7
				<i>Ansatz:</i>	3,0	27,9	46,5	2,0	20,6
G4-N0 0 äq.% N		amorph	3,70	TEM-EDX - Analyse:	27	15	36	5	17
				chemische Analyse:	0,2	33,5	42,3	5,1	18,9
				<i>Ansatz:</i>	0,0	33,8	41,5	5,3	19,5
G4-N10 10 äq.% N	Sialon-1	amorph	3,85	TEM-EDX - Analyse:	27	15	36	5	17
				chemische Analyse:	2,3	32,4	42,7	5,2	17,4
				<i>Ansatz:</i>	2,1	30,7	42,1	5,4	19,7
G4-N15 15 äq.% N		amorph	3,93	TEM-EDX - Analyse:	27	15	36	5	17
				chemische Analyse:	3,3	28,8	43,4	5,2	19,3
				<i>Ansatz:</i>	3,1	29,1	42,5	5,4	19,9

* Si - Gehalt bei chemischer Analyse auf 100 % gerechnet,

n. i. - nicht identifizierte Phase (geringer Gehalt)

In Abbildung 19 sind REM-Aufnahmen von ausgewählten Modellglasproben (G2-0N, G2-10N, G4-0N, G4-10N) zu sehen.

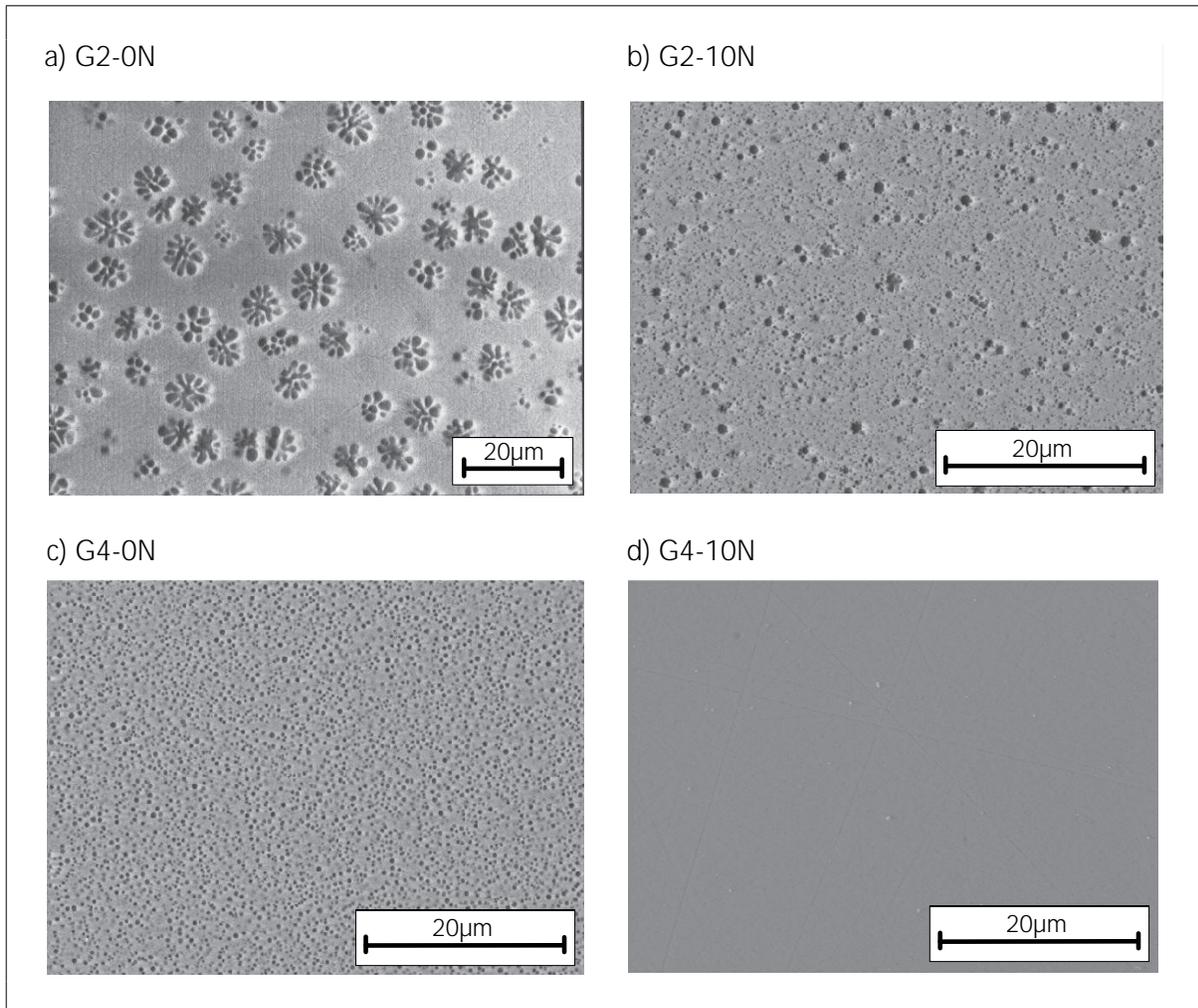


Bild 19: REM - Aufnahmen polierter Modellglasproben: G2 und G4 (0, 10 äq.% N)

Die REM - Untersuchungen an den Modellglasproben haben gezeigt, daß die Zusammensetzung der Gläser im Bereich von Mischungslücken liegt (Bild 19, 20). Ausnahme sind die Gläser G4-10N und G4-15N mit einem hohen Al- und N - Gehalt. Die Phasenseparation tritt in Form von dunklen, tropfenförmigen Bereichen innerhalb einer hellgrauen Matrix auf. Die EDX - Analyse ergab, daß die Tropfen mit Si^{4+} und O^{2-} angereichert sind. Mit steigendem Al- und N - Gehalt nimmt die Neigung zur Phasenseparation ab. Leng-Ward et al. [Len89] begründet den Rückgang der Tendenz zur Phasenseparation mit der teilweisen Substitution des Si^{4+} durch Al^{3+} und des O^{2-} durch N^{3-} in der Glasstruktur.

In Bild 20 ist das $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - Phasendiagramm dargestellt, in dem der Bereich der Mischungslücke in der SiO_2 - reichen Ecke zu sehen ist.

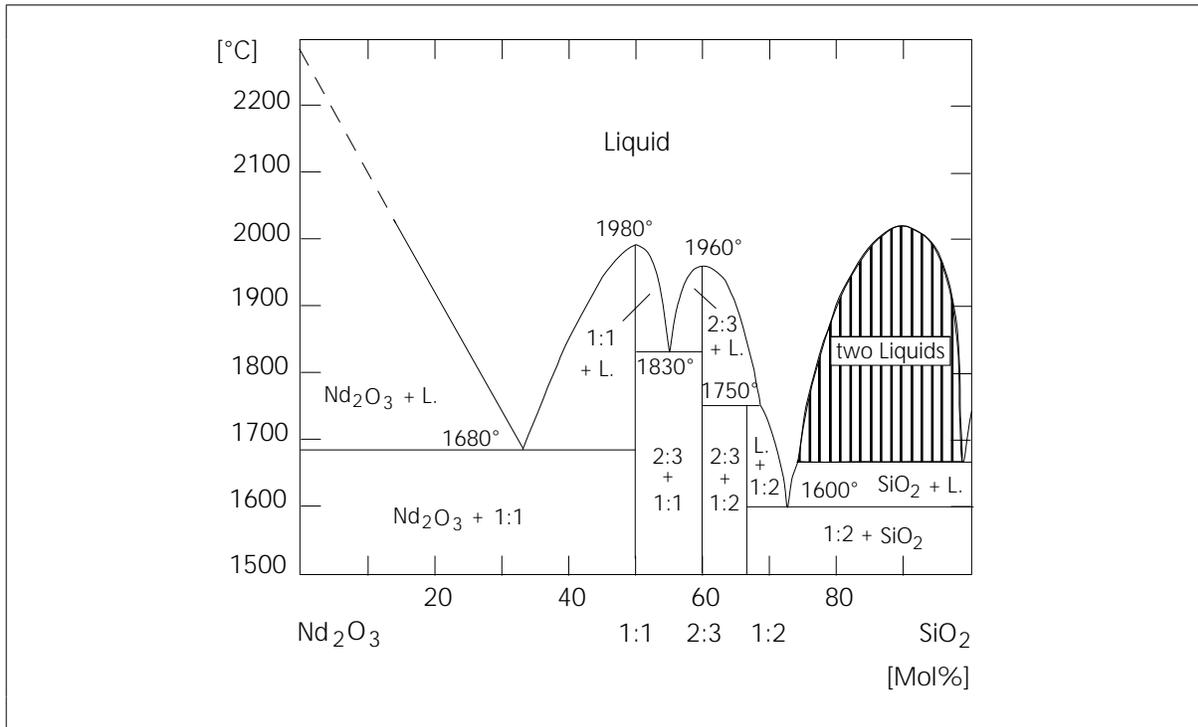


Bild 20: Nd_2O_3 - SiO_2 - Phasendiagramm: Mischungslücke im SiO_2 - reichen Gebiet [Sla86]

4.4.3. Kristallisation aus der Glasphase

Da die Kristallisation der Sekundärphase in Si_3N_4 - Werkstoffen ein wesentlicher Faktor bei der Entwicklung hochtemperaturbeständiger Si_3N_4 - Werkstoffe ist, ist es wichtig, die Kristallisationsneigung von Gläsern zu kennen. Neben dem Zeitfaktor (Keimbildung) entscheiden die Zusammensetzung und die Viskosität der Glasphase über die Möglichkeit einer Sekundärphasenkristallisation. Die viskosen Eigenschaften der Glasphase sind sowohl abhängig von der Temperatur als auch von der Art der Sinteradditive. Die eingesetzten Sinteradditive können netzwerkbildend oder netzwerkschwächend wirken. Ein Netzwerkzähler bewirkt die Bildung von Trennstellen innerhalb der charakteristischen Nahordnungsstruktur der Gläser und senkt somit die Viskosität der Glasphase. Die für eine Kristallisation notwendigen Umordnungsprozesse von Struktureinheiten innerhalb der Glasphase werden erleichtert und eine Kristallisation begünstigt. Tritt ein Additiv dagegen als Netzwerkbildner auf, wird die Netzwerkstruktur des Glases nicht aufgebrochen und Umlagerungsprozesse von Struktureinheiten innerhalb der Glasphase werden unterdrückt bzw. verzögert. Von den verwendeten Sinteradditiven Nd_2O_3 , SiO_2 und Al_2O_3 wirkt das Nd_2O_3 netzwerkschwächend und

das SiO_2 netzwerkbildend auf die Struktur der Glasphase. Das Al_2O_3 nimmt eine Zwischenrolle ein. Es kann je nach Koordinationszahl entweder als Netzbildner ($\text{KZ} = 4$) oder als Netzbildner ($\text{KZ} = 6$) auftreten [Sch83].

Mit Hilfe von DSC - Untersuchungen (Dynamic Scanning Calorimetry) wurde das Kristallisationsverhalten der Modellglasproben in Abhängigkeit vom Al- und N-Gehalt untersucht. Modellglasproben mit einem Stickstoffgehalt von 0 äq.% werden nicht aufgeführt, da diese, bis auf die Probe G4, bereits nach der Herstellung teilkristallin sind. Bei der Auswertung der DSC - Untersuchungen wurde die minimale Kristallisationstemperatur angegeben. Die während der DSC - Untersuchungen, unabhängig vom Stickstoffgehalt (10, 15 äq.%), kristallisierende Phase wurde am Röntgendiffraktometer als $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (A- und G - Modifikation) identifiziert.

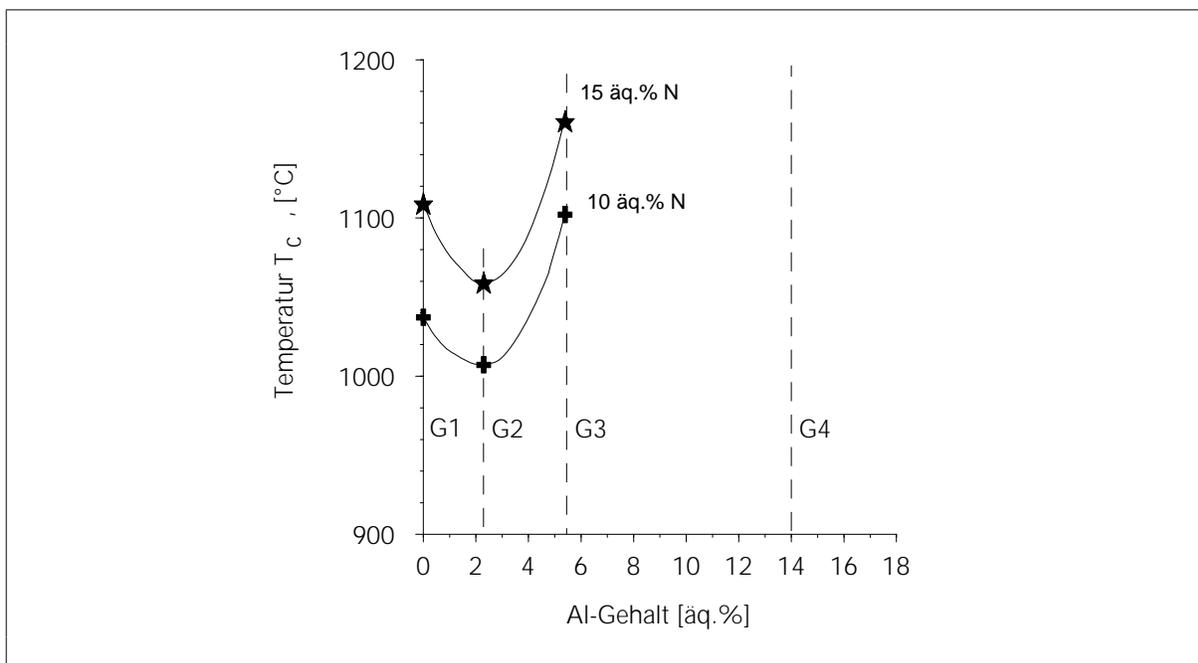


Bild 21: Kristallisationstemperatur T_c in Abhängigkeit vom Al- und N - Gehalt (DSC - Messung)

Der Einbau von Stickstoff in die Glasstruktur übt einen deutlichen Einfluß auf die Kristallisationstemperatur der Modellglasproben aus. Mit steigendem Stickstoffgehalt kam es zu einem Anstieg der Kristallisationstemperatur. Der Einbau des dreiwertigen Stickstoffs führt zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades der Glasstruktur. Die für die Kristallisation notwendigen Umlagerungsprozesse von Struktureinheiten innerhalb der Glasschmelze werden erschwert und die Bildung kristalliner Phasen verzögert. Der Anstieg der Kristallisationstemperatur von SE-Si-(Al)-O-N - Gläsern mit steigendem N-Gehalt wurde in der Literatur mehrfach nachgewiesen [Eks93, Ham94].

Auch der Al-Gehalt übt einen Einfluß auf die Kristallisationstemperatur der Modellglasproben aus. Durch den Einbau einer geringen Menge an Al_2O_3 (2,4 äq.% Al^{3+}) in die Nd-Si-O-N - Glasstruktur wird die Kristallisationstemperatur herabgesetzt (G2). Der Abfall der Kristallisationstemperatur hat allerdings weniger mit dem Einbau des Al_2O_3 in die Glasstruktur als vielmehr mit dem wahren Stickstoffgehalt in den Modellglasproben G1 und G2 zu tun. Aus der chemischen Analyse des Stickstoffgehaltes (Tabelle 11) geht hervor, daß bei einem theoretischen Stickstoffgehalt von 10 bzw. 15 äq.% der analysierte Stickstoffgehalt in der Modellglasprobe G1 mit 11,2 bzw. 15,6 äq.% oberhalb und in der Glasprobe G2 mit 8,2 bzw. 13,9 äq.% unterhalb des theoretischen Wertes liegt. Es wird daher angenommen, daß die gemessenen Werte der Kristallisationstemperatur für die Modellglasprobe G1 etwas erhöht und für die Glasprobe G2 gesenkt sind. Eine weitere Erhöhung des Al - Gehaltes auf ca. 5,4 äq.% bewirkt eine Anhebung der Kristallisationstemperatur der Gläser (G3). Die Verschiebung der Zusammensetzung der Glasphase aus dem Bereich heraus, in dem $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallisiert, kann Ursache für diese Erscheinung sein. Keimbildungsprozesse werden erschwert bzw. gehemmt, und eine Kristallisation von $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wird verzögert. Aber auch die netzwerkbildenden Eigenschaften des Al_2O_3 können eine Verzögerung der Kristallisation unterstützen [Lac91]. Bei einem Al - Gehalt von ca. 14 äq. % (G4) wurde eine Kristallisation der Gläser vollständig unterdrückt.

4.5. Werkstoffeigenschaften

4.5.1. Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur

4.5.1.1. Raumtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe

Die Raumtemperaturfestigkeit und die Reißfähigkeit hängen primär von der Gefügemorphologie der Si_3N_4 - Werkstoffe ab. Die Art der Sinteradditive spielt bei der Gefügebildung eine wichtige Rolle.

Nd-Si-Al-O-N - System

Die Raumtemperaturfestigkeit des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-1 ist sehr gering. Der mittlere Festigkeitswert für diesen Werkstoff lag bei 466 MPa. Ursache für den geringen Festigkeitswert ist die hohe Porosität nach dem Heißpressen (ca. 5 %). Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Auswertung der Raum- und Hochtemperatureigenschaften des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-1 verzichtet. Die Raumtemperaturfestigkeits- und K_{Ic} - Werte der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe sind in Bild 22 und 23 zusammengefaßt.

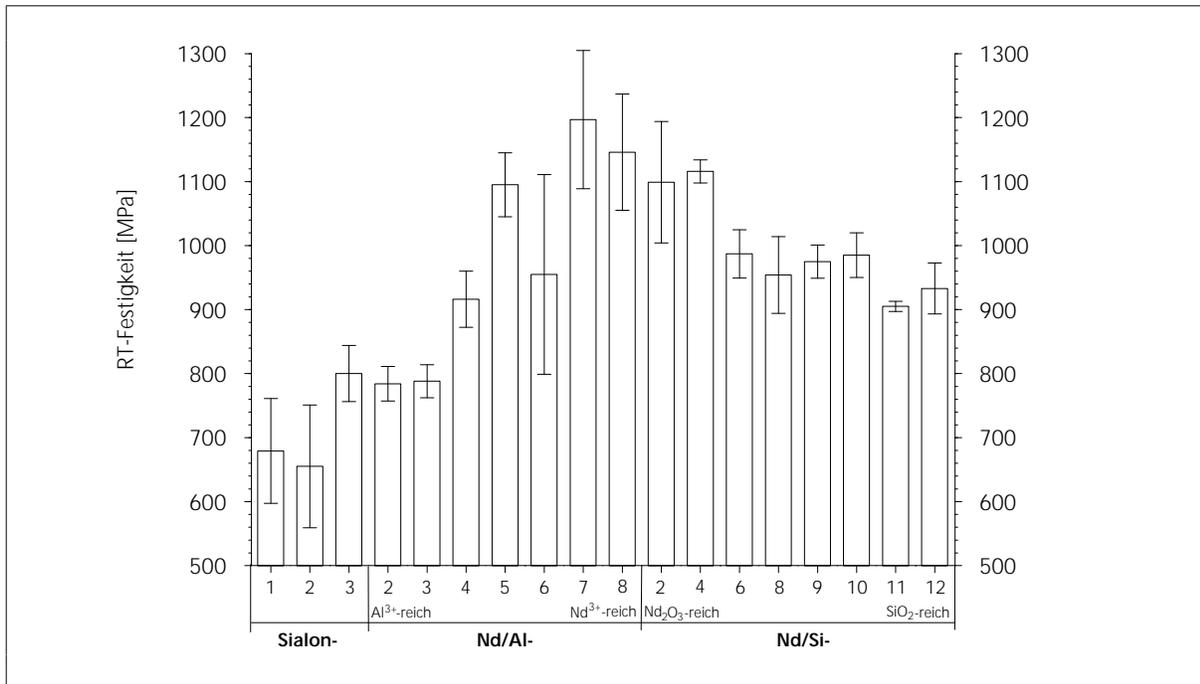


Bild 22: Raumtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe (Fehlerbalken: Standardabweichung)

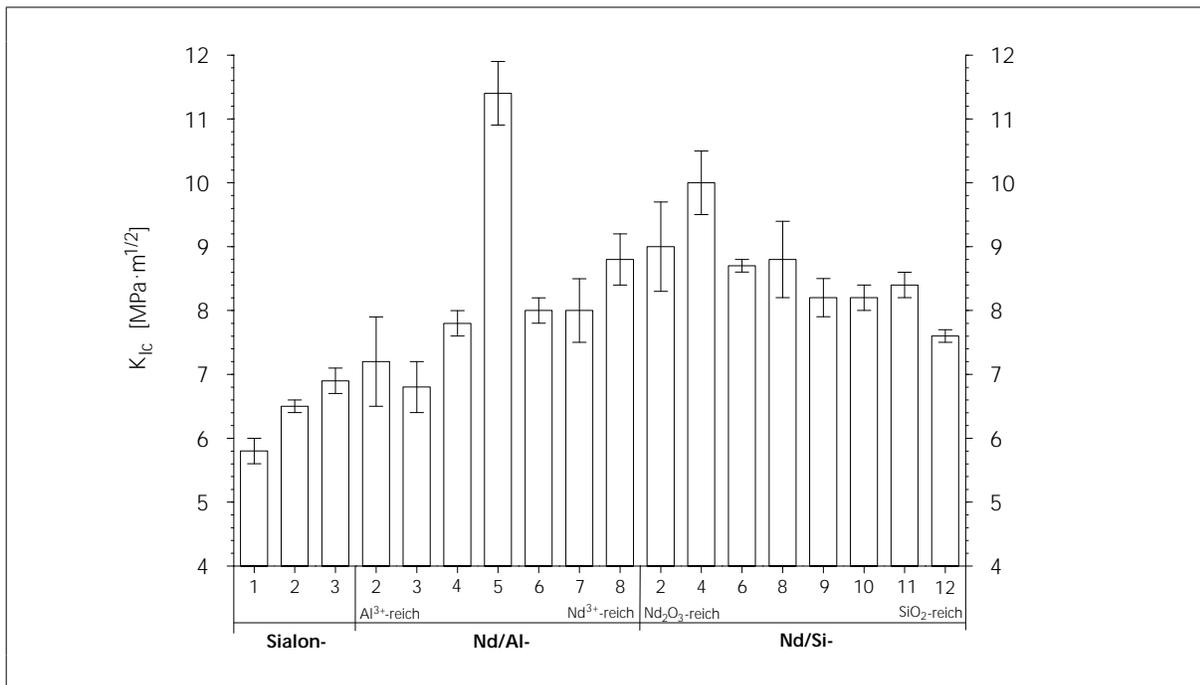


Bild 23: K_{1c} - Werte der Si_3N_4 - Werkstoffe, SENB-4-Methode (Fehlerbalken: Standardabweichung)

In Abbildung 24 ist die Abhängigkeit der Raumtemperaturfestigkeit σ vom K_{Ic} - Wert der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe dargestellt.

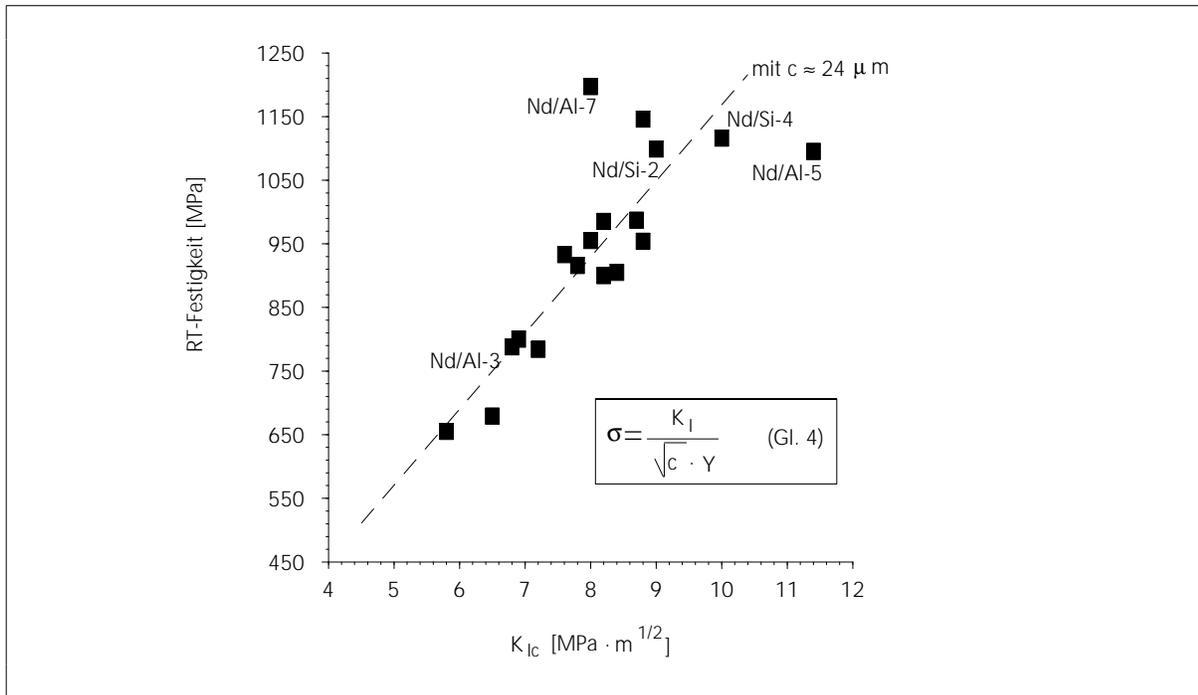


Bild 24: Abhängigkeit der Raumtemperaturfestigkeit σ der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe vom K_{Ic} - Wert

Da in den untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffen generell ein feines Korngefüge vorliegt (kein Grobkorn $> 50 \mu\text{m}$) ist ein ausgeprägtes R-Kurvenverhalten nicht relevant [Taj93, Bec93]. Für die getesteten Si_3N_4 - Werkstoffe gilt im wesentlichen die Beziehung $\sigma \sim K_I / \sqrt{c}$. Mit Ausnahme der Werkstoffe Nd/Al-5 und Nd/Al-7 ist stets ein ähnlich großer Maximaldefekt bruchauslösend (Glasphasenanreicherung). Die nach der Griffith -Gleichung (Gl.4) abgeschätzte kritische Defektgröße liegt bei ca. $24 \mu\text{m}$. Die kritische Defektgröße in den Werkstoffen Nd/Al-5 und Nd/Al-7 liegt bei 35 bzw. $14 \mu\text{m}$, wenn für Y der Wert \sqrt{II} verwendet wird.

In Abbildung 25 ist die Rißausbreitung in zwei Si_3N_4 - Werkstoffen (Nd/Al-3 und Nd/Al-5) mit unterschiedlichem Gefüge gezeigt.

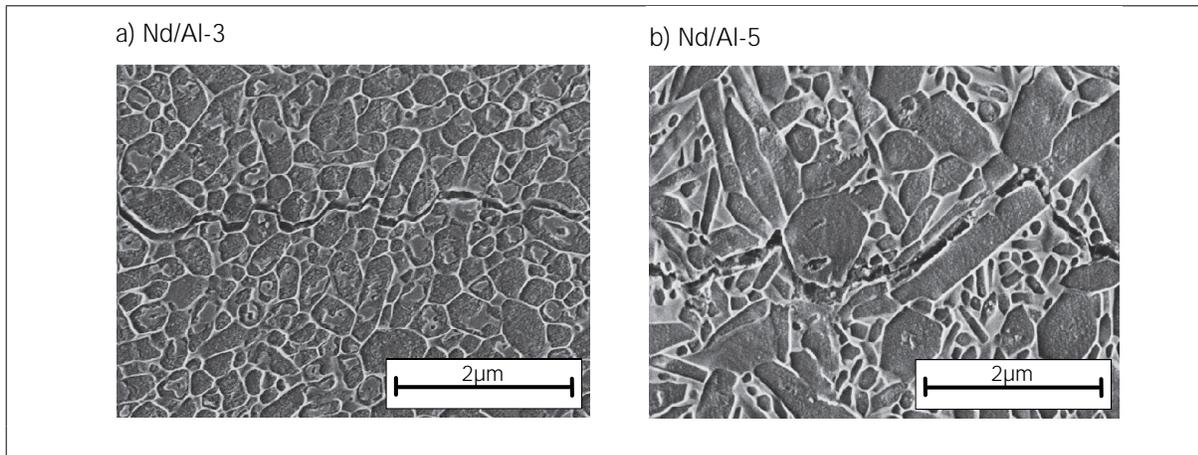


Bild 25: REM-Aufnahmen mit Rißausbreitung in den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-3 und Nd/Al-5 (90 ° Plasmaätzung)

Die bruchauslösenden Defekte in den untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffen waren überwiegend Glasphasenanreicherungen. Finish-Bearbeitungsdefekte können als bruchauslösende Defekte ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2 und Nd/Al-5 untereinander zeigt, daß die Steigerung des K_{Ic} - Wertes nicht zu einer Festigkeitsteigerung führt. Ursache für den steigenden K_{Ic} - Wert ist eine Kornvergrößerung in Richtung Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-5 (Tabelle 8). Diese Kornvergrößerung führt zu einer zunehmenden Verzahnung des Gefüges. Die verzahnten, stäbchenförmigen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ - Kristalle absorbieren mehr Bruchenergie, es kommt zur Rißablenkung (Bild 25b) und pull-out-Effekten, wodurch ein höherer Widerstand gegenüber Rißausbreitung geleistet wird (Anstieg im K_{Ic} - Wert). Die bruchauslösenden Defekte im Werkstoff Nd/Al-5 waren Verunreinigungen (C, Fe), die dazu führten, daß trotz des hohen K_{Ic} - Wertes die Festigkeit nicht weiter anstieg.

Die im Vergleich zu den Werkstoffen Nd/Al-2 und Nd/Al-3 (784...788 MPa) erhöhten Festigkeitswerte der Werkstoffe Nd/Al-4 und Nd/Al-6 (916...955 MPa) sind im wesentlichen auf das höhere Bruchzähigkeitsniveau zurückzuführen, das durch eine veränderte Gefügemorphologie (höherer Streckungsgrad der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ - Körner der Werkstoffe Nd/Al-4 und Nd/Al-6) hervorgerufen wird (Tabelle 8). In den Si_3N_4 - Werkstoffen wurde ein hoher Anteil an interkristallinem Bruch gefunden. Aufgrund der globularen Kornstruktur der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ - Körner in den Werkstoffen Nd/Al-2 und Nd/Al-3, kommt es nicht zu einer intensiven Rißablenkung (Bild 25a) und damit zu geringeren K_{Ic} - und Festigkeitswerten. Eine Erhöhung des Streckgrades in den Werkstoffen Nd/Al-4 und Nd/Al-6 hat eine stärkere Rißverzweigung um die gestreckten $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ - Körner herum zur Folge, die zu einem Anstieg der K_{Ic} - und Festigkeitswerte führt (Bild 22 und 23).

Die durchschnittlichen Festigkeitswerte der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-5, Nd/Al-7 und Nd/Al-8 liegen in einem Bereich zwischen 1100 und 1150 MPa. Auch hier ist eine hohe Reißzähigkeit Ursache für die hohe Raumtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe. Das Gefüge dieser Werkstoffe ist durch langgestreckte β - Si_3N_4 - Körner gekennzeichnet (Tabelle 8).

Die Raumtemperaturfestigkeiten der SiAlON - Werkstoffe lagen in einem Bereich zwischen 650 und 800 MPa. Das Festigkeitsniveau dieser Werkstoffe wird durch den relativ hohen α' -SiAlON - Gehalt und die globulare Kornmorphologie der α' -SiAlON - Phase bestimmt. Mit abnehmendem α' -SiAlON - Gehalt steigen sowohl die K_{Ic} - als auch die Festigkeitswerte dieser Werkstoffe an (Bild 22 und Bild 23).

Nd-Si-O-N - System

Die Festigkeit der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2 und Nd/Si-4 liegt bei ca. 1100 MPa. Für diese Si_3N_4 - Werkstoffe wurde ein K_{Ic} - Wert von 9...10 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ gemessen. Mit steigendem SiO_2 - Gehalt nimmt sowohl der K_{Ic} - als auch der Festigkeitswert der Si_3N_4 - Werkstoffe ab. Die K_{Ic} - Werte lagen in einem Bereich zwischen 8,7...7,6 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$, die Festigkeitswerte zwischen 900...1000 MPa. Ursache für den leichten Rückgang ist die mit steigendem SiO_2 - Gehalt zunehmende Globularisierung der β - Si_3N_4 - Körner im Verlauf des Verdichtungsprozesses. Die Abnahme des Streckungsgrades ist mit einer Abnahme des K_{Ic} - Wertes und der Festigkeit verbunden (Tabelle 8, Bild 22 und 23).

Zusammenfassung:

Besonders günstig für hohe Raumtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe ist eine Zusammensetzung der Korngrenzenphase, die die Entwicklung eines Gefüges mit hohem Streckgrad unterstützt. Das ist der Fall in den aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-5, Nd/Al-7...8 und in den aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Si-2 und Nd/Si-4.

Diese Si_3N_4 - Werkstoffe zeichnen sich durch hohe K_{Ic} - Werte aus ($K_{Ic} > 8 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$). Das Gefüge dieser Si_3N_4 - Werkstoffe ist durch langgestreckte β - Si_3N_4 - Körner gekennzeichnet. Durch das Heißpressen konnten in diesen Werkstoffen sehr hohe Festigkeiten von > 1000 MPa erzielt werden.

4.5.1.2. Raumtemperatureigenschaften der Modellgläser

Die Raumtemperaturfestigkeit von Si_3N_4 - Werkstoffen wird von der Reißzähigkeit (K_{IC}) und der kritischen Defektgröße bestimmt. Für die Reißzähigkeit ist neben der Gefügemorphologie des Si_3N_4 die Bindungsfestigkeit zwischen Korn und Korngrenzenphase von Bedeutung, weil die Reißausbreitung in Siliciumnitrid in Abhängigkeit von der Korngrenzenfestigkeit transkristallin (hohe Korngrenzenfestigkeit) oder interkristallin (niedrige Korngrenzenfestigkeit) verlaufen kann. Da in allen flüssigphasengesinterten Siliciumnitridwerkstoffen ein Anteil Restglasphase zurückbleibt, ist es wichtig, die Eigenschaften dieser Glasphase zu kennen, um zu beurteilen, wie stark die Raumtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der amorphen Sekundärphase bestimmt werden.

Die Raumtemperatureigenschaften von Gläsern mit einem Stickstoffgehalt von 0 äq.% wurden nicht aufgeführt, da sie bis auf G4-0N nicht vollständig röntgenamorph sind. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt vergrößert sich der Glasbildungsbereich.

In Abbildung 26 und 27 sind die Härte und die Reißzähigkeit der Gläser in Abhängigkeit vom Aluminium- und Stickstoffgehalt dargestellt. Die Standardabweichung liegt bei $\pm 10\%$.

Bei der Bestimmung der Mikrohärtigkeit und der Reißzähigkeit über die Indentermethode muß berücksichtigt werden, daß nach Einbringen der Vickersindrücke in die Probenoberfläche halbkreisförmigen "Ausplatzungen" oder eine zeitlich verzögerte Reißausbreitung auftraten. Diese Fehler wurde bei der Bewertung der Ergebnisse beachtet.

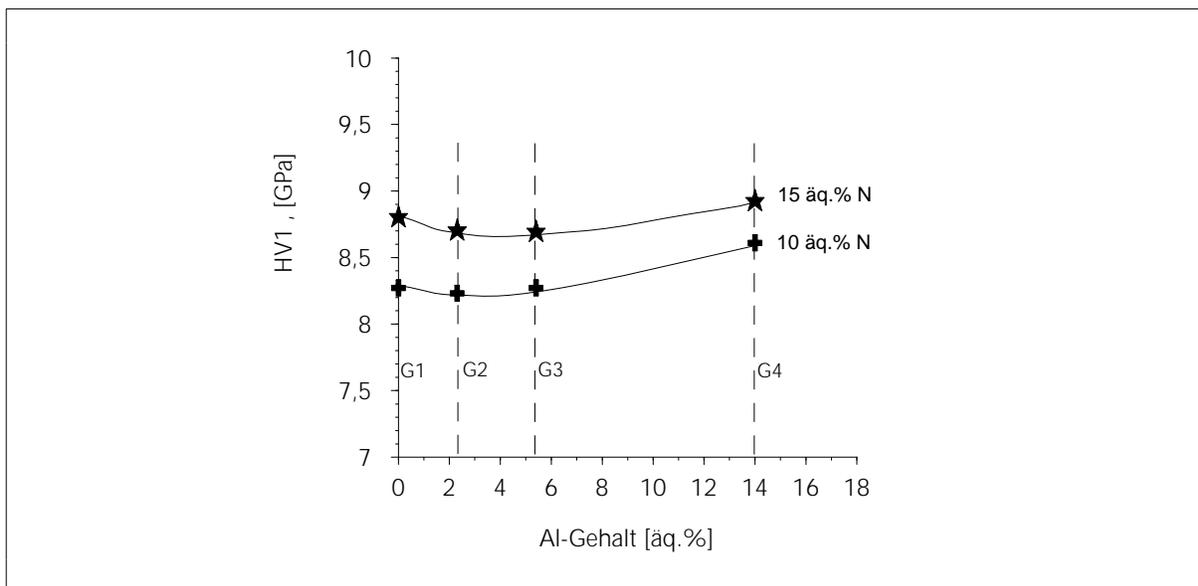


Bild 26: Mikrohärtigkeit der Modellgläser G1, G2, G3 und G4 in Abhängigkeit vom Al- und N - Gehalt

Die Mikrohärtigkeit der untersuchten Modellglasproben zeigte keine eindeutige Abhängigkeit vom Al - Gehalt. In Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt ist dagegen eine Tendenz zu erkennen. Mit zunehmendem N - Gehalt steigt die Mikrohärtigkeit der Modellgläser an. Die Substitution des zweiwertigen Sauerstoffes durch den dreiwertigen Stickstoff führt zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades und der Steifigkeit der Glasstruktur. Ein Anstieg in der Mikrohärtigkeit der Oxinitridgläser mit steigendem N - Gehalt ist die Folge.

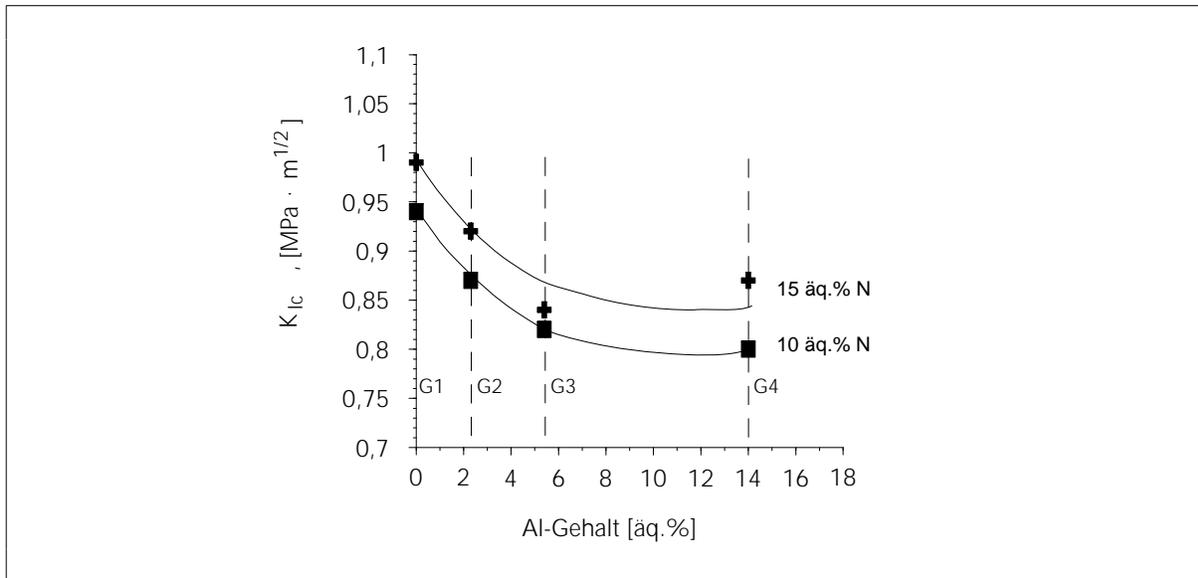


Bild 27: Rißzähigkeit der Modellgläser in Abhängigkeit vom Al- und N - Gehalt

Auch die Rißzähigkeit der Modellglasproben wird durch den Einbau des dreiwertigen Stickstoffs beeinflusst. Mit zunehmendem N - Gehalt stieg die Rißzähigkeit der Modellglasproben. Grund für den Anstieg der Rißzähigkeit ist die Erhöhung des Vernetzungsgrades durch die Sauerstoff-Stickstoff - Substitution in der Glasstruktur. In Abhängigkeit vom Al - Gehalt wurde eine leichte Änderung der Rißzähigkeit der Modellglasproben beobachtet. Mit zunehmendem Al - Gehalt und leichter Reduzierung des Nd - Gehaltes kam es zu einer leichten Abnahme der Rißzähigkeit.

Der über die Ultraschallmethode bestimmte E-Modul der Glasproben lag in einem Bereich von 120 bis 135 MPa und besitzt keine eindeutige Abhängigkeit vom Al - Gehalt (siehe Tabelle 26, Anhang). Die Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt ist dagegen eindeutig und zeigt, übereinstimmend mit den in der Literatur bekannten Werten, daß mit steigendem N - Gehalt der E-Modul zunimmt.

Die Tendenz des Stickstoffes die mechanischen Eigenschaftskennwerte (Mikrohärtigkeit, Rißzähigkeit, E-Modul) von Oxinitridgläsern zu erhöhen, wird in der Literatur mehrfach erwähnt [Ham94, Rou94, Len89].

Eine Interpretation der Raumtemperatureigenschaften der entsprechenden Si_3N_4 - Werkstoffe mit Hilfe der Ergebnisse zu den Raumtemperatureigenschaften der Modellgläser ist problematisch, da sich die Härte- und K_{Ic} - Werte nur in einem sehr kleinen Intervall in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser ändern.

Die ermittelten Tendenzen korrelieren nicht mit den Eigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe. Das kann dadurch bedingt sein, daß die Glasphase in den Si_3N_4 - Werkstoffen einen höheren Stickstoffgehalt besitzt. Andererseits ist der Rißverlauf auch von den sich ausbildenden Spannungen abhängig, die wiederum von der Differenz der thermischen Ausdehnung abhängen.

Da in allen Si_3N_4 - Werkstoffen ein hoher Anteil an interkristallinem Bruch vorhanden ist, wird der K_{Ic} - Wert der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe im wesentlichen von Gefügemorphologie, insbesondere Streckgrad und Korngröße, und weniger von den sich nur gering ändernden Glaseigenschaften abhängig sein.

Zusammenfassung:

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Gläser bewirkt nur geringe Veränderungen der mechanischen Glaseigenschaften. Die ermittelten Tendenzen korrelieren nicht mit den Raumtemperatureigenschaften der entsprechenden Si_3N_4 - Werkstoffe. Die Änderung der Eigenschaften der Gläser im System Nd-Al-Si-O-N bei Raumtemperatur spielen somit nur eine untergeordnete Rolle für das Raumtemperaturverhalten von Siliciumnitrid. Der Einfluß der Gefügemorphologie (Streckgrad, Korngröße) ist wesentlich größer.

4.5.2. Hochtemperaturverhalten

Nachfolgend wird das Hochtemperaturverhalten der drei Si_3N_4 - Werkstoffgruppen diskutiert. Das Ziel der Untersuchungen bestand darin die Werkstoffvarianten zu charakterisieren, um den Einfluß der unterschiedlichen Korngrenzenphasenzusammensetzung zu bestimmen. Nachfolgende Untersuchungen an Modellglasproben sollen die gefundenen Abhängigkeiten unterstützen (Kap. 4.5.2.2.).

4.5.2.1. Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe

Das Hochtemperaturverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen hängt neben dem K_{Ic} - Wert und der kritischen Defektgröße von Oxidations-, langsamen Rißwachstums- und Kriecherscheinungen ab. Der Einfluß der letzten drei Faktoren ist bei Kurzzeittests allerdings nur gering. Um den Einfluß dieser Faktoren auf das Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe zu beurteilen, sind Langzeituntersuchungen im Hochtemperaturbereich notwendig.

In Abhängigkeit von der Art und Menge der verwendeten Sinteradditive traten Unterschiede im Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe auf.

In Tabelle 12 sind die Festigkeiten bei 1400 °C (Vakuum) sowie das Kriech- und Oxidationsverhalten der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe zusammengestellt.

Tabelle 12: Hochtemperatüreigenschaften der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe

Werkstoff	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$ [MPa]	$\epsilon_{100\text{MPa}}$ 10 ⁵ [1/h]	$\epsilon_{150\text{MPa}}$ 10 ⁵ [1/h]	$\epsilon_{200\text{MPa}}$ 10 ⁵ [1/h]	$\epsilon_{300\text{MPa}}$ 10 ⁵ [1/h]	$K_{\text{ox } 1400^\circ\text{C}}$ 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	$K_{\text{ox } 1450^\circ\text{C}}$ 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	$K_{\text{ox } 1500^\circ\text{C}}$ 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]
Nd/Al-2	461 ± 26	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-3	333 ± 22	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 100 h	-	-
Nd/Al-4	813 ± 44	20,0	Bruch nach 3h	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-5	736 ± 45	Abbruch nach 1 h	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-6	879 ± 19	8,4	20,0	25,0	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-7	913 ± 60	3,5	6,2	9,4	-	7,1	15,9	160
Nd/Al-8	936 ± 17	4,0	5,5	9,6	-	7,1	16,9	160

Fortsetzung Tabelle 12:

Werkstoff	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$ [MPa]	$\dot{\epsilon}_{100\text{MPa}}$ 10^5 [1/h]	$\dot{\epsilon}_{150\text{MPa}}$ 10^5 [1/h]	$\dot{\epsilon}_{200\text{MPa}}$ 10^5 [1/h]	$\dot{\epsilon}_{300\text{MPa}}$ 10^5 [1/h]	$K_{\text{ox } 1400^\circ\text{C}}$ 10^{11} [kg ² /m ⁴ ·s]	$K_{\text{ox } 1450^\circ\text{C}}$ 10^{11} [kg ² /m ⁴ ·s]	$K_{\text{ox } 1500^\circ\text{C}}$ 10^{11} [kg ² /m ⁴ ·s]
Sialon-1	662 ± 23	16,0	22,0	36,0	-	Abbruch nach 300 h	-	-
Sialon-2	678 ± 25	34,0 Abbruch nach 18 h	-	-	-	Abbruch nach 300 h	-	-
Sialon-3	604 ± 73	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Si-2	831 ± 17	3,0	4,0	4,9	5,0 (273 h)	2,2	5,2	61
Nd/Si-4	700 ± 52	3,4	6,0	8,4	10,5 (50 h)	1,9	4,3	43
Nd/Si-6	558 ± 36	2,8	6,3	9,7	Bruch nach 14 h	1,7	5,4	33
Nd/Si-8	551 ± 27	4,1	8,7	12,0	Bruch nach 50 min	1,4	4,6	30
Nd/Si-9	508 ± 39	9,1	18,0	56,0	-	1,3	4,9	29
Nd/Si-10	476 ± 88	11,0	21,0	-	-	2,0	5,2	28
Nd/Si-11	479 ± 88	8,8	15,0	-	-	1,5	5,0	24
Nd/Si-12	558 ± 67	9,1	18,2	-	-	1,3	4,8	26

In Abbildung 28, 29 und 30 sind die Hochtemperatureigenschaften der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe graphisch dargestellt. Abbildung 28 führt das Verhältnis der Biegebruchfestigkeit bei 1400 °C zur Raumtemperaturfestigkeit der Si₃N₄ - Werkstoffe auf. Die Abbildung 29 zeigt die Werte der Oxidationskonstanten K_{ox} bei unterschiedlichen Temperaturen (1400, 1450, 1500 °C) im Vergleich. Und die Abbildung 30 ist eine graphische Darstellung der Kriechraten der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe bei unterschiedlichen Biegespannungen (100, 150, 200 MPa / 1400 °C).

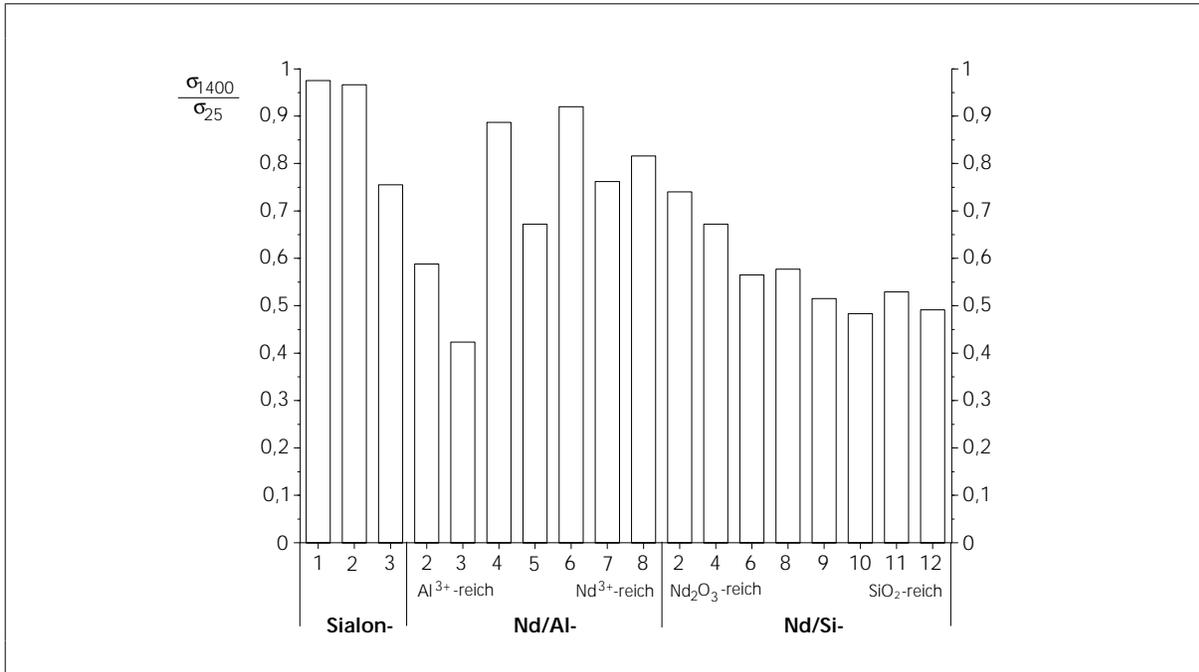


Bild 28: Festigkeitsverhältnis (σ_{4BB} bei 1400 °C zu σ_{4BB} bei 25 °C) der Si₃N₄ - Werkstoffe aus den 3 Werkstoffgruppen: Sialon, Nd/Al und Nd/Si (siehe Kap. 4.5.2.1.1.)

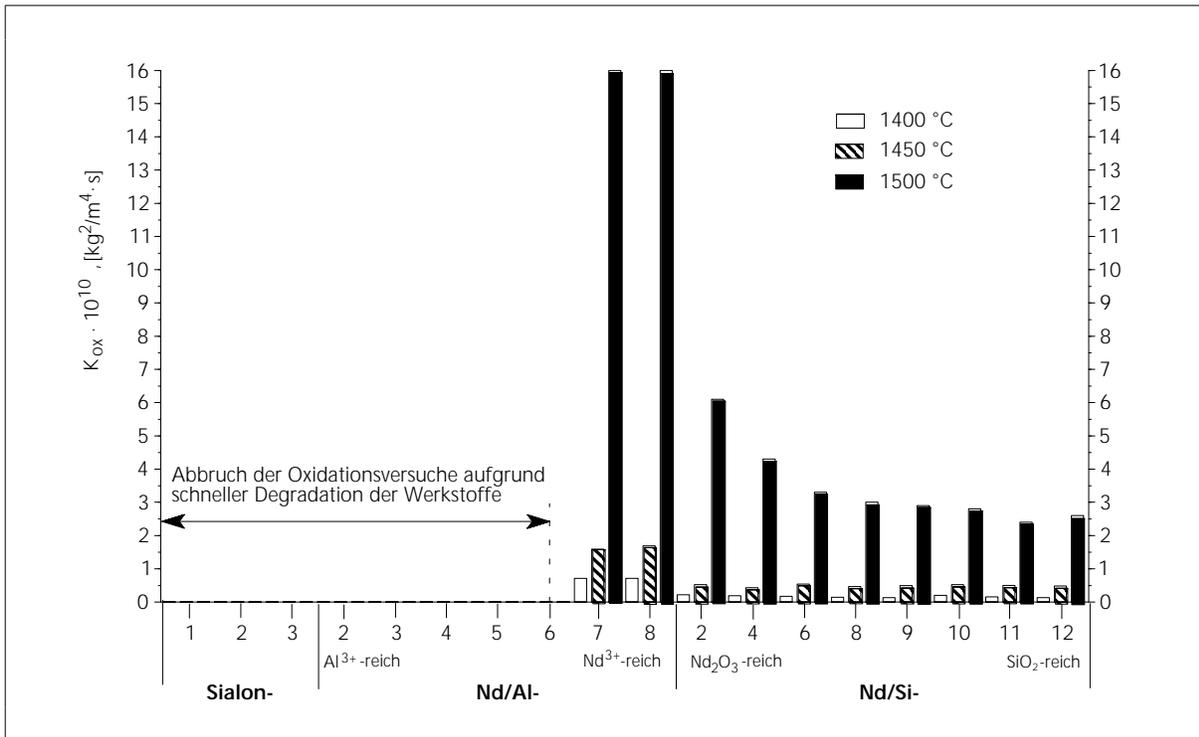


Bild 29: Oxidationskonstanten der Si₃N₄ - Werkstoffe aus den 3 Werkstoffgruppen: Sialon, Nd/Al und Nd/Si bei unterschiedlichen Temperaturen: 1400, 1450 und 1500 °C (siehe Kap. 4.5.2.1.2.)

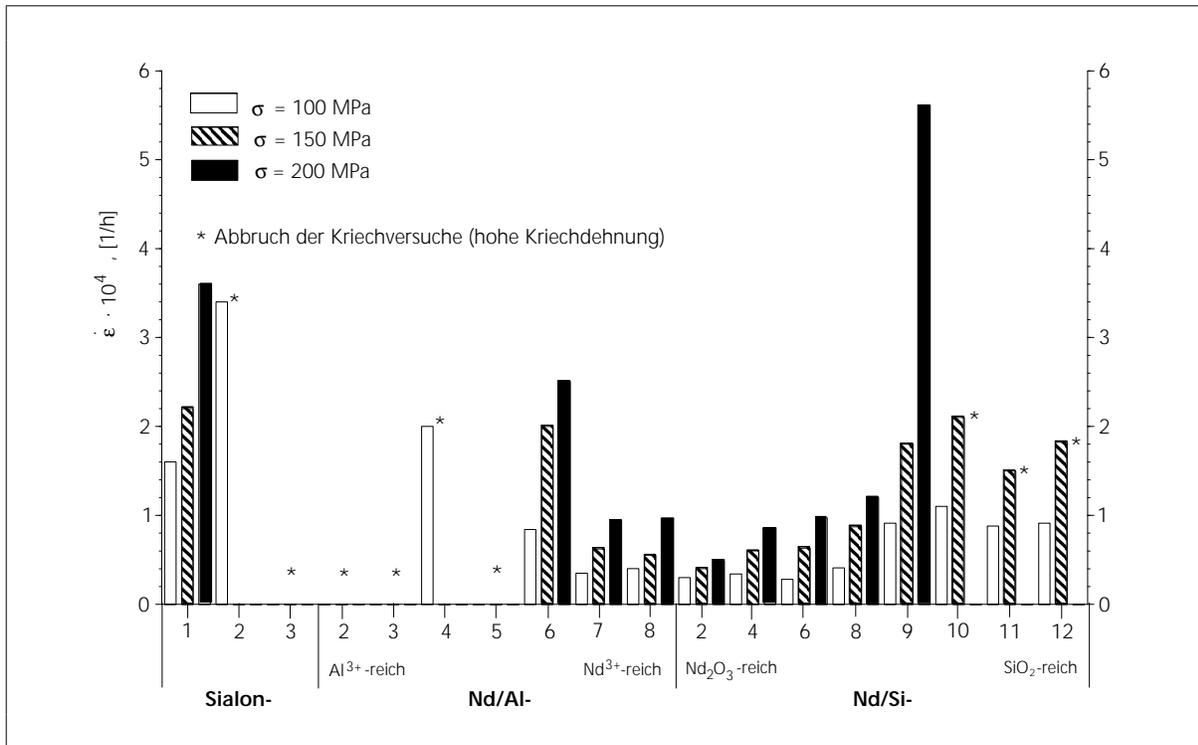


Bild 30: Kriechgeschwindigkeiten der Si_3N_4 - Werkstoffe aus den 3 Werkstoffgruppen: Sialon, Nd/Al und Nd/Si bei unterschiedlichen Spannungen: 100, 150 und 200 MPa (Biegebelastung, 1400 °C) (siehe Kap. 4.5.2.1.3.)

4.5.2.1.1. Hochtemperaturfestigkeit (1400 °C, Vakuum)

Die Hochtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe wurde an durchschnittlich 10 Proben bestimmt. Neben den für die Raumtemperaturfestigkeit bestimmenden Größen, wie K_{Ic} und kritische Defektgröße, spielen mit steigender Temperatur das Erweichen der amorphen Korngrenzenphase und damit verbundene Prozesse eine wesentliche Rolle. Ein positiver Effekt der dabei auftreten kann, ist das Ausheilen von spannungsinduzierten Rissen durch die viskose Glasphase.

Nd-Al-Si-O-N - System

Die Hochtemperaturfestigkeitswerte der SiAlON - Werkstoffe sind im Vergleich zu ihren Raumtemperatureigenschaften sehr gut. Trotz des hohen Al_2O_3 - bzw. AlN - Gehaltes in den Ausgangszusammensetzungen der Werkstoffe der Festigkeitsverlust bei 1400 °C nur gering. Die Festigkeitswerte lagen bei 650 MPa. Diese hohe Kurzzeitfestigkeit bei 1400 °C kann mit dem verstärkten Einbau von Elementen aus der Korngrenzenphase (Nd, Al) in die α - Si_3N_4 - Körner (α' -SiAlON) erklärt werden. Der partielle Rückgang der Konzentration der Additivelemente Nd

und Al führt neben der Senkung des Glasphasenanteils zu einer partiellen Anhebung der Glasphasenviskosität zwischen den α' -SiAlON - Körnern und somit zu einer relativ hohen Kurzzeitfestigkeit bei 1400 °C [Eks92, Cao91, Wöt89].

Der Festigkeitsverlust der aluminiumreichen Werkstoffe Nd/Al-2 und Nd/Al-3 bei hohen Temperaturen ist sehr groß. Die Festigkeit dieser Si_3N_4 - Werkstoffe sank bei einer Temperatur von 1400 °C auf ca. 400 MPa. Der Stabilitätsverlust ist auf den hohen Al_2O_3 - bzw. AlN - Gehalt in der Ausgangszusammensetzung der Werkstoffe zurückzuführen, der die Bildung einer durchgehend amorphen niedrigviskosen Korngrenzenphase unterstützt, deren Viskosität bei Temperaturen über 900 °C stark abnimmt.

Mit abnehmendem Al_2O_3 - bzw. AlN - Gehalt und zunehmendem Nd_2O_3 - Gehalt steigt die Hochtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-4...6 auf Werte um 800 MPa. Grund für den Anstieg der Hochtemperaturfestigkeit der Werkstoffe ist der zunehmende Kristallisationsgrad der Sekundärphase und der damit sinkende Anteil an Restglasphase. Der Festigkeitsverlust bei 1400 °C für den Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-5 lag bei ca. 360 MPa. Für die Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-4 und Nd/Al-6 ist der Festigkeitsverlust bei 1400 °C sehr gering. Er lag bei ca. 100 MPa. Eine Senkung der Spannung an der Reißspitze durch eine Al-reiche, niedrigviskose Restglasphase kann als mögliche Ursache dafür gesehen werden.

Si_3N_4 - Werkstoffe mit einem sehr geringen Al- (< 1 Masse % Al_2O_3 bzw. AlN) und einem hohen Nd - Gehalt (ca. 16 Masse% Nd_2O_3) besitzen bei 1400 °C sehr hohe Festigkeitswerte (Nd/Al-7...8). Die Festigkeit dieser Werkstoffe bei 1400 °C betrug mehr als 900 MPa. Allerdings ist der Festigkeitsverlust gegenüber der Raumtemperaturfestigkeit wesentlich größer als für die Werkstoffe Nd/Al-4 und Nd/Al-6. Grund für die hohe Kurzzeitfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7...8 bei 1400 °C ist sowohl das hohe Raumtemperatur-Eigenschaftspotential dieser Werkstoffe als auch der hohe Kristallisationsgrad der Sekundärphase und der damit verbundene geringe Anteil an Restglasphase.

Nd-Si-O-N - System

In Abbildung 31 sind die Hochtemperaturfestigkeitswerte der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe dargestellt.

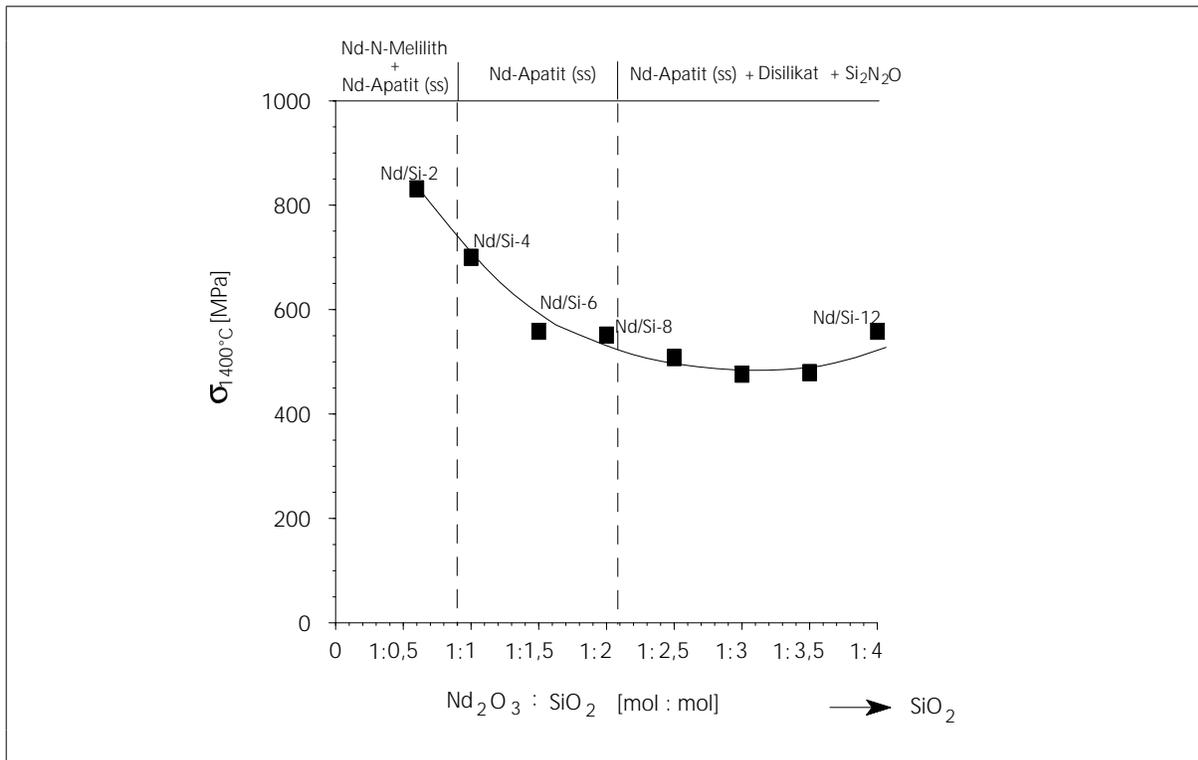


Bild 31: Abhängigkeit der Hochtemperaturfestigkeit der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe vom $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis

Mit zunehmendem SiO_2 - Gehalt nimmt die Hochtemperaturfestigkeit der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2, Nd/Si-4, Nd/Si-6 und Nd/Si-8 von 831 auf 551 MPa ab. Bei einem weiteren Anstieg des SiO_2 - Gehaltes in den Werkstoffen Nd/Si-9...12 bewegt sich die Hochtemperaturfestigkeit in einem Bereich zwischen 500...450 MPa. Der Rückgang der Hochtemperaturfestigkeit mit steigendem SiO_2 - Gehalt kann mehrere Ursachen haben. Die Kristallisation Nd_2O_3 -reicherer Phasen (Nd-Apatit (ss)) als es dem Gleichgewicht entspricht, führt zur Bildung einer sehr SiO_2 - reichen Restglasphase mit geringem Nd-Gehalt. Aber auch das Niveau der Raumtemperaturfestigkeit der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe übt einen Einfluß auf die Festigkeitswerte bei hohen Temperaturen aus. Bild 28 zeigt das Verhältnis der Hochtemperaturfestigkeit zur Raumtemperaturfestigkeit.

Zusammenfassung:

Bei der Hochtemperaturfestigkeit von flüssigphasengesinterten Si_3N_4 - Werkstoffen spielen neben der Rißzähigkeit und der kritischen Defektgröße Erscheinungen, die mit dem Erweichen der amorphen Korngrenzphase in Zusammenhang stehen, eine wesentliche Rolle. Eine Schmelzphasenzusammensetzung, die die Bildung eines Gefüges mit hohem Streckgrad

unterstützt, nach dem Abkühlen zu einem hohen Kristallisationsgrad der Korngrenzenphase führt und eine Ausheilung von spannungsinduzierten Rissen im Verlauf der Hochtemperaturbelastung ermöglicht, ist die Voraussetzung für einen Si_3N_4 - Werkstoff mit einer hohen Hochtemperatur-Kurzzeitfestigkeit.

Von den untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffen zeichnen sich die aluminiumhaltigen Werkstoffe Nd/Al-4...8 und die aluminiumfreien Werkstoffe Nd/Si-2 und Nd/Si-4 durch ein hohes Niveau an Kurzzeit-Hochtemperaturfestigkeit (1400 °C, Vakuum) aus. Die Festigkeiten lagen in einem Bereich zwischen 700 und 900 MPa. Diese Si_3N_4 - Werkstoffe besitzen alle ein Gefüge mit hohem Streckgrad. Die Korngrenzenphase ist Nd_2O_3 - reich und überwiegend kristallin. In den Werkstoffen Nd/Al-4...6 spielen zusätzlich Rißausheilungsprozesse durch die niedrigviskose Al-haltige Restglasphase eine Rolle.

Langzeithochtemperaturverhalten

4.5.2.1.2. Oxidationsverhalten

Die Standzeit von Si_3N_4 - Werkstoffen bei hohen Temperaturen an Luft wird insbesondere durch die Sauerstoffdiffusion in den Werkstoff hinein und den damit verbundenen Prozessen, wie Gas- und Porenbildung, bestimmt. Ziel der Oxidationsuntersuchungen ist zu erkennen, ob es über die Verschiebung der Zusammensetzung der kristallinen Korngrenzenphasen und der Restglasphase möglich ist, diese oxidationsbedingten Degradationsprozesse im Si_3N_4 - Gefüge zu unterdrücken. Über die Erzeugung einer defektarmen SiO_2 -reichen Passivierungsschicht zwischen der Sauerstoffatmosphäre und dem Si_3N_4 im Inneren der Werkstoffe soll die Einwärtsdiffusion des Sauerstoffes herabgesetzt werden.

Die Auswertung der Oxidationsergebnisse ergab eine definierte Korrelation der Oxidationsbeständigkeit der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe von der Konstitution der Sekundärphase und damit von der Art und Menge der Sinteradditive.

In Abbildung 32 ist für ausgewählte Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Al-7, Nd/Si-2, Nd/Si-12) die Abhängigkeit der Masseänderung von der Oxidationsdauer bei 1400 und 1500 °C dargestellt.

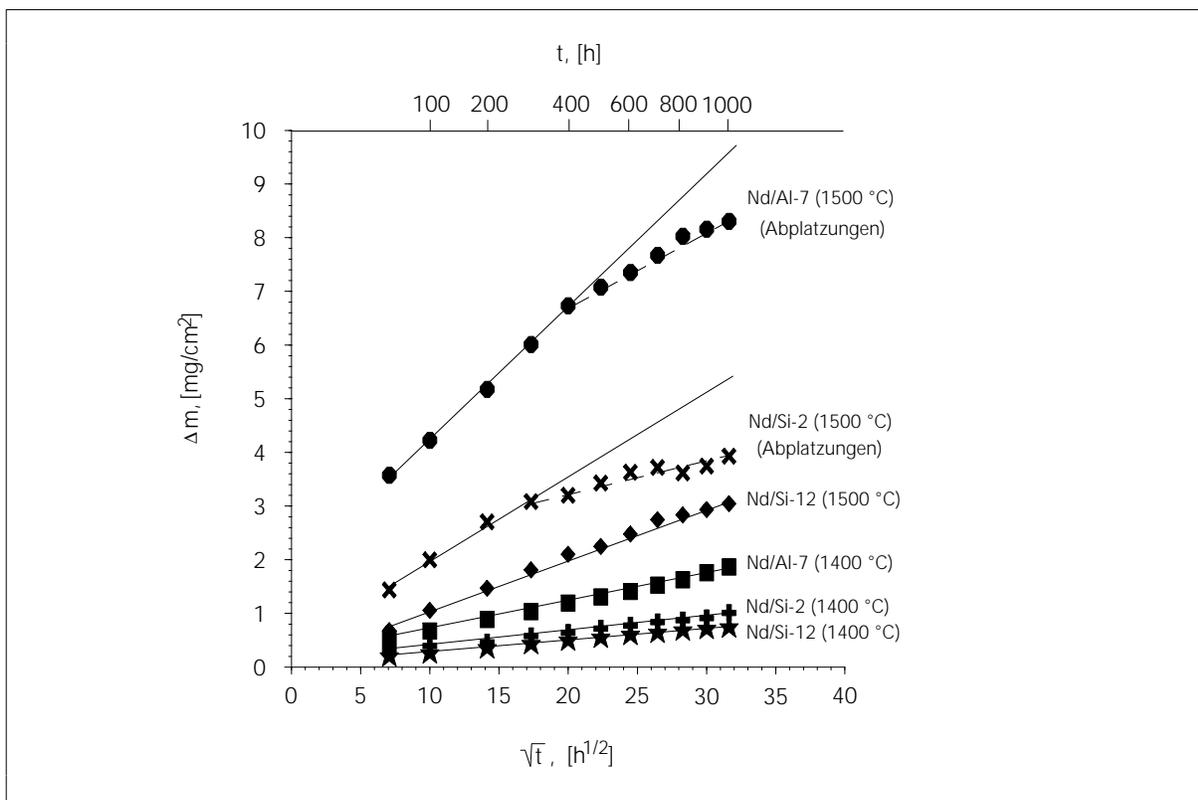


Bild 32: Masseänderung in Abhängigkeit von der Zeit (\sqrt{t}) für die Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7, Nd/Si-2 und Nd/Si-12 (1400 °C, 1500 °C)

Die Masseänderung der in Abbildung 32 aufgeführten Si_3N_4 - Werkstoffe im Verlauf der Oxidation bei einer Temperatur von 1400 °C zeigt eine parabolische Abhängigkeit von der Zeit, was mit der Bildung einer schützenden Oxidationsschicht auf der Oberfläche der Si_3N_4 - Werkstoffe verbunden ist. Bei einem Anstieg der Oxidationstemperatur auf 1500 °C traten Unterschiede im Verlauf der Masseänderung der Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Al-7 und Nd/Si-2) im Vergleich zum SiO_2 - reichen Werkstoff Nd/Si-12 auf. Zu Beginn der Oxidation bei 1500 °C zeigen die Nd_2O_3 - reichen Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 einen hohen Massezuwachs. Nach ca. 400 h kommt es zu einem Abknicken im Verlauf der Masseänderung. Dieser Rückgang im Massezuwachs ist mit einem Abplatzen der Oxidationsschicht im Verlauf des Abkühlprozesses zu erklären.

Oxidationskinetik

Für die Beschreibung der Oxidationsprozesse wurde die Zeitabhängigkeit der Masseänderung (Δm) über einen Zeitbereich (t) von 50 bis 1000 h untersucht. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit vom Typ: $\Delta m = b \cdot t^c$. Die experimentell ermittelten Werte der Masseänderung in Abhängigkeit von der Zeit wurden mittels Regressionsanalyse ausgewertet. In Tabelle 13 sind die Werte des Regressionskoeffizienten R, des Exponenten c und des Koeffizienten b angegeben. Bei einem c-Wert von 0,5 ergibt sich ein parabolisches Wachstumsgesetz der Oxidschicht.

Tabelle 13: Regressionsanalyse des Oxidationsverhaltens

T_{oxi} [°C]		Nd/Al-7	Nd/Al-8	Nd/Si-2	Nd/Si-4	Nd/Si-6	Nd/Si-8	Nd/Si-9	Nd/Si-10	Nd/Si-11	Nd/Si-12
1400	c	0,43	0,42	0,43	0,43	0,43	0,46	0,49	0,49	0,50	0,49
	b	-4,56	-4,53	-4,62	-4,60	-4,67	-5,14	-5,36	-5,30	-5,37	-5,38
	R	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
1450	c	0,29	0,29	0,39	0,37	0,35	0,46	0,51	0,52	0,51	0,52
	b	-3,40	-3,40	-4,55	-4,23	-4,21	-4,84	-5,22	-5,31	-5,24	-5,28
	R	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
1500	c	0,30	0,30	0,30	0,31	0,41	0,43	0,47	0,46	0,47	0,50
	b	-2,68	-2,79	-3,04	-3,46	-3,52	-4,23	-4,24	-4,32	-4,51	-4,65
	R	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99

Die c - Werte aus der Regressionsanalyse liegen in einem Bereich zwischen 0,29 und 0,52. Besonders deutlich wird das Abweichen vom parabolischen Wachstumsgesetz der Oxidationsschicht im Fall der Nd₂O₃ - reichen Si₃N₄ - Werkstoffe (Bild 32).

Die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation (K_{ox}) wurden über den Anstieg der Geraden aus der Abhängigkeit der Masseänderung von der Zeit (\sqrt{t}) bestimmt (Bild 32). In Tabelle 14 sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten K_{ox} der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe aufgeführt. Im Fall der Nd₂O₃ - reichen Si₃N₄ - Werkstoffe ist der K_{ox} - Wert stärker fehlerbehaftet. Durch das Abplatzen der Oxidationsschicht im Verlauf der Abkühlprozesse entspricht der verzeichnete Massezuwachs nicht der Realität. Der Anstieg der Kurve müßte steiler verlaufen. Für die Nd₂O₃ - reichen Werkstoffe (Nd/Al-7...8, Nd/Si-2) wird ein K_{ox} - Wert angegeben, der einem Zeitbereich von 50...400 h zuzuordnen ist.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten der oxidierten Si₃N₄ - Werkstoffe ($\pm 5\%$)

T_{oxi} [°C]	K_{ox} , [kg ² /m ⁴ .s]									
	Nd/Al-7	Nd/Al-8	Nd/Si-2	Nd/Si-4	Nd/Si-6	Nd/Si-8	Nd/Si-9	Nd/Si-10	Nd/Si-11	Nd/Si-12
1400	7,1·10 ⁻¹¹	7,1·10 ⁻¹¹	2,2·10 ⁻¹¹	1,9·10 ⁻¹¹	1,7·10 ⁻¹¹	1,4·10 ⁻¹¹	1,3·10 ⁻¹¹	2,0·10 ⁻¹¹	1,5·10 ⁻¹¹	1,3·10 ⁻¹¹
1450	1,6·10 ⁻¹⁰	1,7·10 ⁻¹⁰	5,2·10 ⁻¹¹	4,3·10 ⁻¹¹	5,4·10 ⁻¹¹	4,6·10 ⁻¹¹	4,9·10 ⁻¹¹	5,2·10 ⁻¹¹	5,0·10 ⁻¹¹	4,8·10 ⁻¹¹
1500	1,6·10 ⁻⁹	1,6·10 ⁻⁹	6,1·10 ⁻¹⁰	4,3·10 ⁻¹⁰	3,3·10 ⁻¹⁰	3,0·10 ⁻¹⁰	3,0·10 ⁻¹⁰	2,8·10 ⁻¹⁰	2,4·10 ⁻¹⁰	2,6·10 ⁻¹⁰

Von Persson et al. [Per93], Taut [Tau94] und Gogotsi [Gog93] werden für dichte Si₃N₄ - Werkstoffe Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation (1400...1500 °C) im Bereich zwischen 5·10⁻¹⁰...5·10⁻⁹ kg²/cm⁴.s genannt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe Nd/Al-7...8 und Nd/Si-2...12 liegen unterhalb dieses Bereiches und sind vergleichbar mit Werten die Wötting et al. [Wöt97] für einen β -Si₃N₄ - Werkstoff mit minimalem Additivgehalt (Y₂O₃) angibt (7·10⁻¹²...2·10⁻¹¹ kg²/cm⁴.s (1400 °C)).

In Abbildung 33 sind die Werte der Oxidationskonstante im Vergleich zu Literaturwerten graphisch dargestellt. Die hinsichtlich einer Verbesserung in der Langzeit-Hochtemperatur-Beständigkeit, speziell im Oxidationsverhalten, erzielten Ergebnisse sind besonders im Vergleich zu Al-haltigen Si₃N₄ - Werkstoffen ersichtlich. Bis 1400 °C zeigen die aluminiumhaltigen Si₃N₄ - Werkstoffe Nd/Al7...8 trotz erhöhtem Additivgehalt (ca. 10 Vol.%) eine akzeptable Oxidationsbeständigkeit. Die aluminiumfreien Si₃N₄ - Werkstoffe Nd/Si-2...12 besitzen bis 1450 °C eine gute Oxidationsbeständigkeit.

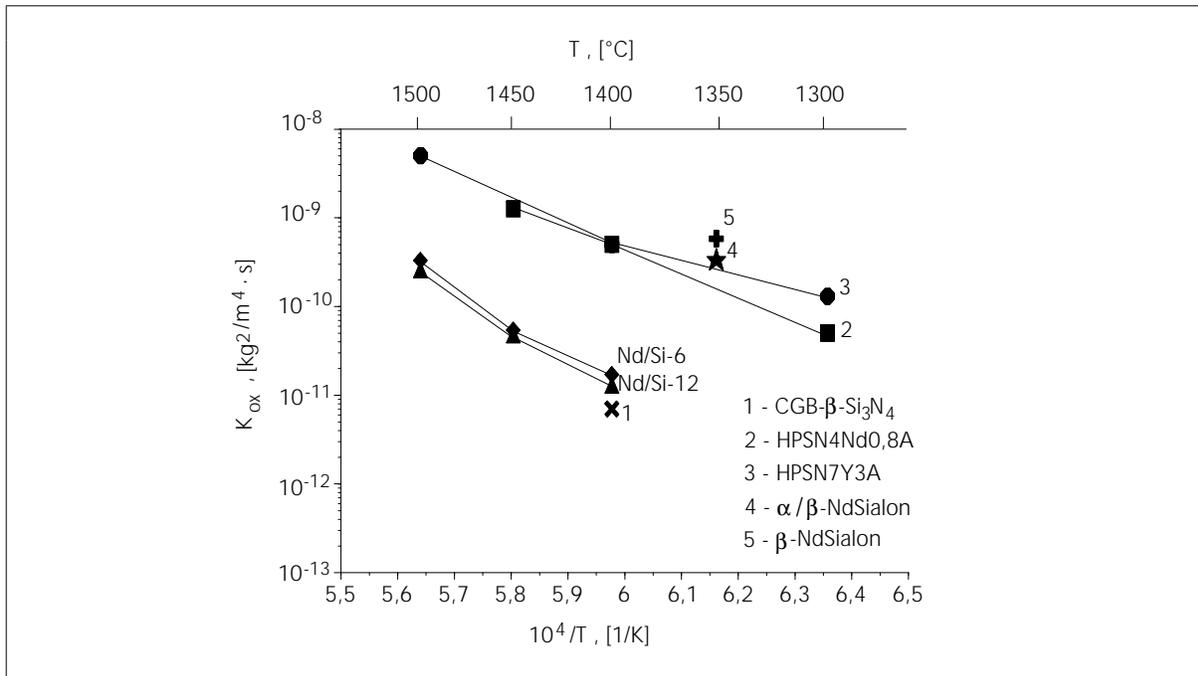


Bild 33: Vergleich des Oxidationsverhaltens der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-6 und Nd/Si-12 mit Literaturdaten (1-[Gog93], 2-[Wöt97], 3-[Tau94], 4, 5-[Per93])

Aktivierungsenergien für die Oxidation der Si_3N_4 - Werkstoffe

Die treibende Kraft für die Oxidation von Si_3N_4 - Werkstoffen ist die geringere freie Energie des Oxides im Vergleich zu Siliciumnitrid und Sauerstoff. Die zuzuführende Energie, die notwendig ist den stabileren Energiezustand zu erreichen bzw. die Oxidationsprozesse zu aktivieren, ist die Aktivierungsenergie. Sie läßt sich ermitteln, indem die Geschwindigkeit der Zustandsänderung (Masseänderung) gemessen und gemäß der logarithmierten Form der Arrhenius-Gleichung, $\ln(dm/dt) = \ln K - E_a/RT$, $\ln(dm/dt)$ über $1/T$ aufgetragen wird. Über den Anstieg der Geraden wird die Aktivierungsenergie für die Oxidation bestimmt.

Aus der Kenntnis der Aktivierungsenergien kann auf die Art der den Zustandsänderungen zugrundeliegenden atomaren Vorgängen geschlossen werden, da für die unterschiedlichen, thermisch aktivierten Vorgänge, wie Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Diffusion, Kriechen oder viskoses Fließen, unterschiedliche Aktivierungsenergien erforderlich sind.

In Abbildung 34 ist die Abhängigkeit der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten (K_{ox}) von der Oxidationstemperatur ($1/T$) dargestellt.

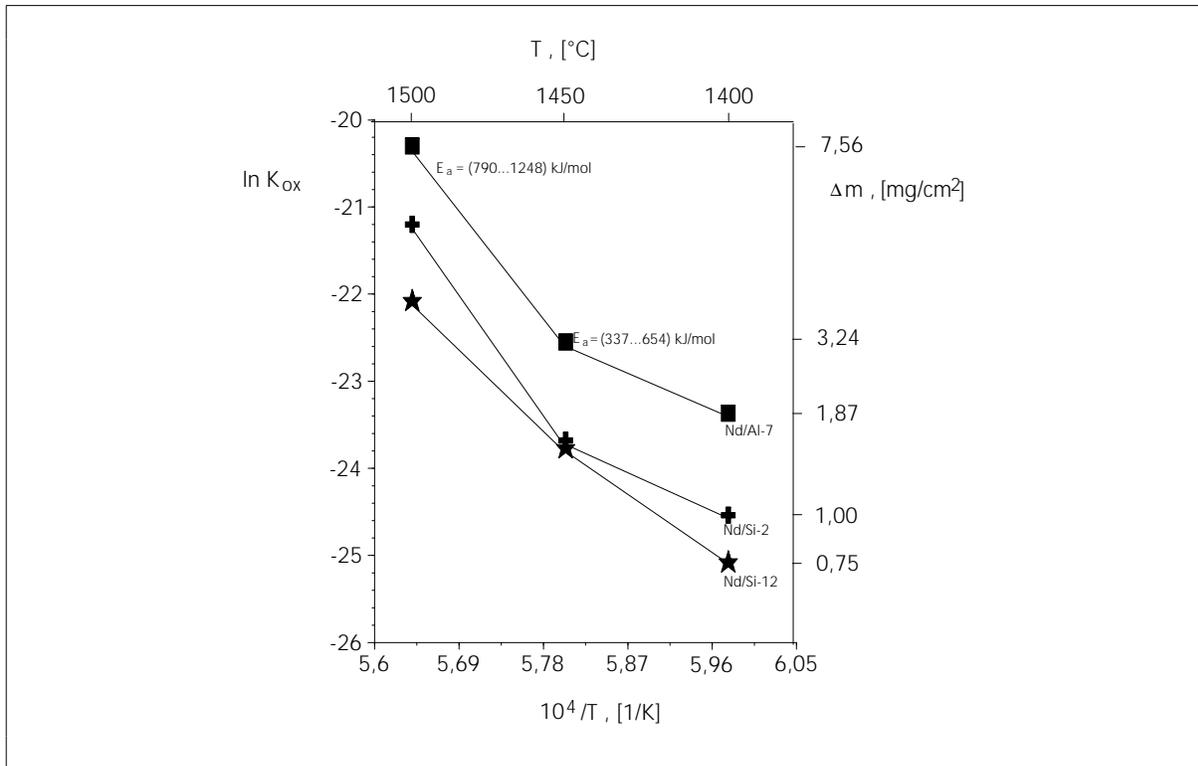


Bild 34: Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur (1000 h)

In Tabelle 15 sind die Werte der Aktivierungsenergien für die Oxidation der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe angegeben.

Tabelle 15: Oxidations-Aktivierungsenergien der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe

T , [°C]	E _a , [kJ/mol]									
	Nd/Al-7	Nd/Al-8	Nd/Si-2	Nd/Si-4	Nd/Si-6	Nd/Si-8	Nd/Si-9	Nd/Si-10	Nd/Si-11	Nd/Si-12
1400-1450	337	418	418	385	565	578	654	463	578	616
1450-1500	1172	1142	1248	1170	919	951	915	849	790	853

Nd-Si-Al-O-N - System

Die Aktivierungsenergie für die Oxidation der Al - haltigen Si₃N₄ - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1450 °C lag in einem Bereich zwischen 337 und 418 kJ/mol. Im Temperaturbereich zwischen 1450 und 1500 °C stieg die Aktivierungsenergie auf Werte zwischen 1172 und 1142 kJ/mol. Der Anstieg der Aktivierungsenergie läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei Temperaturen oberhalb 1450 °C eine Änderung im Oxidationsmechanismus auftritt. Für das Stoffsystem Y-Si-Al-O-N wird eine minimale Eutektiktemperatur von 1310 °C [Mea91] angegeben. Da der Anteil an AlN bzw.

Al_2O_3 in den Werkstoffen Nd/Al-7...8 aber sehr gering ist und nicht in die kristallinen Phasen der Oxidationsschicht eingebaut wird, kann bei den Oxidationsbetrachtungen vom Stoffsystem Y-Si-O-N bzw. Nd-Si-O-N ausgegangen werden. Die minimale Eutektiktemperatur für dieses System (Nd-Si-O-N) wird mit $1450\text{ }^\circ\text{C}$ [Tho90] angegeben. Das bedeutet, daß ab $1450\text{ }^\circ\text{C}$ und darüber in der Oxidationsschicht Schmelzprozesse auftreten können. Für eine Änderung in der Art des Oxidationsmechanismus ab Temperaturen $>1450\text{ }^\circ\text{C}$ sprechen auch die Werte der Aktivierungsenergie die von Echeberria et al. [Ech90] und Taut [Tau94] bestimmt wurden. In einem Temperaturbereich von $1250\text{...}1425\text{ }^\circ\text{C}$ lagen die von Echeberria et al. an Si_3N_4 - Werkstoffen mit CeO_2 und Al_2O_3 als Additive bestimmten Werte der Aktivierungsenergie bei ca. 350 kJ/mol . Auch die E_a -Werte von Taut für Si_3N_4 - Werkstoffe mit Y_2O_3 und Al_2O_3 in einem Temperaturbereich von $1000\text{...}1450\text{ }^\circ\text{C}$ liegen noch in einem Intervall zwischen 250 und 450 kJ/mol . Mit Anstieg der Oxidationstemperatur auf Werte oberhalb $1450\text{ }^\circ\text{C}$ steigen die Werte der Aktivierungsenergie deutlich an. Sie liegen dann in einem Bereich zwischen $660\text{...}1070\text{ kJ/mol}$ [Tau94, Eche90, Ech89].

Nd-Si-O-N - System

Für die aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Si-2...12) wurden im Temperaturbereich zwischen 1400 und $1450\text{ }^\circ\text{C}$ Aktivierungsenergien von 385 bis 654 kJ/mol bestimmt. Mit steigendem SiO_2 - Gehalt kommt es zu einem leichten Anstieg der Aktivierungsenergie, was mit der steigenden Viskosität der SiO_2 -reicheren Restglasphase der Werkstoffe Nd/Si-9...12 und der geringeren Sauerstoffdiffusion erklärt werden kann. Die Werte der Aktivierungsenergien sind vergleichbar mit Werten von Babini et al. [Bab84], der für dichte Si_3N_4 - Werkstoffe mit Y_2O_3 und SiO_2 als Additive eine Aktivierungsenergie von 475 kJ/mol ($1100\text{...}1350\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmte.

Im Temperaturbereich zwischen $1450\text{ }^\circ\text{C}$ und $1500\text{ }^\circ\text{C}$ steigen die Werte der Aktivierungsenergie auf $790\text{...}1248\text{ kJ/mol}$. Schmelzprozesse in der Oxidationsschicht sind auch hier Ursache für die hohen Werte der Aktivierungsenergie. Für die Oxidation der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Si-11, Nd/Si-12) im Temperaturbereich zwischen $1400\text{...}1450\text{ }^\circ\text{C}$ und $1450\text{...}1500\text{ }^\circ\text{C}$ läßt der Fehlerbereich von $\pm 5\%$ für die Geschwindigkeitskonstante K_{ox} die Annahme zu, daß die Werte der Aktivierungsenergie für beide Temperaturintervalle im gleichen Bereich liegen. Abbildung 33 unterstützt diese Annahme. Der Anstieg der Geraden in Abbildung 33 für den Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-12 ist sowohl im Temperaturbereich $1400\text{...}1450\text{ }^\circ\text{C}$ als auch $1450\text{...}1500\text{ }^\circ\text{C}$ ungefähr gleich. Der Grund dafür liegt in der SiO_2 -reichen Restglasphase der Werkstoffe Nd/Si-11...12, die die Sauerstoffdiffusion in den Si_3N_4 - Werkstoff unterhalb von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ erschwert und zu einem Anstieg der für die Oxidation benötigten Aktivierungsenergie im Temperaturbereich $1400\text{...}1450\text{ }^\circ\text{C}$ führt.

Aufbau der Oxidationsschichten

In Abbildung 35 sind Querschnitte von zwei Oxidationsproben (Nd/Al-7, Nd/Si-9) dargestellt. Die Oxidationstemperatur betrug 1450 °C, die Oxidationsdauer 1000 h.

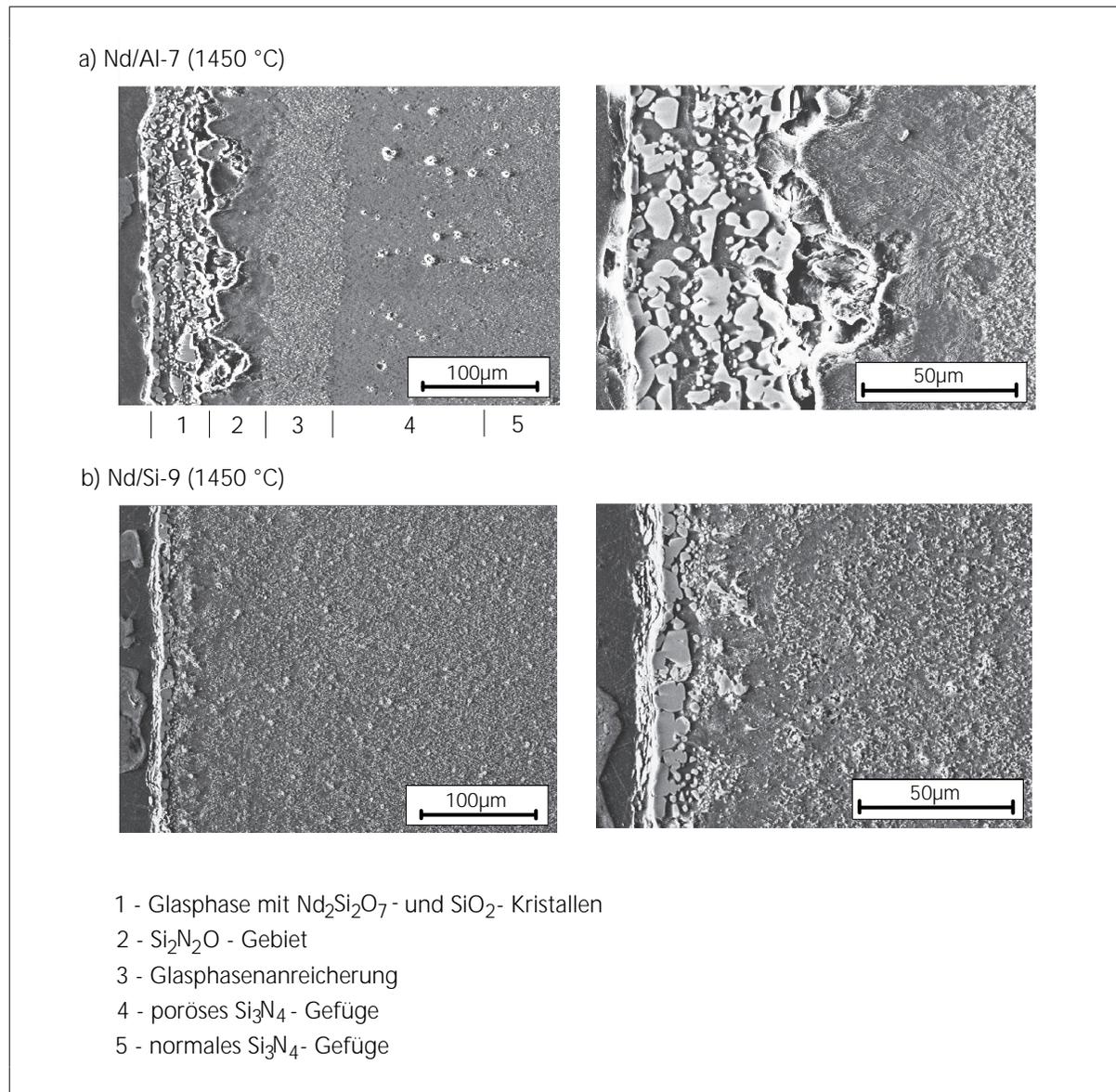


Bild 35: REM - Aufnahme vom Querschliff der aluminiumhaltigen Oxidationsprobe Nd/Al-7 (1450 °C, 1000 h) und der aluminiumfreien Oxidationsprobe Nd/Si-9 (1450 °C, 1000 h) (120" Plasmaätzung)

Bild 36 zeigt die Oxidationsoberflächen der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al7 und Nd/Si-9 nach der Oxidation bei 1400 °C und 1450 °C (1000 h).

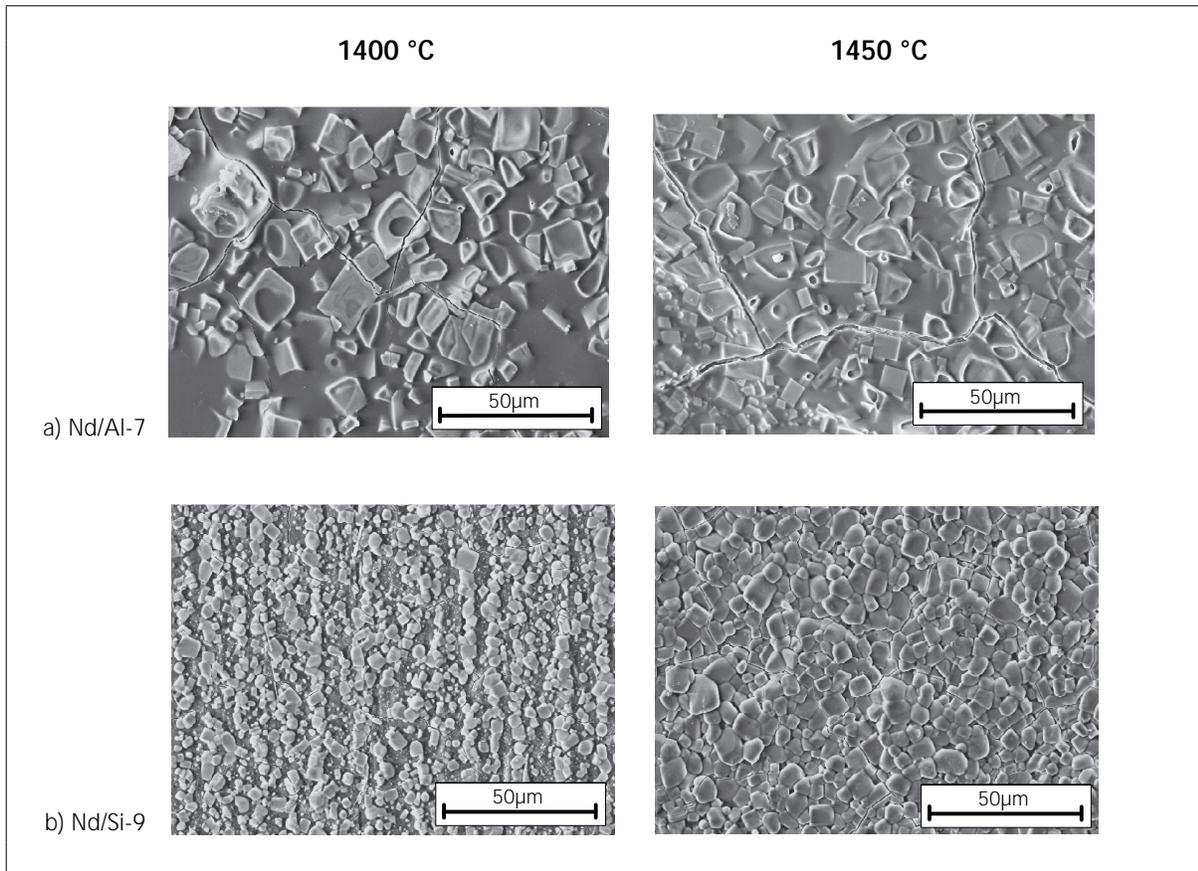


Bild 36: REM - Aufnahmen der Oxidationsoberflächen des aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7 und des aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-9 (1400 °C, 1450 °C, 1000 h)

In Tabelle 16 sind die am Rasterelektronenmikroskop gemessenen Schichtdicken ausgewählter Si_3N_4 - Oxidationsproben nach einer Oxidationsdauer von 1000 h bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 16: Schichtdicken ausgewählter Oxidationsproben (1400, 1450 und 1500 °C, 1000 h), (obere Schicht - $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in Glasphase, untere Schicht - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -reiche Zwischenschicht)

Proben	d_{1400 °C} , [μm]		d_{1450 °C} , [μm]		d_{1500 °C} , [μm]	
	obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht
Nd/Al-7	43	24	55	57	115	175
Nd/Si-2	8	3	19	5	63	110
Nd/Si-6	11	6	17	19	63	142
Nd/Si-8	9	15	18	25	63	160
Nd/Si-9	11	22	18	30	83	250

Nd-Al-Si-O-N - System

Die nach der Oxidation (1400...1500 °C) auf der Probenoberfläche der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 bestimmten kristallinen Phasen waren $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 (α -Cristobalit). Diese sind im Verlaufe des Abkühlprozesses auf der Probenoberfläche kristallisiert. Die kristallinen Phasen sind in eine Glasphase eingebettet, die mit Additiv- und Verunreinigungen angereichert und in Tabelle 16 mit "obere Schicht" bezeichnet ist (Bild 35). Die Schichtdicke dieser obersten Schicht beträgt nach der Oxidation bei 1400 °C (1000 h) ca. 43 μm (Tabelle 16). Nach dem Abtragen der obersten Oxidationsschicht wurde mit dem Röntgendiffraktometer eine $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ enthaltende Zwischenschicht analysiert (ca. 24 μm). In Tabelle 16 ist diese Zwischenschicht mit "untere Schicht" bezeichnet. Unterhalb der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - reichen Zwischenschicht befindet sich ein schmaler Bereich in dem es zu einer Sekundärphasenanreicherung kommt. Das sich daran anschließende Gebiet ist porös und verarmt an Additiven.

Mit steigender Oxidationstemperatur nimmt die Schichtdicke zu (Tabelle 16).

Nd-Si-O-N - System

Der prinzipielle Aufbau der obersten Oxidationsschicht der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe unterscheidet sich nicht vom Aufbau der Oxidationsschicht der untersuchten aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffe. Unterschiede traten in der Schichtdicke der einzelnen Teilschichten ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) auf. In Abbildung 37 ist die Abhängigkeit der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Schichtdicke von der Oxidationstemperatur und der Zusammensetzung der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2, Nd/Si-6, Nd/Si-8 und Nd/Si-9 dargestellt. Ein weiterer Unterschied ist das Fehlen einer signifikanten Sekundärphasenanreicherung unterhalb der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -reichen Schicht bis zu einer Oxidationstemperatur von 1450 °C. Im Verlauf der Oxidation bei 1500 °C trat auch in den aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffen eine Sekundärphasenanreicherung unterhalb der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -enthaltenden Schicht auf.

Die Oxidationsschicht der bei 1400 °C (1000 h) oxidierten aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe ist sehr dünn. Nach der Oxidation wurden $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 als kristalline Phasen auf der Probenoberfläche röntgenographisch bestimmt. Zwischen Nd_2O_3 - reichen und SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffen traten Unterschiede in der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Schichtdicke auf. In Si_3N_4 - Werkstoffen mit einer SiO_2 -reichen Glasphase (Nd/Si-9) wurden nach der Oxidation höhere $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Schichtdicken gemessen (22 μm , 1400 °C) als für Si_3N_4 - Werkstoffe mit einer Nd_2O_3 -reichen Glasphase (3 μm - Nd/Si-2, 1400 °C) (Tabelle 16). Ursache für die höhere $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Schichtdicke in SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffen ist der hohe O_2 - bzw. SiO_2 - Gehalt in der Glasschmelze. Eine Reaktion der SiO_2 - reichen Glasschmelze an der Grenzfläche Si_3N_4 /Glasschmelze mit gelöstem Si_3N_4 kann zur Übersättigung der Schmelzphase und zur Kristallisation von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ an

der Grenzfläche Si_3N_4 /Glasschmelze beitragen. Die Schichtdicke der $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -reichen Schicht auf der Probenoberfläche war dagegen konstant und lag in einem Bereich zwischen 8 und 11 μm (1400 °C), unabhängig vom SiO_2 - Gehalt der Si_3N_4 - Werkstoffe.

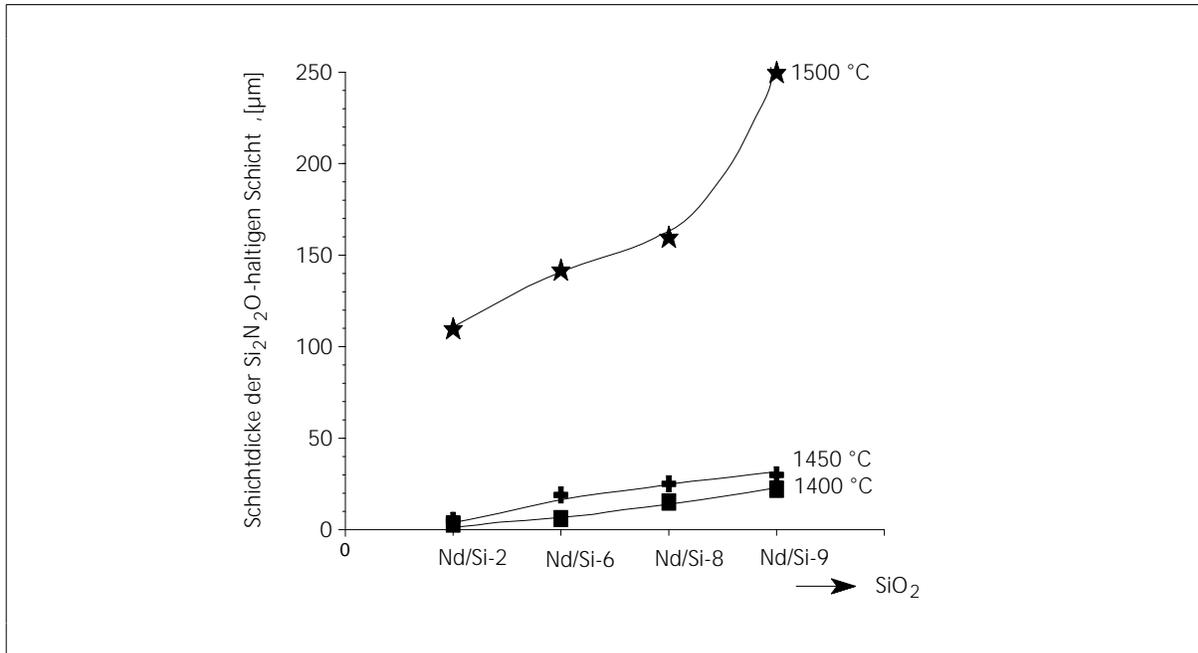


Bild 37: Schichtdicken der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -haltigen Zwischenschicht der Si_3N_4 - Werkstoffe: Nd/Si-2, Nd/Si-6, Nd/Si-8 und Nd/Si-9 bei unterschiedlichen Temperaturen nach 1000 h Oxidation

Die bei 1400 °C gefundene Abhängigkeit der Oxidationsschichtdicken vom SiO_2 - Gehalt der Glasschmelze konnte auch bei einer Oxidationstemperatur von 1450 und 1500 °C nachgewiesen werden. Mit steigendem SiO_2 - Gehalt in der Korngrenzenphase kommt es zu einem Anstieg der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Schichtdicke an der Grenzfläche Si_3N_4 und Glasschmelze (Tabelle 16, Bild 37). Der Anstieg der Oxidationstemperatur hat einen allgemeinen Anstieg der Schichtdicken zur Folge.

Restfestigkeit der oxidierten Si_3N_4 - Werkstoffe

In Abbildung 38 ist die Abhängigkeit der Restfestigkeit (4 - Punkt-Biegebruch) der oxidierten Si_3N_4 - Werkstoffe nach 1000 h von der Oxidationstemperatur und der Zusammensetzung der Si_3N_4 - Werkstoffe dargestellt.

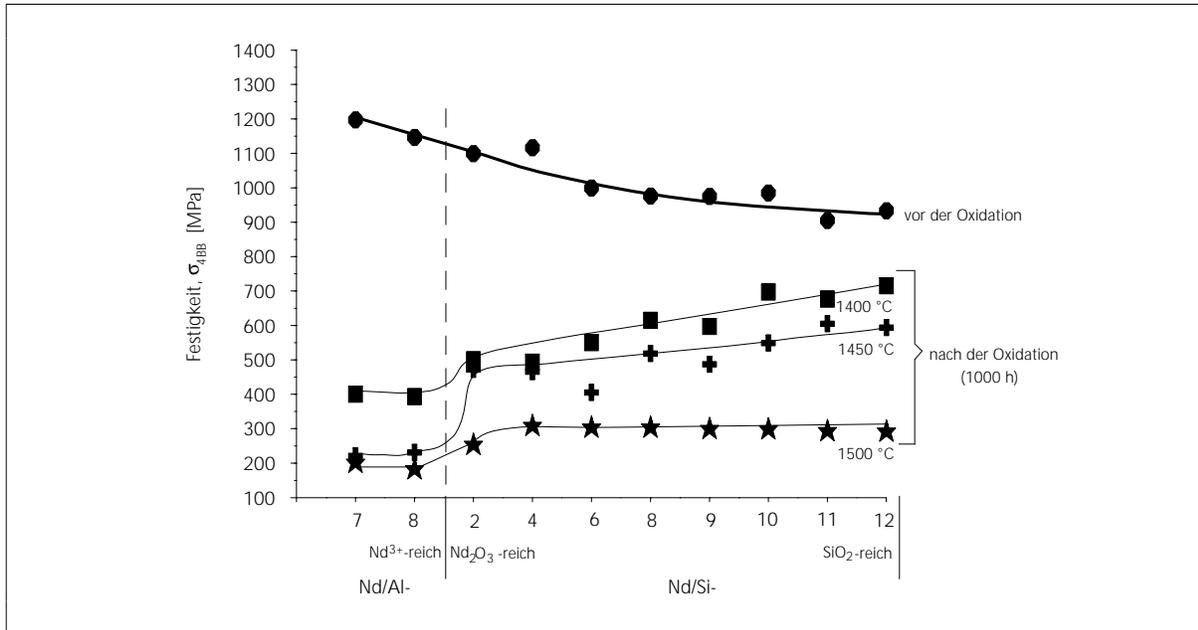


Bild 38: Festigkeiten der Si_3N_4 - Werkstoffe vor und nach den Oxidationsversuchen bei 1400...1500 °C (1000 h)

Nd-Al-Si-O-N - System

Der Festigkeitsverlust der aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffe nach einer Oxidation bei 1400...1500 °C (1000 h) ist auf die Oberflächenschädigung bzw. die Schädigung an der Grenzfläche Si_3N_4 / Oxidationsschicht zurückzuführen. Da die Viskosität der aluminiumhaltigen Restglasphase geringer ist als für eine Al-freie Glasphase, wird eine Auswärtsdiffusion von Additiv- und Verunreinigungen an die Oberfläche beschleunigt und führt zur Bildung von Porosität unterhalb der Oxidationsschicht. Der belastungsfähige Querschnitt der Proben sinkt und die Festigkeit nach der Oxidation nimmt signifikant ab. Die stärkere Oxidation der stickstoffreichen Sekundärphase Nd-N-Melilith im Vergleich zu Nd-Apatit (ss) oder $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ trägt außerdem zur Schädigung der Oxidationsoberfläche bei.

Nd-Si-O-N - System

In aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffen fällt der Festigkeitsverlust nach der Oxidation bei 1400...1450 °C (1000 h) in Abhängigkeit vom Nd_2O_3 - bzw. SiO_2 - Gehalt der Si_3N_4 - Werkstoffe

unterschiedlich aus ($\sigma=500\text{...}700$ MPa). Nd_2O_3 - reiche Si_3N_4 - Werkstoffe zeigen dabei einen höheren Festigkeitsverlust als SiO_2 - reiche Si_3N_4 - Werkstoffe ($\Delta\sigma_{1400\text{...}1450^\circ\text{C}}=600\text{...}650$ MPa bzw. $250\text{...}350$ MPa). Der höhere Festigkeitsverlust Nd_2O_3 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe nach der Oxidation bei $1400\text{...}1450$ °C kann mit der Oxidation stickstoffreicher kristalliner Sekundärphasen in Zusammenhang gebracht werden. Sauerstoffreiche Sekundärphasen, wie z.B. $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, die im Gleichgewicht mit dem Si_3N_4 und seinen Oxidationsprodukten stehen, lassen die Oxidationsstabilität der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe ansteigen. Die Bildung einer breiten $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Zwischenschicht an der Grenzfläche Si_3N_4 / Oxidationsschicht kann die Auswärtsdiffusion der Additiv- und Verunreinigungen zusätzlich hemmen und dazu beitragen, daß die Schädigung der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe unterhalb der Oxidationsschicht nur gering ist.

Der Festigkeitsverlust der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe nach der Oxidation bei 1500 °C (1000 h) ist wesentlich höher. Die Restfestigkeiten der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe lag bei ca. 250 MPa und damit im Bereich der Restfestigkeiten der aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7...8. Da bei einer Oxidationstemperatur von 1500 °C mit der Bildung von Schmelzphasen gerechnet werden muß ($T_{\text{Eutek.}}=1450$ °C), kann der Grund für den starken Festigkeitsverlust in der sinkenden Schmelzphasenviskosität gesehen werden. Die Auswärtsdiffusion von Additiven führt zur Sekundärphasenentleerung unterhalb der Oxidationsschicht und damit zur Bildung von Bereichen mit erhöhter Porosität, die den hohen Festigkeitsverlust der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe nach der Oxidation bei 1500 °C (1000 h) erklären.

Oxidationsmechanismen

Nd-Si-Al-O-N - System

Si_3N_4 - Werkstoffe mit hohem Al -Gehalt

Die aluminiumreichen Si_3N_4 - Werkstoffe (Sialon-1...3, Nd/Al-2...6) sind durch eine dicke und stark geschädigte Oxidationsschicht gekennzeichnet. Die Oxidationsschicht ist nach dem Abkühlen zum Teil abgeplatzt. Die durch Röntgenanalyse auf der Oxidationsoberfläche dieser Si_3N_4 - Werkstoffe nachgewiesenen Phasen $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 (α -Cristobalit) sind im Verlauf der Abkühlphase aus der mit Nd-, Si- und O-Ionen angereicherten Glasphase kristallisiert.

Grund für die geringe Oxidationsbeständigkeit dieser Si_3N_4 - Werkstoffe ist die niedrige Viskosität der Restglasphase. Eine beschleunigte Elementdiffusion durch die Schmelzphasenschicht auf der Probenoberfläche und entlang der Korngrenzen ist die Folge. Die sich zu Beginn der Oxidation im unteren Temperaturbereich durch die Oxidation der

Korngrenzenphase auf der Si_3N_4 - Oberfläche gebildeten kristallinen Phasen, wie $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 , werden in der niedrigviskosen Glasphase gelöst [Nak93]. Die niedrigviskose Silikatschicht auf der Probenoberfläche hat einen relativ hohen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Die dadurch verstärkte Sauerstoffdiffusion in das Probeninnere führt zu einer schnellen Zerstörung der Al-reichen Si_3N_4 - Werkstoffe. Die Versuchsreihen für diese Werkstoffe mußten vorzeitig abgebrochen werden.

Die Untersuchungen bestätigen die von mehreren Autoren nachgewiesene sinkende Oxidationsstabilität von Si_3N_4 - Werkstoffen aus dem System RE-Si-Al-O-N bei Temperaturen über $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [Nak93, Fal93]. Mittels DTA - Untersuchungen wurde von Nakayama et al. [Nak93] an RE- α -SiAlON - Werkstoffen (RE = Nd, Y) im Temperaturbereich zwischen 1200 und $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ein starker Massezuwachs beobachtet. Das Maxima des exothermen Peaks lag bei ca. $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Oxidationsuntersuchungen von Falk et al. [Fal93] an NPS (nitrided pressurless sintered) Si_3N_4 (Y, Al) wurde bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ein signifikanter Anstieg der Sauerstoffaufnahme beobachtet, der mit der beginnenden Flüssigphasenbildung in Zusammenhang gebracht wurde, da die minimale Eutektiktemperatur im Si-Y-Al-O - System bei $1345\text{ }^\circ\text{C}$ liegt.

Si_3N_4 - Werkstoffe mit hohem Nd-Gehalt

Mit sinkendem Al-Gehalt und zunehmendem Nd-Gehalt in der Korngrenzenphase der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 steigt die Oxidationsstabilität der Werkstoffe. Die Verschiebung der Glasphasenzusammensetzung bewirkt eine Veränderung in der Zusammensetzung der Silikatschutzschicht auf der Probenoberfläche. Der wesentlich höhere Nd-Gehalt in der Glasphase dieser Si_3N_4 - Werkstoffe führt zu einer höheren Viskosität der Schmelzphase. Aufgrund des geringeren Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch diese hochviskose Silikatschicht bleibt die Schutzwirkung der Oxidationsschicht erhalten. Der hohe Kristallisationsgrad der Sekundärphase in den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-7 und Nd/Al-8 ist ein weiterer Grund für das relativ stabile Oxidationsverhalten bei einer Temperatur von $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Der Materialtransport von außen in das Probeninnere und umgekehrt wird durch den hohen Kristallisationsgrad der Sekundärphase eingeschränkt. Der Massezuwachs des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7 im Verlauf der Oxidationsversuche (1000 h) ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Restfestigkeit der bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ oxidierten Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 lag bei 400 MPa (Bild 38).

Mit steigender Oxidationstemperatur ($1450\text{ }^\circ\text{C}$, $1500\text{ }^\circ\text{C}$) ist bei den Al-haltigen Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-7 und Nd/Al-8 eine stark abnehmende Oxidationsstabilität zu beobachten. Ursache dafür ist die niedrige Viskosität der Schmelzphase auf der Probenoberfläche und in den Korngrenzen. Die Elementdiffusion (Sauerstoff- und Additiven) durch die Oxidationsschicht und entlang der Korngrenzenphasen wird wesentlich beschleunigt.

Die stärkere Oxidation der stickstoffreichen kristallinen Sekundärphase Nd-N-Melilith, bei der es zur Volumenzunahme kommt, trägt zusätzlich zur Abnahme der Oxidationsstabilität bei. Die dabei entstehenden Spannungen können zwar zum größten Teil durch die viskose Schmelzphase relaxiert werden, aber trotzdem können kurzzeitig noch unoxidierte Oberflächenbereiche freigelegt werden und zu einer Oberflächenschädigung beitragen.

Ein weiterer Grund für die geringere Oxidationsstabilität der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 -Werkstoffe kann der hohe Nd^{3+} -Gehalt in der Schmelzphase auf der Probenoberfläche sein. Er führt im Verlauf der Abkühlung zu einem höheren Anteil an Nd_2O_3 -reichen kristallinen Phasen ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) in der Oxidationsschicht. Das kann im Verlauf der Abkühlprozesse zu Spannungen innerhalb der überwiegend kristallinen Schicht führen und mit der Zeit ein teilweises Abplatzen dieser Schicht verursachen. Der Masseverlust, der dabei auftritt, äußert sich in einem deutlichen Abweichen vom parabolischen Wachstumsgesetz der Oxidationsschicht (Bild 32, Tabelle 13). Durch das Abplatzen der Oxidationsschicht werden Bereiche freigelegt, die im weiteren Verlauf der Oxidationsuntersuchungen einen zusätzlichen Angriffspunkt für den eindringenden Sauerstoff darstellen.

Nach 1000 h Oxidation bei 1500 °C waren die Si_3N_4 -Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 durch eine zum Teil stark geschädigte, abgeplatze Oxidationsschicht gekennzeichnet. Die Restfestigkeit der bei 1450 °C und 1500 °C oxidierten Si_3N_4 -Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 lag bei ca. 200 MPa (Bild 38).

Nd-Si-O-N - System

Die Al-freien Si_3N_4 -Werkstoffe zeichnen sich bei einer Oxidationstemperatur von 1400 °C durch einen sehr geringen Massezuwachs aus (Bild 32). Da die Oxidationstemperatur unterhalb der minimalen Eutektiktemperatur für dieses System liegt ($T_{\text{Eutek.}}=1450$ °C), ist die Viskosität der Glasphase hoch, werden Auflösungsprozesse kristalliner Bestandteile der Oxidationsschicht ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2) eingeschränkt und die Elementdiffusion (Sauerstoff- bzw. Additiven) verringert.

Die Restfestigkeit der bei 1400 °C oxidierten Al-freien Si_3N_4 -Werkstoffe liegt zwischen 500 (Nd_2O_3 -reich) und 700 MPa (SiO_2 -reich) (Bild 38).

Im Oxidationsverhalten der Al-freien Si_3N_4 -Werkstoffe traten Unterschiede zwischen Nd_2O_3 -reichen (Nd/Si-2, Nd/Si-4, Nd/Si-6) und SiO_2 -reichen Werkstoffe (Nd/Si-8...12) auf. Der Massezuwachs in den Nd_2O_3 -reicheren Werkstoffen war stärker als in den SiO_2 -reichen.

Für die Unterschiede im Massezuwachs der Al-freien Si_3N_4 -Werkstoffe gibt es mehrere Gründe:

1. Kristalline Sekundärphase

Die Art der kristallinen Sekundärphasen in den Korngrenzen spielt bei der Oxidation eine wichtige Rolle. In den Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffen kommt es zur Kristallisation von Nd-N-Apatit (ss), Nd-N-Melilith und/oder Nd-N-Wollastonit. Die stärkere Oxidation stickstoffreicher Sekundärphasen, wie z.B. Nd-N-Melilith, läßt die Oxidationsstabilität der Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe sinken. Dagegen können die in SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffen kristallisierten sauerstoffreichen Sekundärphasen, wie $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, nicht weiter oxidiert werden und schränken auf diesem Weg den Massezuwachs ein.

2. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -haltige Zwischenschicht

Ein weiterer Grund für den unterschiedlichen Verlauf der Masseänderung SiO_2 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe im Vergleich zu Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffen kann darin gesehen werden, daß ein bereits zu Beginn der Oxidation hoher SiO_2 - bzw. O^{2-} -Gehalt in der Glasphase dazu beiträgt, daß der eindringende Sauerstoff neben der Oxidation der Glasphase zu einer Sauerstoffanreicherung in der Glasschmelze führt. Das an der Grenzfläche Si_3N_4 /Glasphase teilweise gelöst auftretende Si_3N_4 kann mit dem in der Glasschmelzphase angereicherten Sauerstoff reagieren und nach einer Übersättigung zur Kristallisation von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ an der Grenzfläche Si_3N_4 /Glasschmelze führen. Diese $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Zwischenschicht kann die Auswärtsdiffusion von Additiv- und Verunreinigungsionen hemmen und zu einer besseren Oxidationsstabilität beitragen. Die gemessenen Restfestigkeiten der Si_3N_4 - Werkstoffe nach der Oxidation unterstützen diese Annahme (Bild 38). Die Restfestigkeit der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe ist wesentlich höher, als die der Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe.

3. Viskosität der Restglasphase

Ein anderer Grund könnte darin bestehen, daß in Si_3N_4 - Werkstoffen mit einer Nd_2O_3 -reichen Glasphase der eindringende Sauerstoff vorrangig die Glasphase oxidiert, was mit einem entsprechenden Massezuwachs verbunden ist. Ein hoher Sauerstoffgehalt in der Glasschmelze der SiO_2 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe führt dagegen zu einer Abnahme der Einwärtsdiffusion des Sauerstoffes und trägt somit zu einem geringeren Massezuwachs SiO_2 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe bei. In den vorangegangenen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten Nd_2O_3 - reicher aluminiumhaltiger Si_3N_4 - Werkstoffe wurde allerdings gezeigt, daß die Viskosität einer Nd_2O_3 - reichen Glasphase bei 1400 °C sehr hoch und der Sauerstoffdiffusionskoeffizient durch diese Nd_2O_3 - reiche Glasschmelze gering ist. Daher muß der höhere Massezuwachs in den Nd_2O_3 - reichen aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffen auf andere Ursachen (1. und 2.) zurückzuführen sein.

Der Anstieg der Oxidationstemperatur auf 1450 °C ist allgemein mit einem stärkeren Massezuwachs der Si_3N_4 - Werkstoffe verbunden. Auch bei 1450 °C gab es Unterschiede im Massezuwachs zwischen Nd_2O_3 -reichen und SiO_2 -reichen Werkstoffe. Die Restfestigkeit der bei 1450 °C oxidierten Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe lag in einem Bereich zwischen 450 und 600 MPa (Bild 38).

Ein weiterer Anstieg der Temperatur auf 1500 °C läßt die Oxidationsstabilität der Al-freien Si_3N_4 - Werkstoffe stark absinken, was mit dem Überschreiten der Eutektiktemperatur für das System Nd-Si-O-N (1450 °C) in Zusammenhang steht. Die Auflösung der kristallinen Bestandteile der Oxidationsschicht in der Schmelzphase läßt die Schutzwirkung der Oxidationsschicht sinken. Eine zunehmende Oberflächenschädigung, vor allem der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffe, ist zu beobachten (Bild 39a).

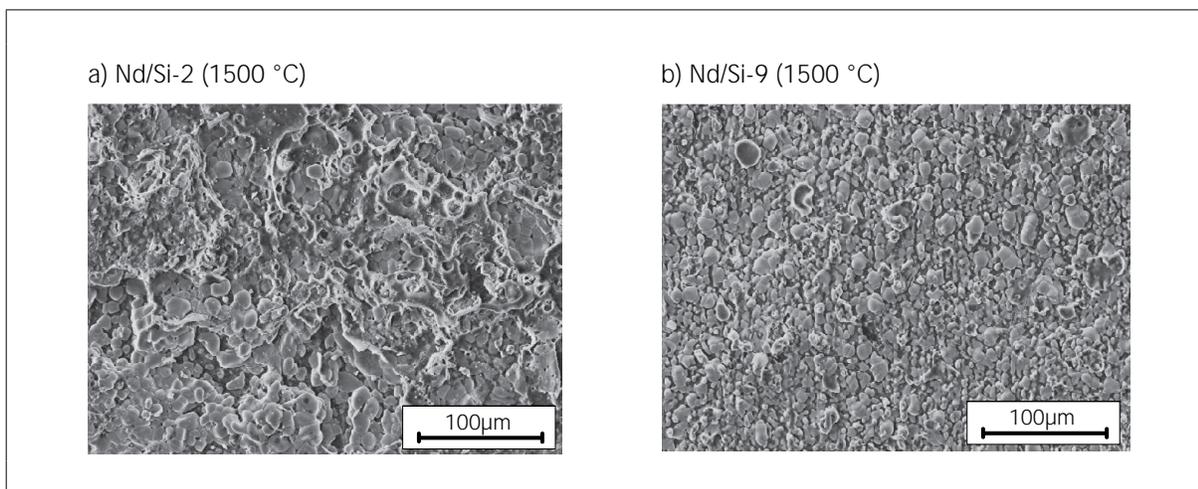


Bild 39: REM - Aufnahmen der Oxidationsoberflächen der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2 und Nd/Si-9 (1500 °C, 1000 h)

Die stärkere Oberflächenschädigung der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffe ist, wie bereits erwähnt, mit der höheren Oxidationsneigung der stickstoffreichen Sekundärphase Nd-N-Melilith sowie mit der erhöhten Nd^{3+} - Anreicherung in der niedrigviskosen Schmelzphase auf der Probenoberfläche verbunden, die beim Abkühlen zur Kristallisation größerer Mengen Nd_2O_3 -reicher Phasen ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) in der Oxidationsschicht führt. Die sich dabei bildenden Spannungen innerhalb der kristallinen Oxidationsschicht können zum teilweisen Abplatzen der Schicht führen (Bild 32 und 39, Tabelle 13). Die nach den Oxidationsversuchen (1000 h) bei 1500 °C bestimmte Restfestigkeit der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe lag zwischen 250 und 300 MPa (Bild 38).

Zusammenfassung:

Die Oxidationsstabilität von Si_3N_4 - Werkstoffen wird im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung der Oxidationsschutzschicht bestimmt. Die Zusammensetzung und Konstitution der Korngrenzenphase spielt dabei eine wichtige Rolle. Die Art der kristallinen Sekundärphasen ist ebenfalls zu beachten.

In Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffen kommt es bevorzugt zur Kristallisation von Nd-Apatit (ss), Nd-N-Melilith und teilweise Nd-N-Wollastonit. Die zurückbleibende Nd_2O_3 - reiche Restglasphase besitzt eine hohe Viskosität und der Sauerstoffdiffusionskoeffizient durch diese Silikatschmelze ist gering. Allerdings führt die stärkere Oxidation der stickstoffreichen kristallinen Sekundärphasen zu einer Abnahme der Oxidationsstabilität Nd_2O_3 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe. Dagegen führen sauerstoffreiche kristalline Sekundärphasen, wie $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, die sich im Gleichgewicht mit dem Si_3N_4 und dessen Oxidationsprodukten befinden, zu einer hohen Oxidationsstabilität SiO_2 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe bis 1450 °C.

Eine SiO_2 - reiche Restglasphase, die die Bildung einer $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Zwischenschicht an der Grenzfläche Si_3N_4 / Oxidationsschicht unterstützt, trägt zusätzlich zu einer hohen Oxidationsstabilität SiO_2 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe bei.

Für die aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe lag die parabolische Oxidationskonstante bei 1450 °C in einem Bereich von $4,6 \dots 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$.

Nach der Oxidation (1450 °C, 1000 h) wurde für diese Werkstoffe eine Restfestigkeit von 500...600 MPa bestimmt.

Unter den aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen zeigen die Nd_2O_3 - reichen Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 bis 1400 °C eine akzeptable Oxidationsstabilität ($K_{\text{ox}} \approx 7 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$).

Die Restfestigkeit dieser Si_3N_4 - Werkstoffe nach der Oxidation (1400 °C, 1000 h) lag bei ca. 400 MPa.

Im Vergleich zu anderen aluminiumhaltigen dichten Si_3N_4 - Werkstoffen [Tau94, Per93, Gog93] ist die Oxidationsstabilität dieser Werkstoffe sehr gut (Bild 33).

Wötting et al. stellt in seiner Arbeit [Wöt97] zur Entwicklung langzeit-hochtemperatur - beständiger Siliciumnitridwerkstoffe drei neue Si_3N_4 - und SiAlON - Werkstoffe vor, deren Oxidationsbeständigkeit vergleichbar ist mit den hier erzielten Ergebnissen.

4.5.2.1.3. Kriechverhalten

Das Kriechverhalten der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe ist am Beispiel der Werkstoffe:

- Nd/Al-6 und Nd/Al-7 aus der 1. Werkstoffgruppe,
- Sialon-1 aus der 2. Werkstoffgruppe und
- Nd/Si-2 und Nd/Si-9 aus der 3. Werkstoffgruppe

in Abbildung 40 dargestellt.

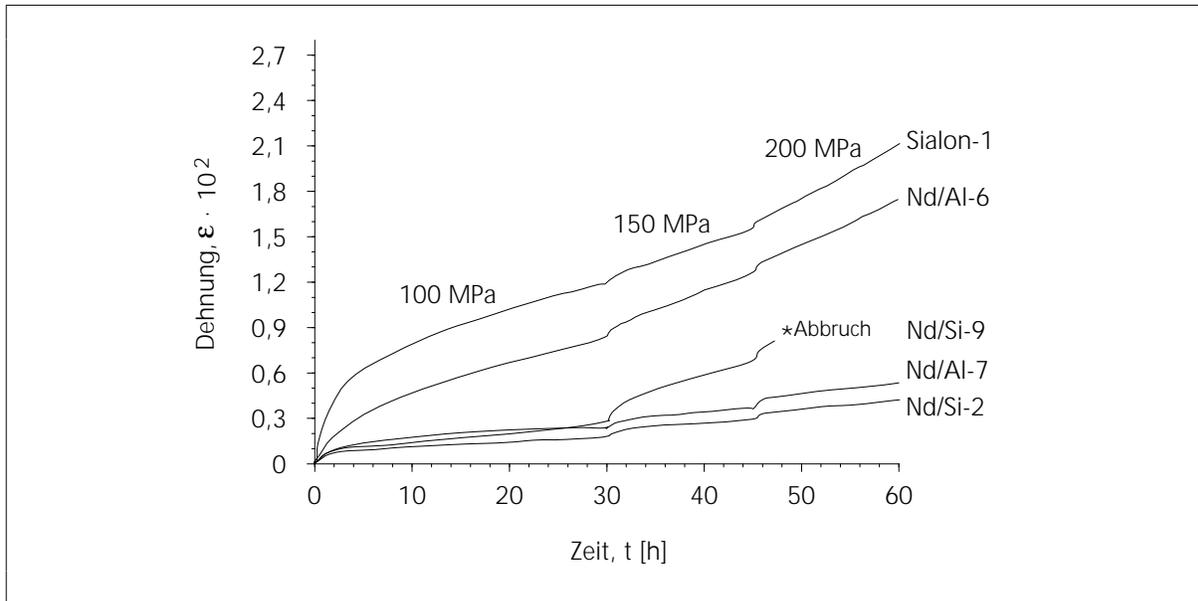


Bild 40: Kriechverhalten der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe (1400 °C, 4-Punkt-Biegebelastung)

Nd-Si-Al-O-N - System

1. Werkstoffgruppe

Die Kriechversuche für die Werkstoffe Nd/Al-2 und Nd/Al-3 mußten aufgrund starker Kriechdehnung bereits nach wenigen Minuten abgebrochen werden. Die Korngrenzenphase dieser Si_3N_4 - Werkstoffe ist vollständig röntgenamorph und führt aufgrund der stark abfallenden Viskosität der Glasphase bei Temperaturen über 1000 °C zu einem schnellen Versagen der Kriechproben.

Mit abnehmendem Al_2O_3 - und zunehmendem Nd_2O_3 - Gehalt tritt eine Verbesserung im Kriechverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe ein. Ein Vergleich der Kriechkurven der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-4, Nd/Al-5 und Nd/Al-6 ist in Bild 41 dargestellt.

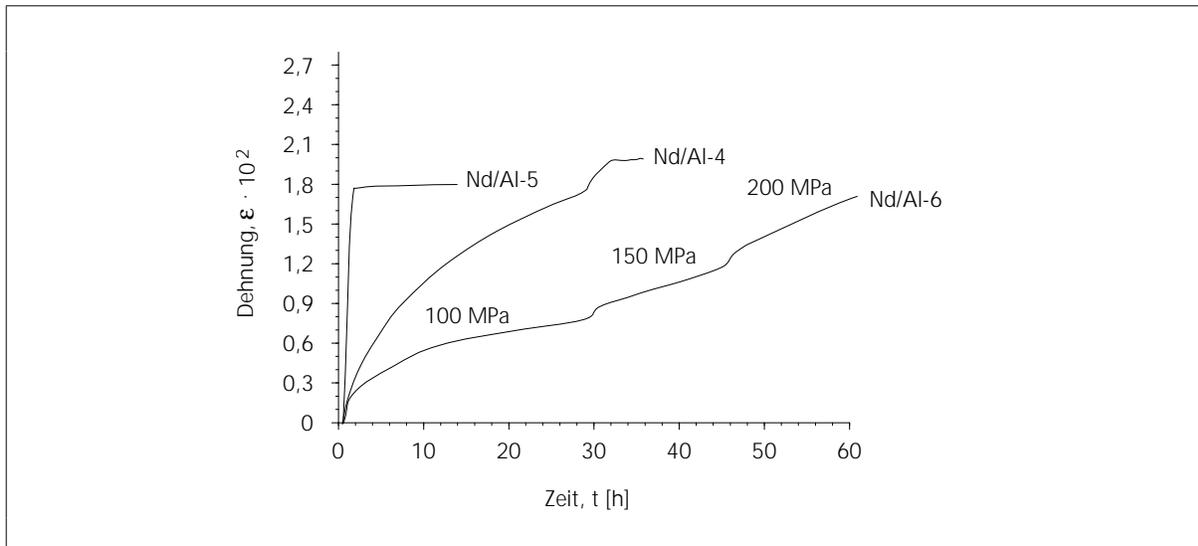


Bild 41: Kriechkurven der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-4...6

Bei einem Austausch von Al_2O_3 durch AlN als zusätzliches Sinterhilfsmittel nimmt die Kriechgeschwindigkeit des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-4 ab. Nach 2 Stunden innerhalb der 2. Belastungsstufe (150 MPa) tritt ein Versagen durch Kriechbruch ein. Grund dafür war die Schädigung des Si_3N_4 - Werkstoffes durch Bildung, Wachstum und Koaleszenz von Kriechporen und Mikrorissen innerhalb der amorphen Korngrenzen (ccg - creep crack growth). Der Rückgang der Kriechgeschwindigkeit des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-4 im Vergleich zum Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-5 kann mehrere Ursachen haben. Eine davon ist die Bildung von α' - und β' -SiAlONen ($\text{Nd}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ mit $x=0\dots2$ [O'Re93], $\text{Si}_{(6-z)}\text{Al}_z\text{N}_{(8-z)}\text{O}_2$ mit $z=0\dots4,2$ [Sor84]). Durch die Bildung von α'/β' -SiAlONen erfolgt ein verstärkter Einbau von Nd-, Al- und O - Ionen aus der Glasphase in das Si_3N_4 - Gitter. Dabei kommt es zur Verschiebung des $\text{SiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ - Verhältnisses in der Korngrenzenphase. Die teilweise Substitution des Si^{4+} bzw. N^{3-} durch Al^{3+} und Nd^{3+} bzw. O^{2-} bewirkt außerdem einen Rückgang des Restglasphasenanteils und trägt zu einer Senkung der Kriechrate bei. Gleichzeitig spielt die Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Restglasphase des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-4 eine Rolle bei der Verbesserung des Kriechverhaltens. Der höhere Stickstoffgehalt führt zu einem Anstieg der Restglasphasenviskosität und zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit im Vergleich zum Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-5. Der viskositätserhöhende Einfluß von Stickstoff in Silikatgläsern wurde in der Literatur mehrfach nachgewiesen [Len89, Rou92, Dre86] und konnte auch in den Untersuchungen zu den Hochtemperatureigenschaften der Modellglasproben bestätigt werden (siehe Kap. 4.5.2.2.).

Bei den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Al-7 und Nd/Al-8 mit einem sehr geringen Al_2O_3 - bzw. AlN - und einem hohen Nd_2O_3 - Gehalt in der Ausgangszusammensetzung war die Kriechstabilität

sehr hoch. Die Werte der stationären Kriechrate für diese Si_3N_4 - Werkstoffe lagen eng nebeneinander in einem Bereich zwischen $(0,35...0,96) \cdot 10^{-4}$ 1/h (100...200 MPa). In Bild 42 sind die Kriechkurven für diese Werkstoffe dargestellt.

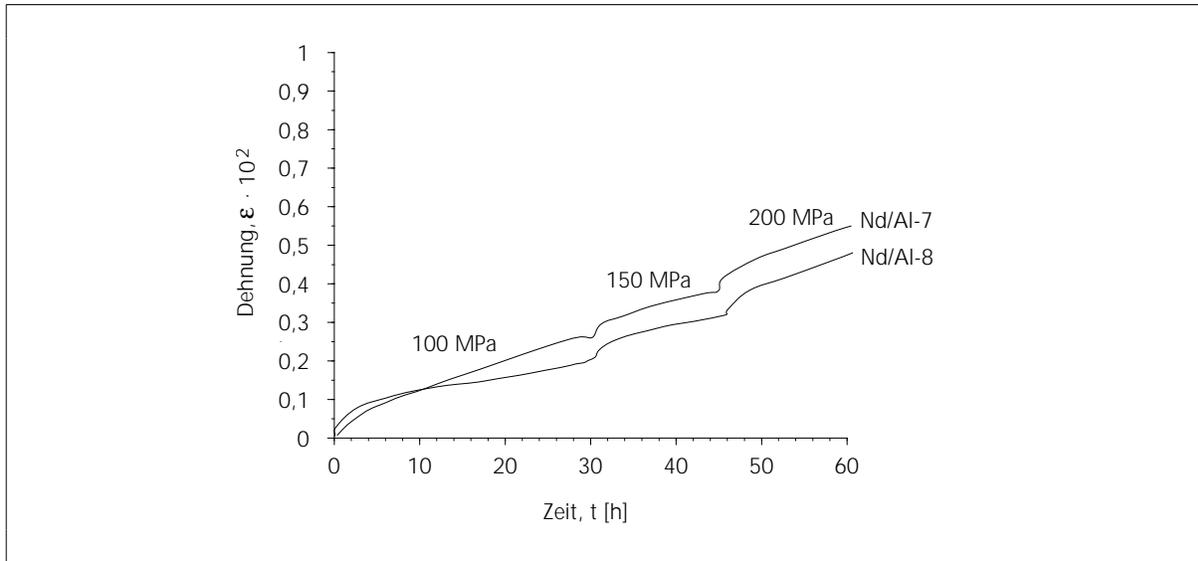


Bild 42: Kriechkurven der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8

Grund für die hohe Kriechstabilität ist der hohe Kristallisationsgrad (Nd-Apatit (ss), Nd-N-Melilith) und die vergleichsweise hohe Viskosität der Nd_2O_3 - reichen Restglasphase. Die Bildung von Nd-Apatit (ss) als Hauptbestandteil der kristallinen Sekundärphase hat außerdem den Vorteil, daß Verunreinigungen aus der Restglasphase in die Apatitstruktur eingebaut werden können und sich auf diesem Weg die Viskosität der Restglasphase erhöht.

Kristallisationsprozesse im Verlauf der Kriechversuche können ebenfalls ein Grund für das stabile Kriechverhalten der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7...8 sein. Aus der Rietveld-Analyse (Tabelle 9) geht hervor, daß die Zusammensetzung der Restglasphase dieser Si_3N_4 - Werkstoffe in einem Bereich liegt, in dem das $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Molverhältnis eine Kristallisation von Nd-Apatit (ss) unterstützen würde. Die geringen Mengen an nachträglich kristallisierter Nd-Apatitphase sind am Röntgendiffraktometer nicht detektierbar. In der Literatur wurde aber mehrfach nachgewiesen, daß es im Verlauf von Kriechuntersuchungen zur Kristallisation der Restglasphase kommen kann [Wie93, Cra93, Kle94]. In den von Wiederhorn et al. [Wie93] untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffen kristallisierten die Verbindungen $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und Y-Apatit (ss) während der Kriechversuche.

2. Werkstoffgruppe

Die Kriechkurven der drei SiAlON - Werkstoffe sind in Bild 43 dargestellt.

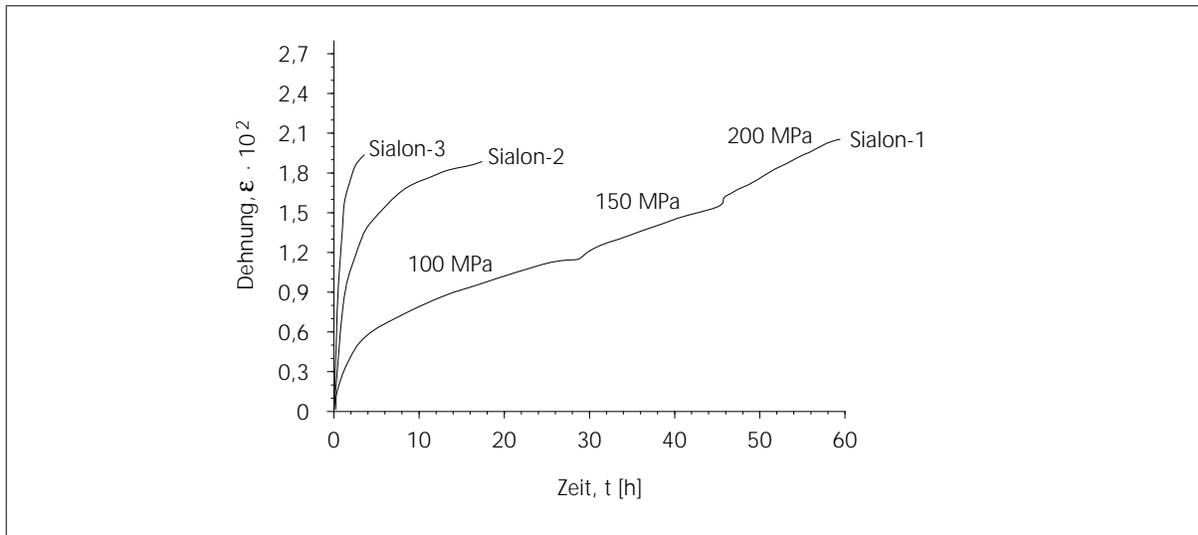


Bild 43: Kriechkurven der SiAlON - Werkstoffe

Das Kriechverhalten des Werkstoffes Sialon-1 war trotz des hohen Anteils an Al_2O_3 in der Restglasphase relativ stabil. Die stationäre Kriechrate für diesen Werkstoff lag in einem Bereich zwischen $(1,60 \dots 3,60) \cdot 10^{-4}$ 1/h (100...200 MPa). Die Kriechstabilität der SiAlON - Werkstoffe Sialon-2 und -3 ist dagegen gering.

Als Ursache für den hohen Kriechwiderstand des SiAlON - Werkstoffes Sialon-1 wird der hohe α' -SiAlON - Anteil (ca. 59 %) im Werkstoff angenommen. Die Eigenschaft von α' -SiAlON Additiven, wie das Al^{3+} und Nd^{3+} , in sein Gitter einzubauen, läßt die Viskosität der Glasphase in der Nähe der α' -SiAlON - Körner ansteigen. Auch die Abnahme des Restglasphasenanteils spielt bei der Erhöhung der Kriechstabilität eine Rolle. Durch die Veränderung der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Korngrenzenphase zwischen den α' - Si_3N_4 -Körnern bildet das α' -SiAlON ein festes Gerüst innerhalb des SiAlON - Werkstoffes Sialon-1. Mit abnehmendem α' -SiAlON - Gehalt in den Werkstoffen Sialon-2...3 (ca. 40 % bzw. 25 %) sinkt die Kriechstabilität. Die Kriechversuche für die Werkstoffe Sialon-2...3 mußten bereits innerhalb der ersten Belastungsstufe (100 MPa) nach ca. 2 bzw. 16 h wegen zu starker Kriechdehnung abgebrochen werden. Ein weiterer Grund für die Abnahme der Kriechstabilität der Werkstoffe Sialon-2...3 ist der, im Vergleich zum Werkstoff Sialon-1, höhere Volumenanteil an Sinteradditiven in der Ausgangszusammensetzung der SiAlON - Werkstoffe (11,4 Vol.% (Sialon-1), 14,5 Vol.% (Sialon-2) bzw. 17,4 Vol.% (Sialon-3)).

Nd-Si-O-N - System

3. Werkstoffgruppe

Das Kriechverhalten der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe ist in Abbildung 44 graphisch zusammengefaßt.

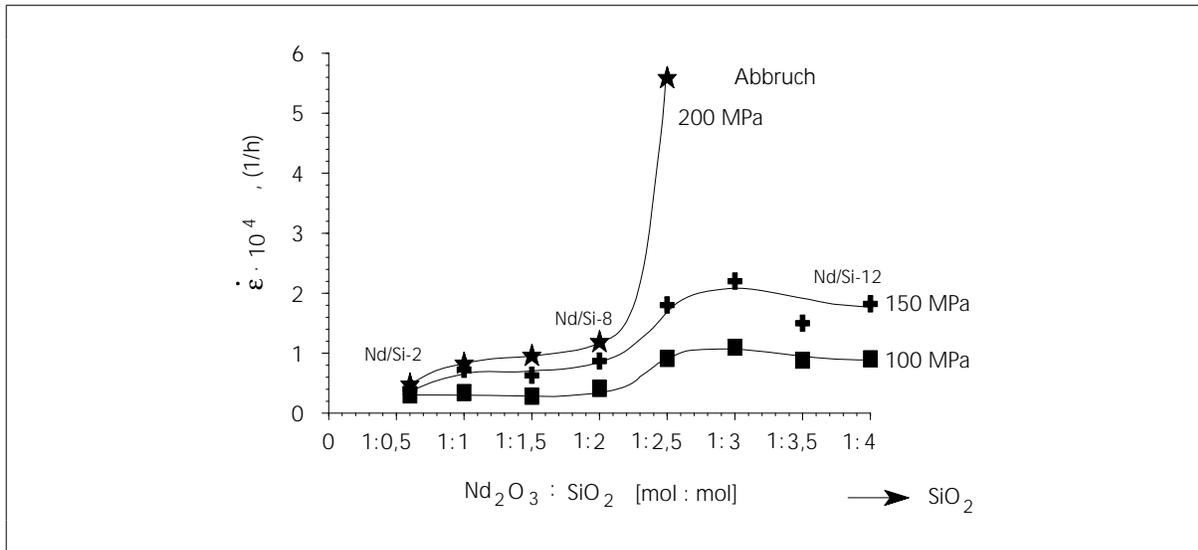


Bild 44: Kriechraten der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe bei unterschiedlichen Biegespannungen (1400 °C)

Die Tatsache eines hohen Anteils an kristalliner Sekundärphase und die hohe Viskosität der zurückbleibenden aluminiumfreien, Nd_2O_3 -reichen Restglasphase, führen zu einem sehr stabilen Kriechverhalten des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2. Auch das Auftreten von Nd-Apatit (ss) als kristalline Sekundärphase, der in der Lage ist, Verunreinigungen in seine Struktur einzubauen, kann sich positiv auf die Kriechstabilität auswirken (Tabelle 12, Bild 44).

Mit zunehmendem SiO_2 - Gehalt in den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Si-4 (1,6 Masse%), Nd/Si-6 (2,1 Masse%) und Nd/Si-8 (2,4 Masse%) kommt es zu einem leichten Anstieg der stationären Kriechgeschwindigkeit (Tabelle 12, Bild 44).

Die Kriechstabilität der Werkstoffe Nd/Si-9...12 ($\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:2,5\dots1:4$) sinkt mit steigendem SiO_2 - Gehalt weiter ab (Bild 44). Bei einer Spannung von 200 MPa mußten die Kriechversuche für die Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-10...12 wegen zu starker Kriechdehnung abgebrochen werden. Der Anstieg des SiO_2 - Gehaltes in der Ausgangszusammensetzung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-9...12 führte nach der teilweisen Sekundärphasenkristallisation zur Bildung einer SiO_2 - reichen Restglasphase. Da sich in den SiO_2 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffen neben den Gleichgewichtsphasen $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ auch die Nd_2O_3 -reiche Nd-Apatit-Verbindung bildet, bleibt eine sehr SiO_2 -reiche Restglasphase in den Korngrenzen zurück, die auch während

der Kriechuntersuchungen nicht kristallisieren kann. Über die Ergebnisse der Rietveld - Analyse wurde für die Restglasphase SiO_2 - reicher Si_3N_4 - Werkstoffe ein $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - Molverhältnis von ca. 1:10 bestimmt. Für Nd_2O_3 - reiche Si_3N_4 - Werkstoffe, z.B. Nd/Si-2, lag das Verhältnis bei ca. 1:1.

Aufgrund der geringen Kriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 wurde das Kriechverhalten dieses Werkstoffes bei 1400 °C zusätzlich bis zu einer Belastungsspannung von 650 MPa untersucht. Die entsprechenden Kriechraten und Versuchszeiten sind in der Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: Kriechraten und Versuchszeiten des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 (1400 °C)

σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ 10^5 [1/h]	δ [μm]	Zeit bis zum Versagen [h]	Versagensmechanismus
300	5,0	565	275	Abbruch
450	11,4	546	97	Kriechbruch
500	15,8	513	52	Kriechbruch
550	25,7	401	23	Kriechbruch
600	103,7	212	3	Kriechbruch
650	413,0	193	1	Kriechbruch

Bei einer Spannung von 300 MPa zeigt der Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-2 immer noch ein sehr gutes Kriechverhalten. Der Kriechversuch bei 300 MPa wurde nach 275 h abgebrochen. Die Kriechrate lag bei $5 \cdot 10^{-5}$ 1/h. Für einen Si_3N_4 - Werkstoff mit einem Additivgehalt von ca. 11 Vol.% ist diese Kriechrate sehr gering. Klemm et al. [Kle94] gibt für einen Si_3N_4 - Werkstoff, der ohne Sinteradditive verdichtet wurde, eine Kriechrate von $4,9 \cdot 10^{-5}$ 1/h (1400 °C/ 300 MPa, 4-Punkt-Biegebruch) an. Für additivhaltige Si_3N_4 - Werkstoffe (0,7...1,7 Vol.% SiO_2 , Y_2O_3) werden Kriechraten in einem Bereich zwischen $9,4 \cdot 10^{-5}$ und $4,6 \cdot 10^{-4}$ 1/h genannt (1400 °C/ 300 MPa, 4-Punkt-Biegebruch). Der Vergleich zeigt, daß es trotz erhöhter Additivkonzentration zu keiner Verschlechterung der Kriechbeständigkeit kam. Der Grund dafür kann in dem hohen Kristallisationsgrad der Sekundärphase im Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-2 sowie in der hohen Viskosität der Nd_2O_3 -reichen Restglasphase gesehen werden.

Mit steigender Belastungsspannung nimmt die Kriechdehnung des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 zu. Durch die Akkumulation von Kriechschädigungen kommt es ab einer Spannung von 450 MPa zum Versagen durch Kriechbruch.

Bestimmung des Kriechexponenten

Die Bestimmung des Kriechexponenten n kann Aufschluß über die Art des Kriechmechanismus geben. Bei der Bewertung des Kriechexponenten n muß allerdings die Art des Kriechtestes beachtet werden, da es je nach Art der einwirkenden Spannung (Zug- oder Druck-) zu Unterschieden in der Größe des n - Wertes kommt. Die Unterschiede im Kriechexponenten sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Art der Kriechschädigungen zurückzuführen. So wurden zum Beispiel in Kriechversuchen, die unter Zugbedingungen durchgeführt wurden, Kriechexponenten in einem Bereich zwischen 3 und 7 bestimmt [Fer90, Hoc91, Wie93]. Die dominierende Kriechschädigung in den unter Zugbedingungen getesteten Si_3N_4 - Werkstoffen war die Bildung und Koaleszenz von Kriechporen, die mit der Präsenz amorpher Sekundärphase in Zusammenhang gebracht wird. Die beim Kompressionskriechen typischen n - Werte liegen dagegen in einem Bereich zwischen 1 und 2 [Cra93, Hoc91, Fer90] und werden auf diffusionskontrollierte Kriechmechanismen zurückgeführt. Bei Kriechversuchen, die unter Biegebruchanordnung durchgeführt werden, ist daher sowohl der Einfluß von Zug- als auch von Druckspannungen zu beachten sowie eine Kombination der für Zug- und Kompressionskriechen typischen Kriechschädigungen. Eine Abschätzung des dominierenden Kriechmechanismus bei Si_3N_4 - Werkstoffen, die unter Biegebruchbedingungen getestet wurden, ist daher schwierig.

In Abbildung 45 ist die Abhängigkeit der Sekundärkriechrate von der angelegten Belastungsspannung dargestellt.

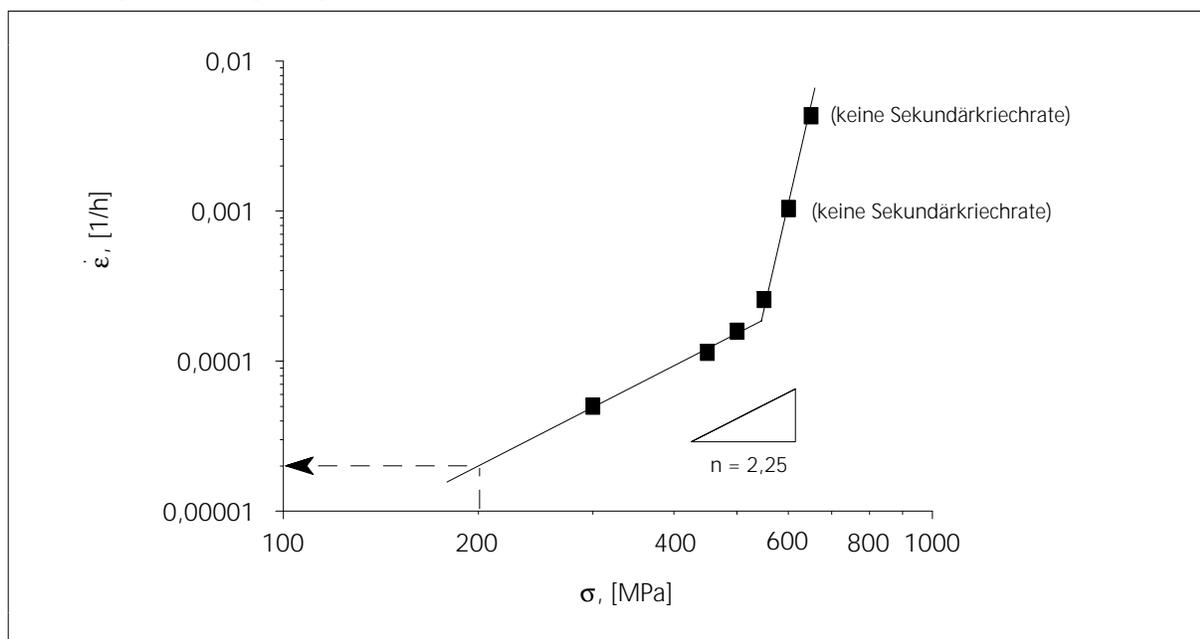


Bild 45: Abhängigkeit der Sekundärkriechrate $\dot{\epsilon}$ von der angelegten Belastungsspannung σ für den Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-2 (1400 °C)

Über den Anstieg der Geraden kann der Kriechexponent n aus dem Norton - Gesetz ($\dot{\epsilon} = D \cdot \sigma^n$) bestimmt werden. Für einen Spannungsintervall von 300...500 MPa liegt der ermittelte Kriech- bzw. Spannungsexponent bei 2,25. Dieser n - Wert kann mit einem Kriechmechanismus, der Korngrenzgleiten und Kriechporenwachstum beinhaltet, in Zusammenhang gebracht werden. Grathwohl [Gra84] ermittelte für einen HPSN - Werkstoff, der bei 1200...1400 °C und 100...200 MPa (Biegebruch) untersucht wurde, einen n - Wert von 1,9 und ordnet diesen n -Wert einem Versagensmechanismus zu, der von Prozessen - wie Korngrenzgleiten und Kriechporenbildung - bestimmt wird. Auch Steinmann [Ste82] gibt für einen HPSN - Werkstoff, der bei 1100...1300 °C und 100...600 MPa (Biegebruch) untersucht wurde, einen Spannungsexponenten im Bereich von 0,9...1,8 an. Er nennt neben dem Korngrenzgleiten und der Kriechporenbildung eine Kornseparation als dominierenden Kriechmechanismus.

Bei einer Spannung von 550 MPa findet ein Abknicken des Kurvenverlaufes zu einem höheren Spannungsexponenten statt. Die Versuchsdauer lag bei 3 h bzw. 1 h. Das Abknicken im Kurvenverlauf bei Spannungen von 600 und 650 MPa ist durch das Nichterreichen des Sekundärkriechbereiches bzw. einen veränderten Versagensmechanismus (SCG) bedingt, der im nachfolgenden Kapitel (4.4.2.2.4.) behandelt wird. Der Anstieg dieser Geraden kann somit nicht als Spannungsexponent interpretiert werden.

Aus der Abhängigkeit der Sekundärkriechrate von der angelegten Spannung (Bild 45) kann durch Extrapolation die Sekundärkriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei einer Biegespannung von 200 MPa bestimmt werden. Sie liegt bei $2 \cdot 10^{-5}$ 1/h (1400 °C). Die Kriechrate, die im Stufenversuch (100, 150, 200 MPa) mit einer jeweiligen Versuchsdauer von 30 h (100 MPa) bzw. 15 h (150, 200 MPa) für eine Spannung von 200 MPa ermittelt wurde, lag bei $5 \cdot 10^{-5}$ 1/h. Die unterschiedlichen Werte für die Kriechraten sind in der Versuchsdauer begründet. Die relativ kurze Versuchsdauer im Stufenversuch (15 h) läßt die Annahme zu, daß die Kriechgeschwindigkeit in diesem Bereich noch nicht 100%-ig der Sekundärkriechrate entspricht. Verfestigungsprozesse im Verlauf der Kriechversuche durch eine Kristallisation der Restglasphase können über längere Zeit zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit führen [Wie93, Kle94, Cra93]. Bei einer Belastungsspannung von 300 MPa und einer Kriechdauer von 273 h wurde eine stationäre Kriechgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ 1/h gemessen. Der Wert für die Sekundärkriechrate, der über die Extrapolation der Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bestimmt wurde (ca. $2 \cdot 10^{-5}$ 1/h), ist als realistisch einzuschätzen.

Bestimmung der Standzeit

In Bild 46 ist die Zeit bis zum Versagen in Abhängigkeit von der Belastungsspannung als Standzeitdiagramm dargestellt. Durch Extrapolation kann die Standzeit bei unterschiedlichen Belastungsspannungen bestimmt werden. So zum Beispiel liegt die theoretische Standzeit des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei einer Spannung von 200 MPa bei ca. 60 000 h.

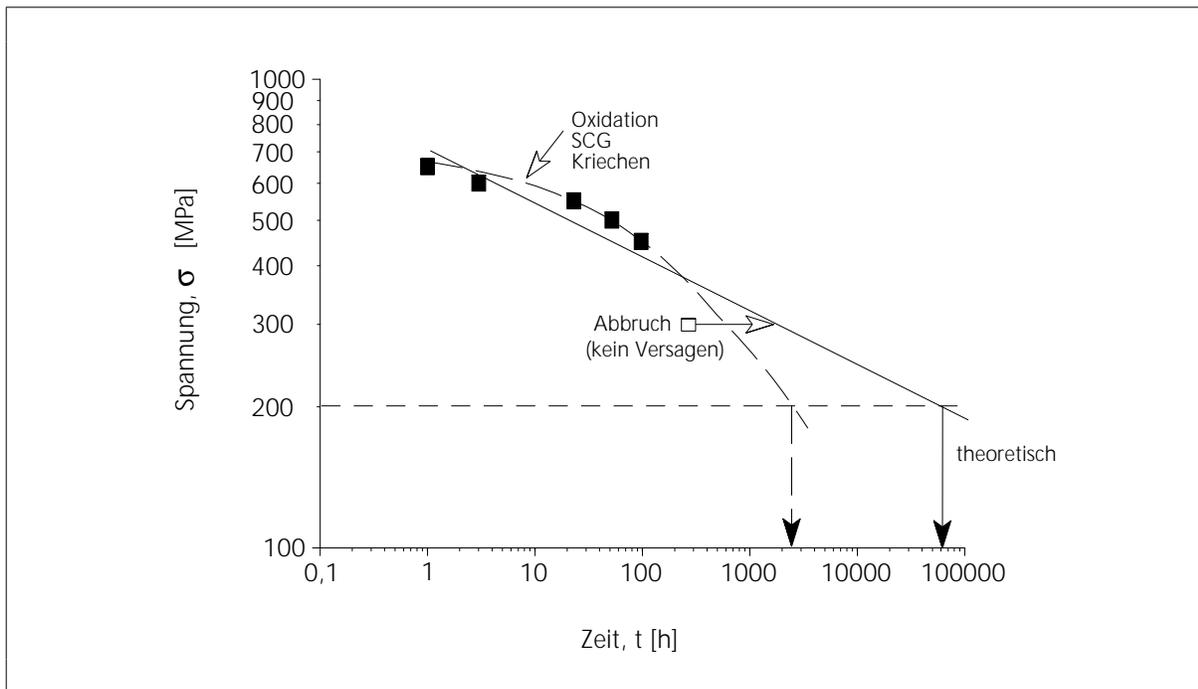


Bild 46: Standzeit des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2

Bei der Bewertung der Standzeit müssen aber Faktoren wie das Oxidationsverhalten, unterkritisches Rißwachstum (SCG) sowie längerfristige Kriechschädigungen des Si_3N_4 - Werkstoffes mit berücksichtigt werden (Kap. 2.5., Bild 6). Die Oxidations- und Kriechstabilität sowie der Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung (Kap. 4.4.2.1.4.) des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei 1400 °C ist zwar relativ hoch, aber bei Langzeitversuchen wird der Einfluß dieser Arten von Hochtemperaturschädigungen wachsen und die Überlagerung der Versagensmechanismen zu einer Einschränkung der Belastbarkeit des Si_3N_4 - Werkstoffes und somit zu einer Verkürzung der Standzeit führen (gestrichelte Kurve in Bild 46).

Die Abhängigkeit der Standzeit von der Kriechrate wird in der Literatur üblicherweise über die Monkman-Grant Beziehung bestimmt. In Bild 47 ist diese Abhängigkeit dargestellt.

Durch Extrapolation der Abhängigkeit der Standzeit von der Kriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 kann die Standzeit bei einer Belastung von 200 MPa bestimmt werden. Die Sekundärkriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei einer Spannung von 200 MPa (> 200 h) beträgt $2 \cdot 10^{-5}$ 1/h. Für diese Kriechrate ergibt sich aus der Extrapolation der Monkman-Grant

Beziehung eine Standzeit von > 1000 Stunden. Die Bestimmung der Standzeit über die Monkman-Grant Beziehung berücksichtigt den Einfluß von Kriechprozessen und ist als realistischer einzuschätzen, als die Bestimmung der Standzeit über das Verhältnis der Belastungsspannung in Abhängigkeit von der Zeit (Abbildung 46).

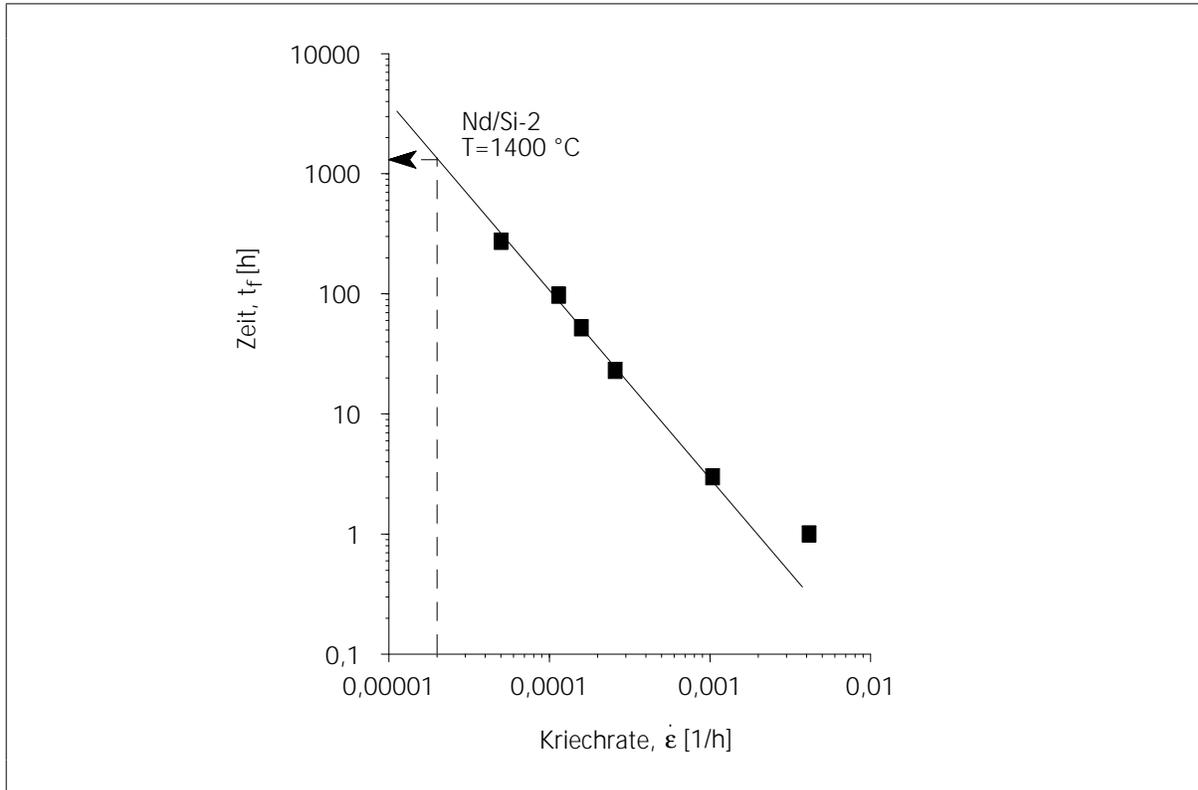


Bild 47: Abhängigkeit der Standzeit von der Kriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei 1400 °C (Monkman-Grant Beziehung)

Eine ähnlich hohe Standzeit wurde für einen additivfreien Si_3N_4 - Werkstoff von Tanaka et al. [Tan92] bestimmt (1400 °C/ 200 MPa: $t_f > 1000$ h). Die Kriechrate für diesen additivfreien Si_3N_4 -Werkstoff wird mit $1 \cdot 10^{-5}$ 1/h (1400 °C/ 200 MPa) angegeben. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt das hohe Potential des additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 für Hochtemperaturapplikationen.

Zusammenfassung:

Das Kriechverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe wird hauptsächlich von der Konstitution und der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphase bestimmt. Vor allem die Nd_2O_3 - reichen Korngrenzenphasen mit einem hohen Kristallisationsgrad und einer Restglasphase, die hochviskos ist und unter kinetisch günstigen Bedingungen auskristallisiert, führen zu einer hohen Kriechstabilität der untersuchten Si_3N_4 - Werkstoffe.

Die höchste Kriechstabilität zeigen aluminiumfreie Nd_2O_3 - reiche Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Si-2 und Nd/Si-4). Die Sekundärkriechrate des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Si-2 bei $1400\text{ °C}/200\text{ MPa}$ lag bei $2 \cdot 10^{-5}\text{ 1/h}$ (Extrapolation). Die über die Monkman-Grant Beziehung bestimmte Standzeit bei $1400\text{ °C}/200\text{ MPa}$ beträgt mehr als 1000 h.

Aber auch die aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Al-8 sind aufgrund ihrer Nd_2O_3 - reichen Korngrenzenphase und des hohen Kristallisationsgrades der Sekundärphase durch geringe Kriechraten ($9,4 \cdot 10^{-5}\text{ 1/h}$) gekennzeichnet ($1400\text{ °C}/200\text{ MPa}$ (Stufenversuch)) .

Für Si_3N_4 - Werkstoffe mit einem relativ hohen Sinteradditivgehalt von ca. 11 Vol.% (ca. 16 Masse%) zeigen die Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 ein sehr gutes Kriechverhalten. Die geringen Kriechraten dieser Werkstoffe liegen etwa im Bereich neuentwickelter kriechstabiler Si_3N_4 - Werkstoffe (CGB- β - Si_3N_4 , Y- α' / β' -SiAlON, Yb- α' / β' -SiAlON [Wöt97]).

In Abbildung 48 sind die Kriechraten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 im Vergleich zu Literaturwerten dargestellt.

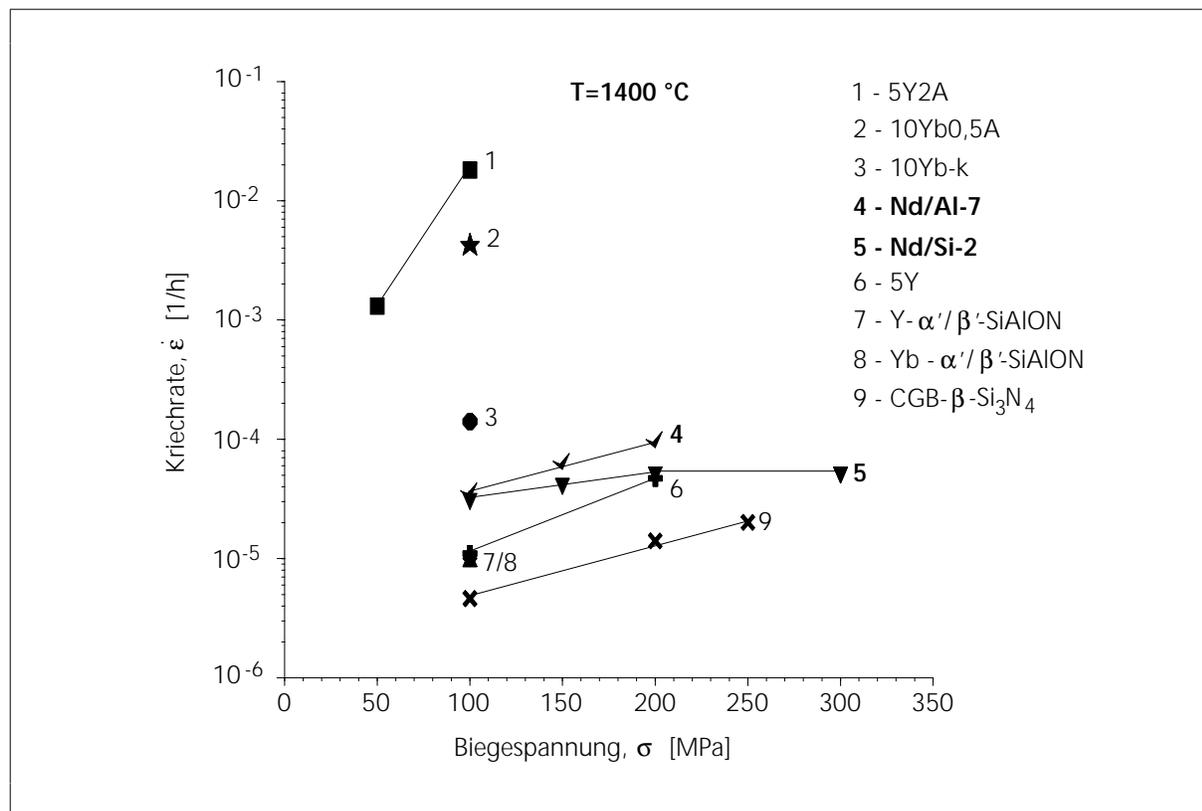


Bild 48: Kriechverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 im Vergleich mit Literaturwerten (1, 2, 3, 6 - [Sch93], 7, 8, 9 - [Wöt97], Y- Y_2O_3 , A- Al_2O_3 , Yb- Yb_2O_3 , k-kristallisiert)

4.5.2.1.4. Unterkritische Rißausbreitung

Die unterkritische Rißausbreitung ist, neben kriechbedingten Degradationserscheinungen (Poren- und Mikrorißbildung, Kriechdehnung), eine der häufigsten Versagensursachen in Si_3N_4 - Werkstoffen, die über einen längeren Zeitraum unter Hochtemperatur- und Spannungseinwirkungen stehen. Die hier angewandte Methode zur Charakterisierung der unterkritischen Rißausbreitung sind dynamische Ermüdungsversuche, bei denen durch eine langsame Lastrampe das unterkritische Rißwachstum, ausgehend von einem vorher definierten Defekt (z.B. Härteeindruck), bewertet wird (siehe Abbildung 49).

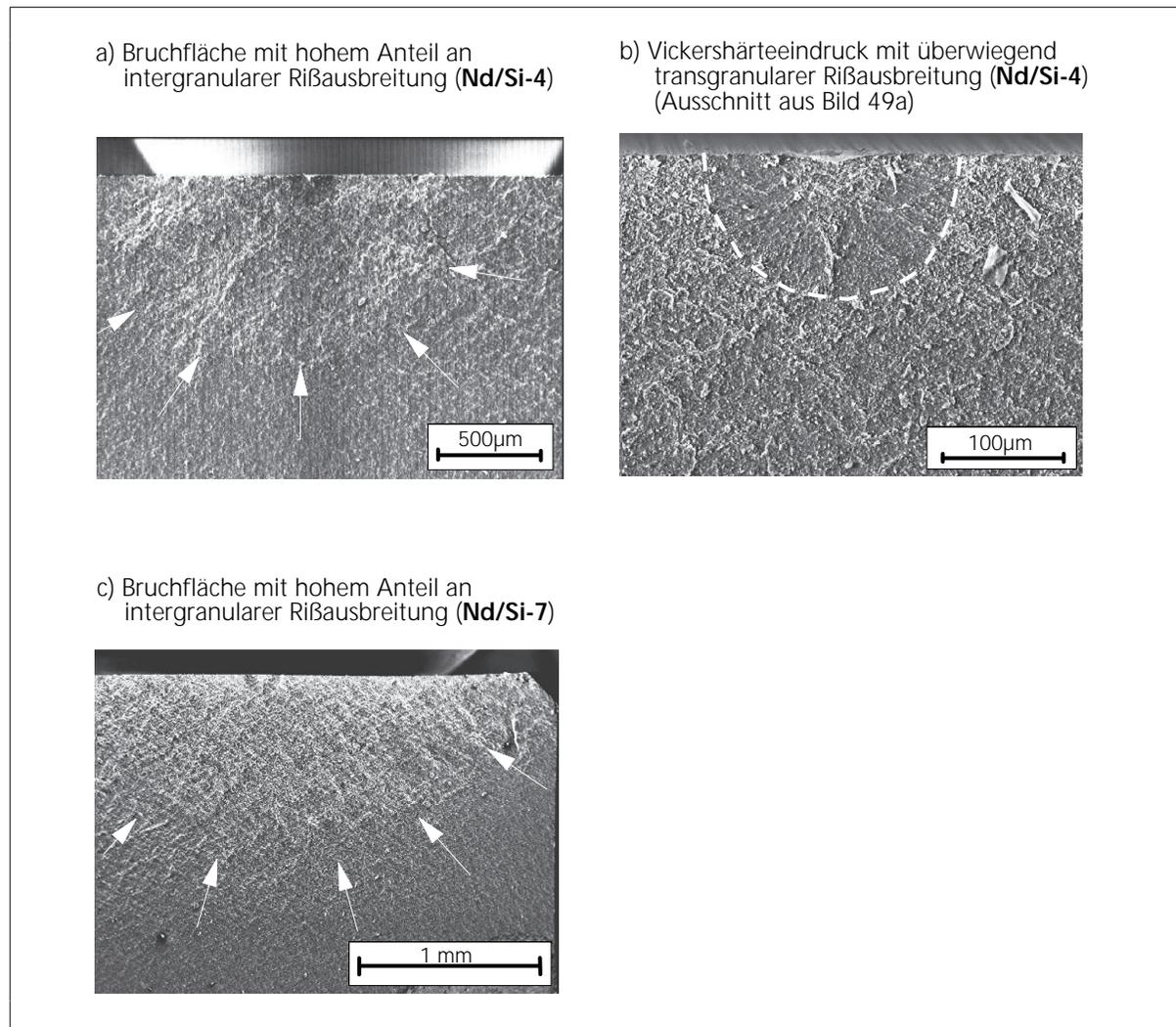


Bild 49: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-4 und Nd/Si-7 nach den Untersuchungen zum unterkritischen Rißwachstum durch dynamisches Ermüden ($1450\text{ }^\circ\text{C}$, $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ MPa/s}$, 4-Punktbiegung) - Pfeile markieren den Übergang vom Bereich des unterkritischen Rißwachstums zur schnellen Rißausbreitung

Aufgrund der glatten Bruchfläche infolge von überwiegend transgranularer Rißausbreitung kann der eingebrachte Vickershrteeindruck klar bestimmt werden (Bild 49b). Der durch unterkritische Rißausbreitung gewachsene Defekt schließt sich daran an und zeichnet sich durch einen hohen intergranularen Anteil aus (Pfeile). Die Oberfläche ist deutlich rauher. Nach dem Erreichen der kritischen Defektgre tritt das Versagen der Probe ein. Dieser Bereich auf der Bruchfläche ist durch einen höheren Anteil an transgranularer Rißausbreitung und einer somit glatteren Oberfläche als der "subkritische" Bereich gekennzeichnet.

Die quantitative Bewertungsgre für diese Charakterisierungsmethode der unterkritischen Rißausbreitung (slow crack growth - scg) ist die Bruchspannung der Si₃N₄ - Werkstoffproben mit Vickers - Hrteeindrcken.

Die unterkritische Rißausbreitung wurde zunächst am aluminiumhaltigen Si₃N₄ - Werkstoff Nd/Al-7 untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum unterkritischen Rißwachstumsverhalten des aluminiumhaltigen Si₃N₄ - Werkstoffes Nd/Al-7 sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1400 °C und einer konstanten Spannungsrate von 4,2·10⁻² MPa/s durchgeführt. Für die Tests wurden vorgeschädigte Si₃N₄ - Proben verwendet. ber das Einbringen von Vickershrteeindrcken wird ein definierter Defekt (ca. 120 µm tief) vorgegeben werden, an dem das unterkritische Rißwachstum beginnen kann.

Tabelle 18: Unterritisches Rißwachstumsverhalten des aluminiumhaltigen Si₃N₄ - Werkstoffes Nd/Al-7 in Abhängigkeit von der Testtemperatur (σ - Spannung beim Versagen)

Temperatur [°C]	σ beim dyn. Ermüden [MPa]	σ nach dyn. Ermüden [MPa]
25	253	-
1000	393	-
1200	kein Bruch bis 600 MPa	828
1250	kein Bruch bis 600 MPa	746
1400	kein Bruch bis 600 MPa	674

Die Raumtemperaturfestigkeit des mit dem Vickershrteeindruck vorgeschädigten Si₃N₄ - Werkstoffes Nd/Al-7 beträgt 253 MPa. Mit Erhöhung der Testtemperatur auf 1000 °C steigt die Bruchspannung des vorgeschädigten Si₃N₄ - Werkstoffes auf 393 MPa an. Ab einer

Testtemperatur von 1200 °C trat bis zu einer Belastungsspannung von 600 MPa kein Versagen des Werkstoffes ein.

Versagensursache bis zu einer Temperatur von 1000 °C ist unterkritisches Rißwachstum. Die Erhöhung der Bruchspannung nach Temperatureinwirkung (1000 °C) ist auf Rißabstumpfungprozesse zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß die Risse, die vor den Ermüdungsversuchen auf der Probenoberfläche eingebracht wurden, im Verlaufe der Untersuchungen bei Temperaturen über 1200 °C vollständig ausgeheilt sind. Die Werte der Raumtemperaturbruchspannung, die nach den Ermüdungsversuchen bestimmt wurden, bestätigen das. Die Bruchspannungen lagen nach den Ermüdungsversuchen weitaus höher als vor den Versuchen (Tabelle 18). Durch REM - Untersuchungen konnten die ausgeheilten Vickershärteeindrücke jedoch als bruchauslösende Defekte bestimmt werden.

Die Ergebnisse zur Charakterisierung der unterkritischen Rißausbreitung im aluminiumhaltigen Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-7 zeigen, daß dieser Werkstoff einen sehr hohen Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung besitzt, der aber für einen kriechstabilen Si_3N_4 - Werkstoff mit einem hohen Additivvolumenanteil von ca. 11 % nicht typisch ist. In vergleichbaren Untersuchungen zum dynamischen Ermüdungsverhalten (1400 °C, Luft, Rißtiefe ca. 120 µm) an Si_3N_4 - Werkstoffen mit unterschiedlichem Additivgehalt (SiO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 - 0,5...10 Masse%) wurde von Klemm et al. [Kle94, Kle93] gezeigt, daß die Hauptversagensursache dieser Si_3N_4 - Werkstoffe unterkritisches Rißwachstum ist, das bei Spannungen zwischen 210...375 MPa zum Versagen des Si_3N_4 - Werkstoffes führt. Der Effekt der Rißausheilung der Ausgangsdefekte, verbunden mit einer Verzögerung der unterkritischen Rißausbreitung, wurde bei diesen Werkstoffen nicht beobachtet. Aus diesem Grunde wird nachfolgend an ausgewählten Si_3N_4 - Werkstoffen untersucht, inwieweit das unterkritische Rißwachstumsverhalten mit der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphase korreliert.

Werkstoffauswahl

Für weitere Untersuchungen zur unterkritischen Rißausbreitung durch dynamisches Ermüden wurden Si_3N_4 - Werkstoffe ausgewählt, die sich in den vorangegangenen Untersuchungen (Oxidationsverhalten und/oder Kriechverhalten) durch eine gute Hochtemperaturresistenz ausgezeichnet haben. Dazu zählen der aluminiumhaltige Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Al-7 sowie die aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12. Die Versuche zur unterkritischen Rißausbreitung durch dynamisches Ermüden wurden für diese Si_3N_4 - Werkstoffe bei einer konstanten Temperatur von 1450 °C und einer Spannungsrate von 2,5 MPa/s durchgeführt (Rißtiefe ca. 120 µm). Die maximale Spannung lag bei 450 MPa. Die Ergebnisse zu diesen Versuchen sind in Tabelle 19 sowie in Abbildung 50 und 51 aufgeführt. Um das Verhalten der

Si₃N₄ - Werkstoffe untereinander vergleichen zu können, wurde die Dehnung der Si₃N₄ - Proben bei einer Spannung von 250 MPa in der Tabelle 19 festgehalten (Bild 50).

Tabelle 19: Verformung (δ) der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe bei 250 MPa und beim Versagen (δ_{Versagen}) durch dynamische Ermüdungsversuche bei 1450 °C (Rißtiefe ca. 120 µm, 4-Punktbiegung)

Werkstoff	$\delta_{250 \text{ MPa}}$ [µm]	σ_{Versagen} [MPa]	δ_{Versagen} [µm]	Versagensursache
Nd/Al-7	87	> 450	415*	kein Versagen
Nd/Si-1	46	> 450	258*	kein Versagen
Nd/Si-2	43	> 450	186*	kein Versagen
Nd/Si-3	41	> 450	180*	kein Versagen
Nd/Si-4	53	380	206	SCG
Nd/Si-5	80	360	203	SCG
Nd/Si-6	122	289	180	SCG
Nd/Si-7	142	274	164	SCG
Nd/Si-8	-	214	210	SCG
Nd/Si-9	-	223	130	SCG
Nd/Si-10	-	220	143	SCG
Nd/Si-11	-	217	165	SCG
Nd/Si-12	-	220	190	SCG

(* - Verformung bei Versuchsende)

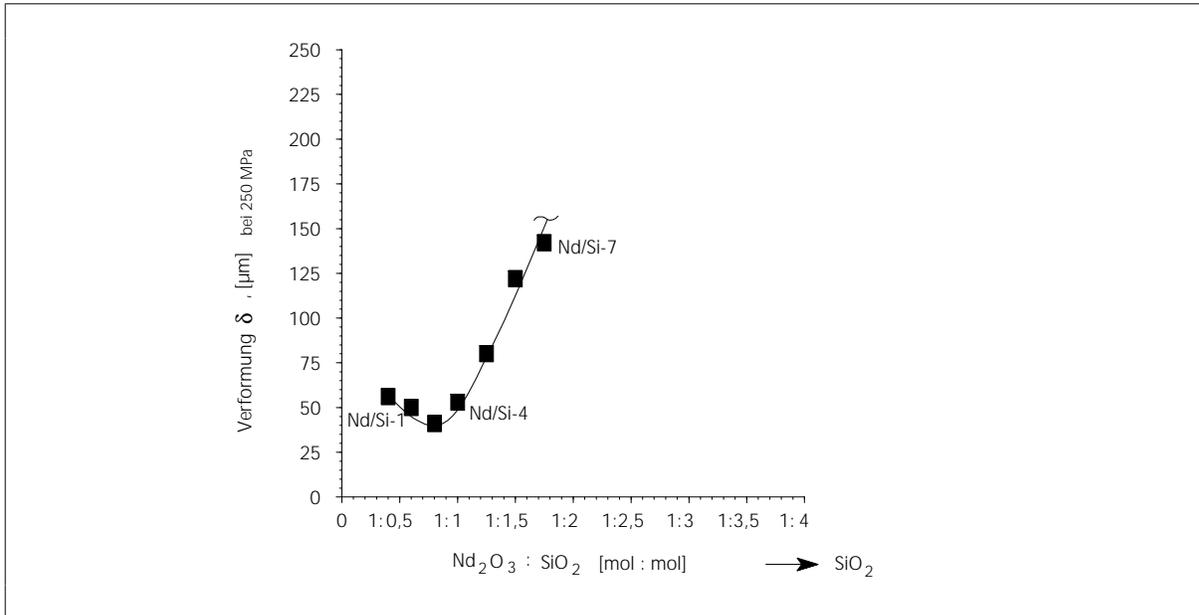


Bild 50: Vergleich der Kriechverformung der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12 während dynamischer Ermüdungsversuche bei 250 MPa Biegespannung (1450 °C, Rieftiefe ca. 120 μm , $2,5 \cdot 10^{-2}$ MPa/s, 4-Punktbiegung)

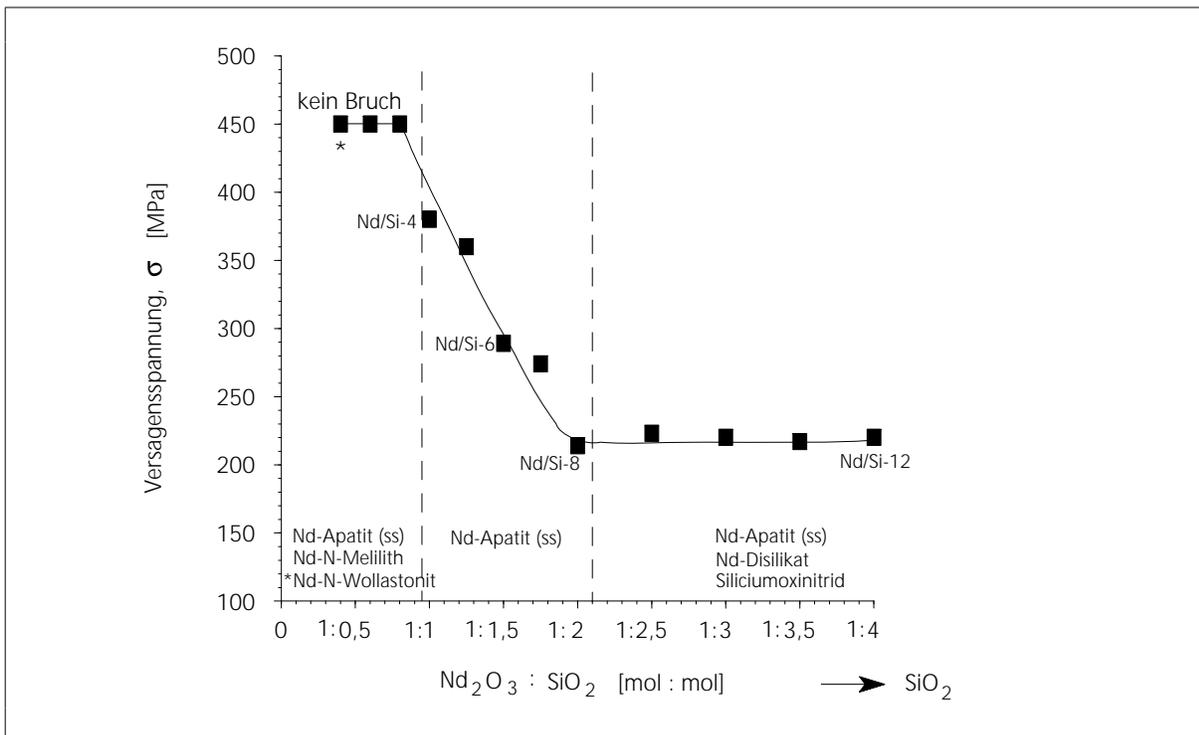


Bild 51: Abhängigkeit der Versagensspannung beim dynamischen Ermüden der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...12 vom SiO_2 - Gehalt (1450 °C, Rieftiefe ca. 120 μm , $2,5 \cdot 10^{-2}$ MPa/s, 4-Punktbiegung)

Einfluß der Zusammensetzung der Korngrenzenphase und des Kristallisationsgrades

Die Auswertung der Ergebnisse zur unterkritischen Rißausbreitung ergab einen engen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Restglasphase sowie dem Kristallisationsgrad der Sekundärphase und dem unterkritischen Rißwachstumsverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe.

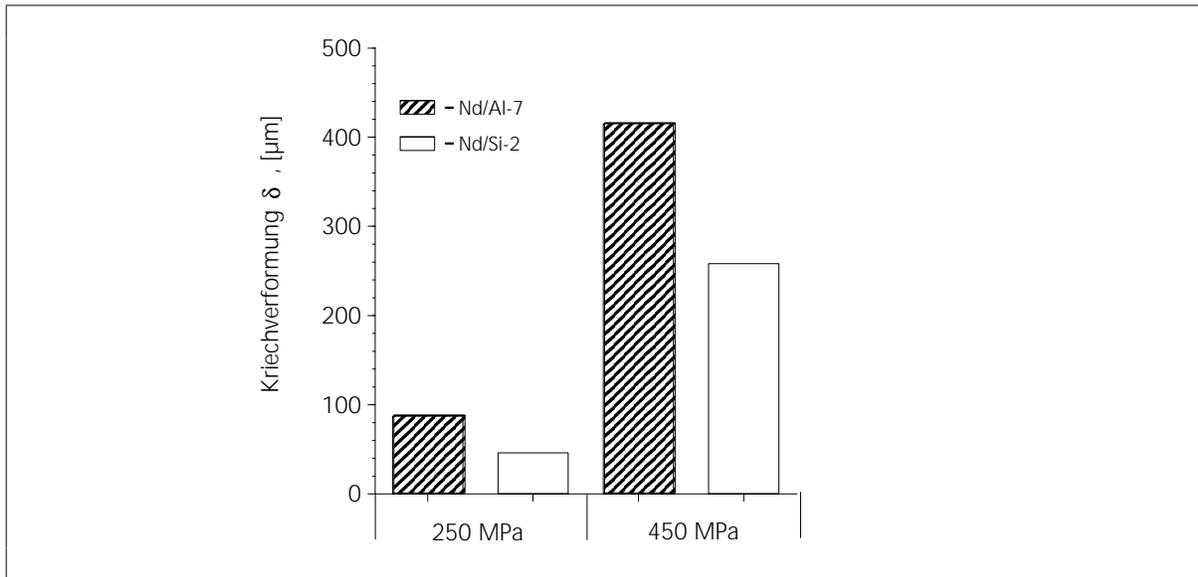


Bild 52: Vergleich der Kriechdehnung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 beim dynamischen Ermüden (1450 °C, Rießtiefe ca. 120 µm, $2,5 \cdot 10^{-2}$ MPa/s, 4-Punktbiegung)

Der aluminiumhaltige Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7 ist aufgrund der geringeren Viskosität der Restglasphase, im Vergleich zum aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoff Nd/Si-2, einer stärkeren Kriechverformung ausgesetzt (Bild 52). Bei einer Spannung von 250 MPa betrug diese 87 µm. Die Verformung des Werkstoffes Nd/Si-2 lag im Vergleich dazu bei 43 µm. Der Grund für die Unterschiede im Hochtemperaturverhalten dieser beiden Si_3N_4 - Werkstoffe liegt in der Art der Sinteradditive und damit in der Zusammensetzung der Restglasphase. Der Kristallisationsgrad in beiden Si_3N_4 - Werkstoffen ist sehr hoch (TEM-Untersuchungen). Es kristallisieren sowohl in dem Werkstoff Nd/Al-7 als auch im Werkstoff Nd/Si-2 der Nd-Apatit (ss) und in geringer Menge der Nd-N-Mellilith. Lediglich die Restglasphasenzusammensetzung der Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 unterscheidet sich durch eine geringe Menge an Al^{3+} durch AlN (0,5 Masse%) in der Ausgangszusammensetzung des Werkstoffes Nd/Al-7. Durch die Bildung einer Al-haltigen Restglasphase in den Korngrenzen und Tripelpunkten des Werkstoffes Nd/Al-7 ist ein beschleunigtes Versagen bei Temperaturen über 1300 °C vorprogrammiert. Nur die geringe Menge an Restglasphase und der geringe Al-Gehalt im Werkstoff Nd/Al-7 kann stärkere Kriechdeformationen bei Temperaturen um 1450 °C verhindern. Der hohe Widerstand

gegenüber unterkritischer Rißausbreitung der Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 ist, wie bereits erwähnt, auf Rißausheilungseffekte zurückzuführen. Diese Ausheilung der Oberflächenrisse verhindert bis zu einer Belastungsspannung von 450 MPa das Versagen der Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2.

Die Dehnung der aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-1...3 bei den dynamischen Ermüdungsversuchen bei 250 MPa war nur gering und lag in einem Bereich zwischen 40 und 46 μm . Bis zu einer Spannung von 450 MPa trat kein Versagen dieser Si_3N_4 - Werkstoffe ein. Grund für die geringe Kriechdehnung ist der hohe Kristallisationsgrad der Sekundärphase und der dadurch bedingte geringe Anteil an Restglasphase sowie die hohe Viskosität dieser Nd_2O_3 -reichen Glasphase. Der hohe Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung ist auf Rißausheilungsprozesse an der Rißspitze zurückzuführen.

Wie bereits in den Untersuchungen zum Kriechverhalten gezeigt wurde, nimmt die Kriechdehnung der untersuchten aluminiumfreien Si_3N_4 - Werkstoffe mit zunehmendem SiO_2 - Gehalt zu (Bild 44). Für den Werkstoff Nd/Si-7 wurde bei einer Spannung von 250 MPa eine Dehnung von 142 μm bestimmt. Bei höheren Spannungen (380...274 MPa) trat ein Versagen der Werkstoffe Nd/Si4...7 durch unterkritisches Rißwachstum ein (Bild 50). Eine weitere Erhöhung des SiO_2 - Gehaltes in der Ausgangszusammensetzung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-8...12 führt bereits unterhalb der Belastungsspannung von 250 MPa (214...223 MPa) zum Versagen der Si_3N_4 - Werkstoffe durch unterkritische Rißausbreitung (Bild 50, 51).

Anhand der Bruchflächen der Si_3N_4 - Werkstoffproben kann die Rißausbreitung sowie das Bruchverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe beurteilt werden. Am Rasterelektronenmikroskop wurden die Bruchflächen der Ermüdungsproben untersucht. In Abbildung 49 sind dazu ausgewählte REM - Aufnahmen zu sehen.

Die beiden Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-4 und Nd/Si-7 unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten bezüglich der unterkritischen Rißausbreitung. Die Rißtiefe in dem Werkstoff Nd/Si-4 betrug ca. 750 μm und die in dem Werkstoff Nd/Si-7 ca. 1000 μm .

Trotz höherer Bruchspannung (380 MPa) ist der Bereich der unterkritischen Rißausbreitung im Werkstoff Nd/Si-4 geringer als im Werkstoff Nd/Si-7 (274 MPa). Grund dafür ist Rißausheilung, die durch einen stärkeren Spannungsabbau an der Rißspitze im Werkstoff Nd/Si-4 gekennzeichnet ist. Der Spannungsabbau vor der Rißspitze schränkt die unterkritische Rißausbreitung ein und führt zu einem hohen SCG-Widerstand.

Die Ursachen für die hohe Stabilität gegenüber unterkritischer Rißausbreitung in den Werkstoffen mit einem hohen $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ - Verhältnis sind noch nicht endgültig geklärt, hängen aber wahrscheinlich mit oxidationsbedingter Rißausheilung zusammen. Durch die

Oxidation der stickstoffhaltigen Oxinitridsekundärphasen (Nd-N-Wollastonit, Nd-N-Melilith) sind diese Si_3N_4 - Werkstoffe, wie bereits in Kapitel 4.4.2.1.2. erwähnt, weniger oxidationsbeständig als Si_3N_4 - Werkstoffe mit SiO_2 -reicher Korngrenzenphase. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt in den Si_3N_4 - Werkstoffen geht die Zusammensetzung der Korngrenzenphase in SiO_2 -reichere Gebiete über. Dabei kommt es durch die Kristallisation Nd_2O_3 -reicherer Phasen, als es dem Gleichgewicht entspricht (Nd-Apatit (ss)), zu einer SiO_2 -reichen Restglasphase. Der Restglasphasengehalt unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffe. Ein reiner glasphasenbedingter Relaxationsprozeß kann daher ausgeschlossen werden. Eher spielt die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphase bei der Rißausheilung eine Rolle. Daraus können zwei Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Der Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung ist an eine nahezu vollständigen Kristallisation der Korngrenzenphase gebunden und
- er wird durch Oxidationsprozesse von Oxinitriden erhöht.

Versuche zum unterkritischen Rißwachstumsverhalten durch dynamisches Ermüden unter N_2 -Atmosphäre oder Vakuum wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Aussagen zum Versagensmechanismus

Die unterkritische Rißausbreitung kann sowohl linear-elastischen Charakter besitzen als auch durch Kriechprozesse beeinflusst werden. In linear-elastischen Materialien wird das Rißwachstum durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I bestimmt (Gl. 4).

$$K_I = Y \cdot \sigma_f \cdot \sqrt{a_f} \quad (\text{Gl. 4})$$

(a_f - Rißtiefe (f - failure), σ_f - maximale Spannung)

In Materialien, die einer gewissen Kriechdehnung unterliegen, wird das Rißwachstum durch das C^* -Integral charakterisiert. Das C^* -Integral beschreibt die Spannungsverhältnisse vor der Rißspitze im stationären Zustand. Bei Kenntnis des Sekundärkriechverhaltens kann das C^* -Integral direkt über die Rißlänge und die charakteristische Spannung berechnet werden;

$$C^* = c \cdot \sigma^{n+1} \cdot D \cdot f(c, W, n) \quad (\text{Gl. 5})$$

wobei n ein Exponent, D der Vorfaktor aus dem Norton Gesetz für das Sekundärkriechen, c die Rißlänge und f eine Geometriefunktion ist [Rie87].

Setzt man für den Vorfaktor D aus dem Norton Gesetz die Sekundärkriechrate und die charakteristische Spannung ein,

$$\dot{\varepsilon} = D \cdot \sigma^n$$

$$D = \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma^n} \quad , \text{ mit } \sigma^n = \frac{\sigma^{n+1}}{\sigma} \quad (\text{Gl. 6 und 7})$$

so erhält man für das C*-Integral folgende Gleichung:

$$C^* = c \cdot \dot{\varepsilon} \cdot \sigma \cdot f \quad (\text{Gl. 8}).$$

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe im dynamischen Ermüdungsversuch soll untersucht werden, welcher der Mechanismen das unterkritische Rißwachstum stärker beeinflusst. Eine Möglichkeit Aussagen über den dominierenden Rißwachstumsmechanismus zu treffen, ist die Bestimmung der charakteristischen Zeit t₁ nach Riedel [Rie87]:

$$t_1 = \alpha \cdot K_I^2 \cdot (1 - \gamma^2) / (n + 1) \cdot E \cdot C^* \quad (\text{Gl. 9})$$

mit $\alpha=1$, dem Norton Kriechexponenten n, der Poisson-Zahl $\gamma=0,27$ und E dem Young Modul.

Durch den Vergleich der berechneten Zeit t₁ mit der aktuellen Testdauer t kann abgeschätzt werden, ob bei der Rißausbreitung K_I-kontrollierte, linear-elastische Bedingungen ($t < t_1$) oder C*-kontrollierte Bedingungen ($t > t_1$) vorliegen.

Für die Si₃N₄ - Werkstoffe Nd/Si-4, Nd/Si-6 und Nd/Si-8 wurde die charakteristische Zeit t₁ nach Gl. 9 bestimmt (Tabelle 20). Die reale Testzeit t wurde für einen Spannungsbereich von $\sigma_{f-50\text{MPa}}$ bis σ_f (d.h. σ_{maximal} um 50 MPa verringert) festgelegt, weil in diesem Spannungsintervall Versagensmechanismen, wie Kriechdeformation und unterkritische Rißausbreitung, einsetzen. Bei einer Spannungsrate von $2,5 \cdot 10^{-2}$ MPa/s (Defekttiefe = 120 µm) entspricht dieser Bereich einer Testdauer (t) von 0,55 h.

Tabelle 20: Charakteristische Parameter für das mechanische Verhalten unterschiedlicher Si_3N_4 - Werkstoffe bei 1450 °C (c - Rißlänge, n - Kriechexponent, t_1 - charakteristische Zeit nach Riedel [Rie87], t - reale Testzeit)

Werkstoff	a_f [m]	2c [m]	σ_f [MPa]	K_I [MPa· $\sqrt{\text{m}}$]	n	$\dot{\epsilon}_{\sigma_f}$ [1/h]	t_1 [h]	t [h]
Nd/Si-4	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$15,8 \cdot 10^{-4}$	380	12,5	1,3	$4,0 \cdot 10^{-4}$	10	0,55
Nd/Si-6	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$26,7 \cdot 10^{-4}$	289	12,1	1,5	$3,6 \cdot 10^{-4}$	12	0,55
Nd/Si-8	$12,0 \cdot 10^{-4}$	$38,2 \cdot 10^{-4}$	214	10,8	1,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	21	0,55

Der Vergleich der berechneten Zeit t_1 mit der realen Testdauer t zeigt, daß die Rißausbreitung bei 1450 °C einem K_I - kontrollierten, linear - elastischen Mechanismus unterliegt ($t < t_1$). Wie bereits erwähnt, können die einzelnen Mechanismen aber nicht unabhängig von einander betrachtet werden, da oft Rißausbreitung und Kriechprozesse nebeneinander auftreten und zusätzlich durch Oxidationseffekte beeinflußt werden. Durch Oxidationserscheinungen an der Rißspitze werden die Risse abgestumpft und eine Rißausbreitung verzögert. Die Rißabstumpfung in den Si_3N_4 - Werkstoffen Nd/Si-4 und Nd/Si-6 führt dazu, daß die maximale Spannung σ_f für eine unterkritische Rißausbreitung sehr hoch ist (380 bzw. 289 MPa). Die in diesem Spannungsbereich wesentlich höheren Kriechraten sind verantwortlich dafür, daß Kriecheffekte in diesen Si_3N_4 - Werkstoffen einen verstärkten Einfluß auf das unterkritische Rißwachstumsverhalten ausüben.

Zusammenfassung:

Der Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung ist für Al-freie Si_3N_4 - Werkstoffe mit einer Nd_2O_3 - reichen kristallinen Korngrenzenphase (mit Oxinitriden) am höchsten. Grund für den hohen SCG - Widerstand ist Rißausheilung durch Oxidationserscheinungen an der Rißspitze. Diese Erscheinung tritt auch in Si_3N_4 - Werkstoffen mit geringem Al-Gehalt in der Restglasphase auf. Die etwas stärker ausgeprägte Oxidationsneigung von Si_3N_4 - Werkstoffen mit einer Nd_2O_3 - reichen Korngrenzenphase im Vergleich zu SiO_2 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffen wurde bereits in den Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe quantitativ belegt (Kap. 4.5.2.1.2.).

4.5.2.2. Hochtemperatureigenschaften der Modellgläser

Die Hochtemperatureigenschaften von additivhaltigen Siliciumnitridwerkstoffen werden primär durch die Eigenschaften der amorphen Sekundärphase bestimmt [Wie93, Tan92, Cra93]. Die Kenntnis der Eigenschaften der Restglasphase ist eine Voraussetzung, um das Hochtemperaturverhalten von additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen interpretieren zu können. Zur besseren Interpretation der Si_3N_4 - Werkstoffeigenschaften werden deshalb die Eigenschaften der für die hergestellten Si_3N_4 - Werkstoffe relevanten Gläser herangezogen, wobei die Modellgläser folgenden Si_3N_4 - Werkstoffen zugeordnet werden (Tabelle 21):

Tabelle 21: Zuordnung der Modellglasproben zu den entsprechenden Si_3N_4 - Werkstoffen

Modellglas	Si_3N_4 - Werkstoff
G1	Nd/Si-2
G2	Nd/Al-8
G3	Nd/Al-6
G4	Sialon-1

Die Zusammensetzung der Modellglasproben ist den Tabellen 11 (Masse%) und 22 (äq.%) zu entnehmen.

Tabelle 22: Zusammensetzung der Modellglasproben G1, G2, G3, G4 (äq.%)

Modellglas	Elemente [äq.%]				
	N	O	Nd	Al	Si
G1-0N	0	100	30,3	0	69,7
G1-10N	10	90	30,3	0	69,7
G1-15N	15	85	30,3	0	69,7
G2-0N	0	100	27,9	2,4	69,7
G2-10N	10	90	27,9	2,4	69,7
G2-15N	15	85	27,9	2,4	69,7
G3-0N	0	100	23,3	5,4	71,3
G3-10N	10	90	23,3	5,4	71,3
G3-15N	15	85	23,3	5,4	71,3
G4-0N	0	100	20,3	13,9	65,8
G4-10N	10	90	20,3	13,9	65,8
G4-15N	15	85	20,3	13,9	65,8

Glasübergangstemperatur (T_g)

Die Glasübergangstemperatur der Modellglasproben G1, G2, G3 und G4 wurde über DSC - Untersuchungen und über Untersuchungen am Dilatometer bestimmt. Dabei traten für Modellglasproben, bei denen bereits während des Abkühlprozesses Kristallisationsprozesse abliefen (G1-0N, G2-0N), Unterschiede in den durch DSC und Dilatometer ermittelten Werten auf, die in der Art der Untersuchungsmethoden begründet sind. In den Dilatometeruntersuchungen wird die Glasprobe von der horizontal gelagerten Schubstange über eine Feder mit einer Anpreßkraft von 0,2 N an das gegenüberliegende Gegenlager gedrückt. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur dehnt sich die Modellglasprobe aus. Diese Ausdehnung wird über das Dilatometer aufgezeichnet. Verformungen dieser Art können durch die kristalline Phase, die als sterische Behinderung bei den Verformungsprozessen wirkt, reduziert werden.

Da in den Modellglasproben G1, G2, G3 (0...15 äq.% N) und G4 (0 äq.% N) eine Phasenseparation in Form von SiO_2 -reichen Tropfen auftrat, war zu erwarten, daß für diese Gläser zwei Glasübergangstemperaturen gemessen werden. Dieser Effekt konnte allerdings nicht beobachtet werden, was möglicherweise auf einen Verdünnungseffekt oder eine Überlagerung der Peaks für die Glasübergangstemperatur der SiO_2 -reichen Glasphase mit der Kristallisationstemperatur zurückzuführen ist.

In Tabelle 23 sind die Werte der Glasübergangstemperatur der untersuchten Modellglasproben aufgeführt.

Tabelle 23: Glasübergangstemperaturen der Modellglasproben (DSC, Dilatometer)

Nr.	Al^{3+} [äq.%]	Phasen	T_g (DSC) [°C]	T_g (Dilatometer) [°C]
G1-0N	0	Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat (nicht identifizierte Phase)	904	(1090)
G1-10N	0	amorph	880	880
G1-15N	0	amorph	893	910
G2-0N	2,4	Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat (nicht identifizierte Phase)	850	(1120)
G2-10N	2,4	amorph	878	890
G2-15N	2,4	amorph	890	900

Fortsetzung Tabelle 23:

Nr.	Al ³⁺ [äq.%]	Phasen	T _g (DSC) [°C]	T _g (Dilatometer) [°C]
G3-0N	5,4	Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat (nicht identifizierte Phase)	818	820
G3-10N	5,4	amorph	879	872
G3-15N	5,4	amorph	890	880
G4-0N	13,9	amorph	850	835
G4-10N	13,9	amorph	885	880
G4-15N	13,9	amorph	903	900

Die gemessenen "Glasübergangstemperaturen" der Modellglasproben G1-0N und G2-0N mit einem hohen kristallinen Phasenanteil liegen weitaus höher, als die Temperaturwerte, die bei der DSC-Messung gemessen wurden und entsprechen nicht der "wahren" Glasübergangstemperatur. Der Einfluß des Glasphasenanteils auf das Kriechverhalten wurde von Wolf [Wol94] an glasphasehaltigem Aluminiumoxid untersucht. In Abhängigkeit von der Korngröße wird die Kriechgeschwindigkeit vom Volumengehalt der Glasphase unterschiedlich beeinflusst. Der Einfluß des Volumengehaltes der Glasphase auf die Kriechgeschwindigkeit äußert sich im Bereich $f_v \leq 30$ % für Werkstoffe mit größerer Korngröße (5,1 µm) in einem Abfall der Kriechgeschwindigkeit mit sinkendem Glasphasenanteil. Für Werkstoffe mit sehr feiner Korngröße (1,1 µm) ist die Kriechgeschwindigkeit bis zu einem Volumenanteil von 5 % unabhängig vom Volumengehalt der Glasphase. Mit weiter abnehmendem Volumengehalt der Glasphase wird der Einfluß der Glasphase auf die Kriechgeschwindigkeit größer. Für Werkstoffe mit grober Korngröße (5,1 µm) äußert sich das in einem starken Abfall der Kriechgeschwindigkeit. Bei Werkstoffen mit sehr feiner Korngröße (1,1 µm) ist der Einfluß des Volumenanteils an Glasphase dagegen schwächer ausgeprägt. Wolf [Wol94] stellt für die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Glasphasengehalt und der Korngröße folgende Formel auf:

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{\sigma^n}{d^p} \cdot f_v^q \cdot \exp(-Q/RT) \quad (\text{Gl. 10})$$

wobei σ die Spannung, d die Korngröße, f_v den Volumengehalt der Glasphase darstellen. n , p und q sind Exponenten, die den Einfluß der Spannung, der Korngröße bzw. des Volumengehaltes beschreiben.

Durch Plasmaätzen der polierten Modellglasproben G1-0N und G2-0N ist die Struktur der kristallinen Phasen am REM sehr gut zu erkennen (Bild 53).

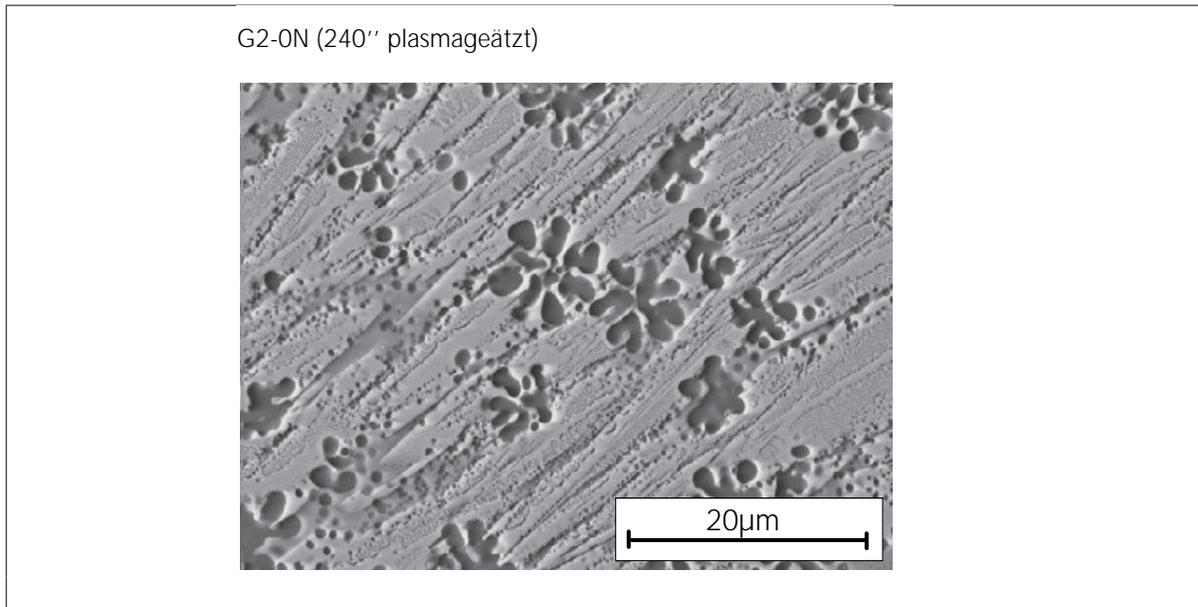


Bild 53: REM - Aufnahme der Modellglasprobe G2-0N (240 '' Plasmaätzen)

Der Volumenanteil an kristalliner Phase in den Modellglasproben G1-0N und G2-0N kann aufgrund von REM - Untersuchungen auf ca. 70 Vol.% geschätzt werden (d. h. Glasphasenanteil ca. 30 Vol.%). Die kristalline Phase liegt in Form von faserartig gewachsenen Kristallen vor. Die unmittelbare Bestimmung der "Korngröße" ist nicht möglich. Aus den Untersuchungen von Wolf [Wol94] geht hervor, daß die Kriechgeschwindigkeit von Werkstoffen mit grober Kornstruktur und einem Glasphasengehalt < 30 % sehr stark von der Korngröße beeinflusst wird.

Neben der groben Korngröße beeinflusst auch die faserartige Struktur der kristallinen Phase das Kriechverhalten der Modellglasproben G1-0N und G2-0N. Die langen kristallinen Fasern bedeuten eine zusätzliche sterische Behinderung bei Verformungsprozessen, die unter Druckeinwirkung ablaufen (Dilatometeruntersuchungen). So sind die höheren Werte der am Dilatometer gemessenen Glasübergangstemperatur für die Modellglasproben G1-0N und G2-0N zu erklären.

DSC - Untersuchungen

In Bild 54 ist die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Aluminium- und Stickstoffgehalt (äq.%) dargestellt.

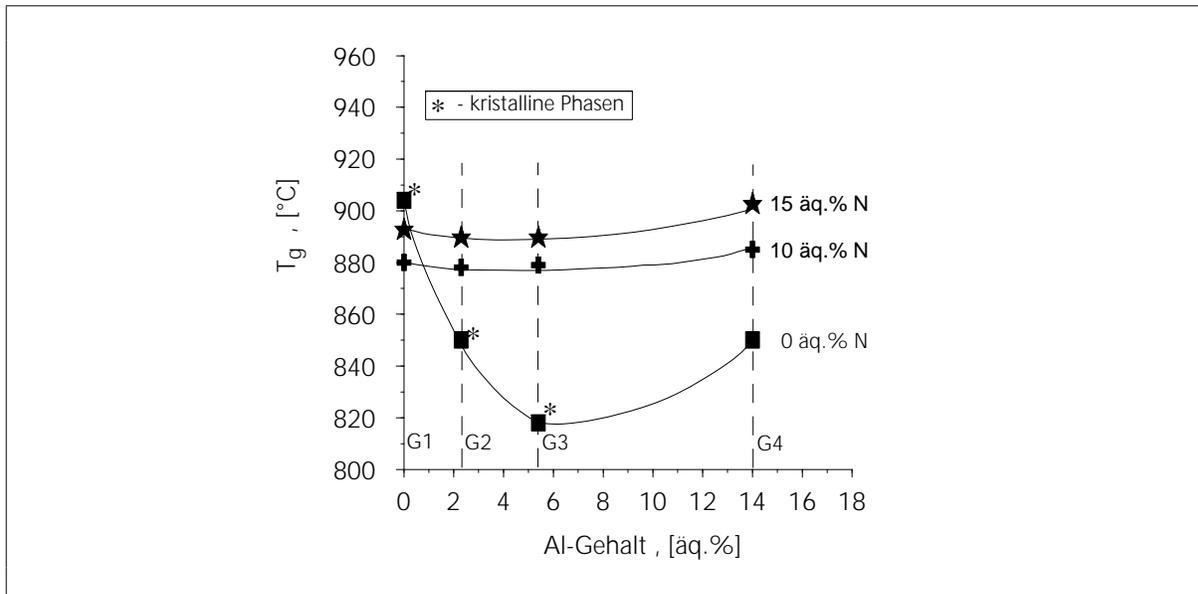


Bild 54: Glasübergangstemperaturen der Modellgläser (DSC - Messung)

Die Glasübergangstemperatur der untersuchten Modellglasproben zeigt eine eindeutige Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Mit steigendem N-Gehalt nimmt die Glasübergangstemperatur der Gläser zu. Ausnahme ist die aluminiumfreie Probe G1-0N mit einem hohen kristallinen Phasenanteil. Zu den kristallinen Phasen zählen der Nd-O-Apatit ($\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$), das Nd-Disilikat ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) und eine geringe Menge einer nicht identifizierten Phase. Die Kristallisation Nd_2O_3 -reicher Phasen führte in dieser Modellglasprobe zur Bildung einer SiO_2 -reichen Restglasphase, die das Hochtemperaturverhalten dieser Modellglasproben bestimmt. Die Glasübergangstemperatur dieser Glasprobe G1-0N lag bei $904\text{ }^\circ\text{C}$.

In den aluminiumhaltigen Modellglasproben G2-0N und G3-0N, in denen ebenfalls Nd_2O_3 -reiche kristalline Phasen auftreten, führt die Kristallisation Nd_2O_3 -reicher Phasen zu einer Al_2O_3 -Anreicherung in der Restglasphase. Der wahre Al-Gehalt in der Restglasphase der Modellglasproben G2-0N und G3-0N ist somit weitaus höher als die angegebenen Werte von 2,4 bzw. 5,4 äq. %. Die Al_2O_3 -reiche Restglasphase bestimmt das Hochtemperaturverhalten der Modellglasproben G2-0N und G3-0N und führt zu einem starken Abfall der Glasübergangstemperatur (850 bzw. $818\text{ }^\circ\text{C}$)

Die Modellglasprobe G4-0N ist dagegen vollständig röntgenamorph. Ihre Glasübergangstemperatur liegt bei ca. $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einem Stickstoffgehalt von 10 äq.% sind alle untersuchten Modellglasproben röntgenamorph. Die Glasübergangstemperaturen liegen in einem Bereich zwischen 878 und

885 °C. Der Einbau des dreiwertigen Stickstoffs hat eine stabilisierende Wirkung auf die Glasstruktur zur Folge.

Ein weiterer Stickstoffeinbau (15 äq.%) in die Glasstruktur der Proben G1 bis G4 führt allgemein zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperaturen um ca. 10 bis 15 °C. Die Tendenz der Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Stickstoffgehalt konnte von mehreren Autoren nachgewiesen werden [Ham85, Ham91, Len89, Rou91, Ham94, Rou92, Dre86].

Die Abhängigkeit vom Al-Gehalt ist schwieriger einzuschätzen. Für röntgenamorphe Modellgläser (10, 15 äq.% N) konnte keine direkte Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Al-Gehalt beobachtet werden. In den teilkristallinen Gläsern wurde mit zunehmendem Al-Gehalt eine Abnahme der Glasübergangstemperatur bestimmt. Die starke Anreicherung von Al_2O_3 in der Restglasphase ist verantwortlich für eine deutliche Abnahme der Viskosität der Restglasphase und eine Senkung der Glasübergangstemperatur.

Viskosität

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und der Zusammensetzung der Modellglasproben wurde über Kompressionskriechversuche im Hochvakuum ($T = 825 \dots 1225$ °C, 20 MPa) untersucht. Die Viskosität der Modellgläser zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Aluminium- und Stickstoffgehalt (Bild55).

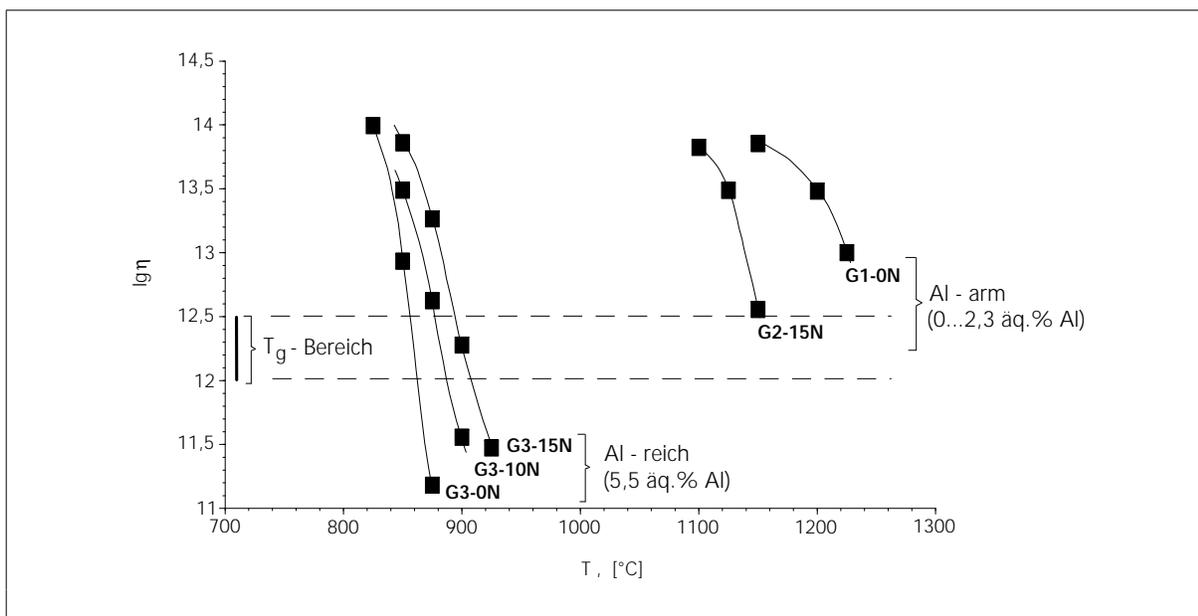


Bild 55: Änderung der Viskosität ausgewählter Modellglasproben in Abhängigkeit von der Temperatur

Die aluminiumfreie Modellglasprobe (G1-0N) zeichnet sich bis 1150 °C durch eine sehr hohe Viskosität aus. Grund dafür ist die teilweisen Kristallisation. Der hohe SiO₂ - Gehalt der Restglasphase ist für eine hohe Viskosität der Glasphase verantwortlich. Der hohe Anteil und die faserartige Form der kristallinen Phase spielt aber auch eine wichtige Rolle bei der Interpretation der hohen Viskositätswerte. Denn beim Kompressionskriechen wirkt sich der hohe Anteil an kristalliner Phase als sterische Behinderung bei der Verformung der Modellglasprobe aus. Ähnliche Tendenzen der kristallinen Phase Verformungsprozesse sterisch zu behindern, traten bereits bei den Dilatometeruntersuchungen auf.

Die Viskositätswerte der Modellglasprobe G2-15N mit einem geringen Anteil an Al³⁺ (2,4 äq.%) und einem N - Gehalt von 15 äq.% sind bis 1100 °C ebenfalls sehr hoch. Das ist eine Abweichung sowohl von den Ergebnissen der DSC- als auch der Dilatometer - Untersuchungen. Bei diesen thermoanalytischen Meßmethoden lag die bestimmte Glasübergangstemperatur bei 910 °C.

Die Unterschiede in den Werten der Glasübergangstemperatur können durch Kristallisationsprozesse im Verlauf der Kompressionskriechversuche (Bild 56) erklärt werden.

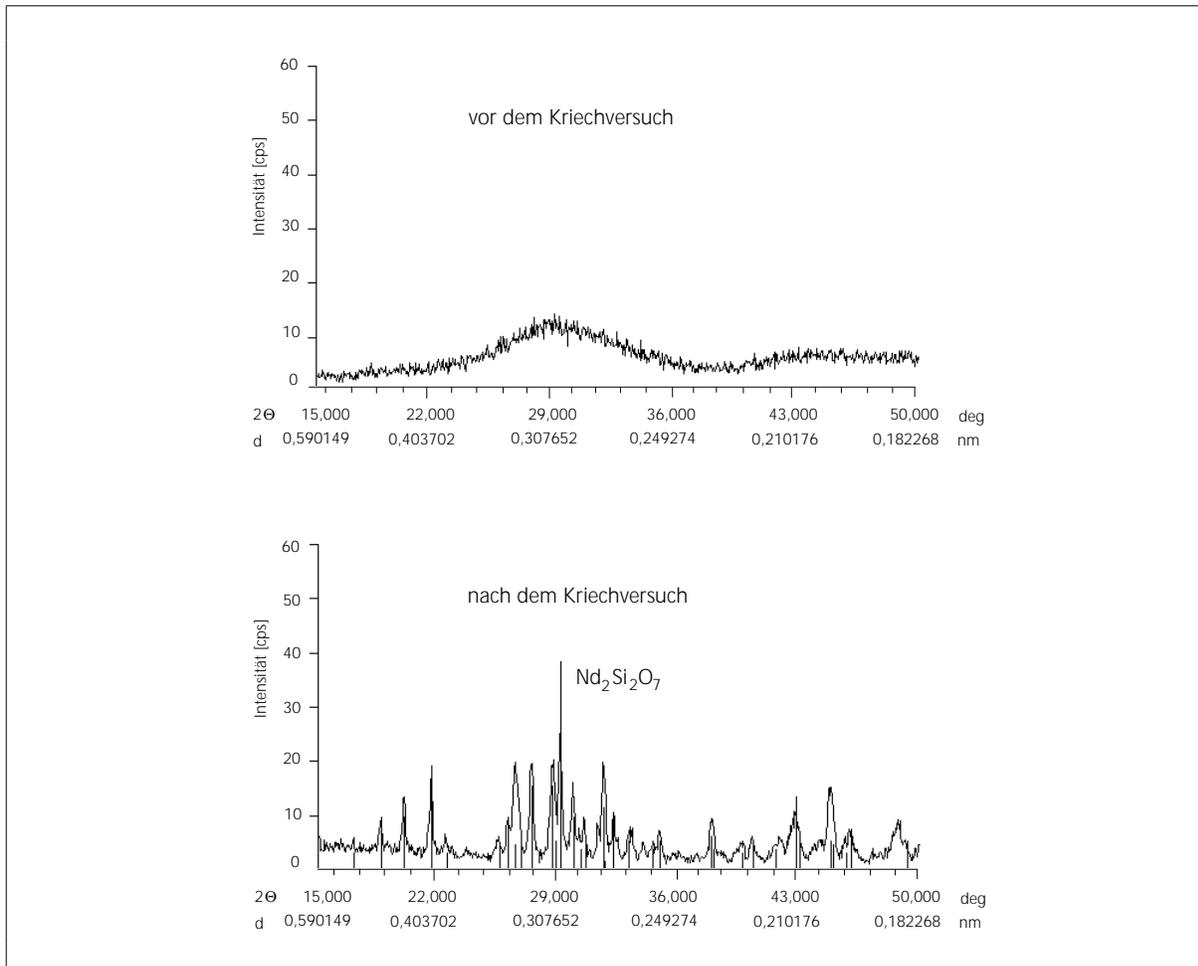


Bild 56: Röntgendiffraktometeraufnahmen der Modellglasprobe G2-15N vor und nach den Kompressionskriechversuchen

Die sich während der Kriechversuche bildenden, kristallinen Phasen wirken als sterische Behinderung bei Verformungsprozessen der Modellglasprobe G2-15N unter Kompressionsdruck. Gleichzeitig ändert sich aber auch die Zusammensetzung der zurückbleibenden Glasphase. Da eine Nd_2O_3 -reiche Phase kristallisiert ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), wird die Glasphase mit Al^{3+} und N^{3-} angereichert. Ein viskositätserhöhender Einfluß einer Stickstoffanreicherung in der Glasphase, der mit der dreiwertigen Koordination des Stickstoffes in Zusammenhang steht, ist nicht auszuschließen [Rou92]. Allerdings muß auch der viskositätssenkende Einfluß des Al_2O_3 beachtet werden, der dem viskositätserhöhenden Einfluß des Stickstoffes gegenläufig ist. Hauptursache für die hohe Viskosität wird somit die sich bildende, kristalline Phase sein, die als sterische Behinderung bei Verformungsprozessen wirkt.

Ein weiterer Anstieg im Al-Gehalt (5,4 äq.%) der Modellgläser führte zu einer raschen Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur (siehe Bild 55). Die Werte für die Glasübergangstemperatur lagen für die drei Glasproben G3-0N, G3-10N und G3-15N in einem

Bereich zwischen 850 °C und 910 °C. Mit zunehmendem N-Gehalt stieg die Viskosität an und nahm der Glasübergangstemperaturbereich leicht zu. Grund für den Viskositätsanstieg und die leichte Zunahme des Glasübergangstemperaturbereiches ist die Substitution des zweiwertigen Sauerstoffes durch den dreiwertigen Stickstoff. Die dreiwertige Koordination des Stickstoffes führt zu einem Anstieg im Vernetzungsgrad der Glasstruktur und zu einer höheren Steifheit des Glases.

Einfluß der Glaseigenschaften auf die Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 - Werkstoffe

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Eigenschaften der Gläser spiegelt sich in den Hochtemperatureigenschaften der entsprechenden Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Si-2, Nd/Al-8, Nd/Al-6 und Sialon-1 wieder.

Die Zusammensetzung der amorphen Korngrenzenphase in den Si_3N_4 - Werkstoffen unterscheidet sich allerdings bezüglich des Stickstoffgehaltes von der Zusammensetzung der Modellglasproben. In der amorphen Korngrenzenphase liegt der Stickstoffgehalt oberhalb von 15 äq.%. Ein zweiter Unterschied tritt bezüglich der Phasenseparation auf. Die in den Modellglasproben beobachtete Phasenseparation konnte in der amorphen Korngrenzenphase der Si_3N_4 - Werkstoffe nicht nachgewiesen werden, was durch den höheren Stickstoffgehalt in der Glasstruktur der amorphen Korngrenzenphase bedingt ist [Len89].

Die **Nd_2O_3 - reichen** Si_3N_4 Werkstoffe Nd/Si-2 und Nd/Al-8, deren Korngrenzenphase den Modellgläsern G1 und G2 zugeordnet werden kann, zeichnen sich durch ein sehr stabiles Hochtemperaturverhalten aus. Besonders die Langzeit - Hochtemperatureigenschaften werden von der Zusammensetzung und somit von den Eigenschaften der Korngrenzenphase bestimmt.

Die hohe **Oxidationsstabilität** der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-8 und Nd/Si-2 bis 1400 °C bzw. 1450 °C ist mit dem viskositätserhöhenden Einfluß des Nd_2O_3 verbunden, der den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch die viskose Oxidationsschutzschicht herabsetzt.

Bei **Kriechversuchen** wird der Einfluß der Restglasphasenzusammensetzung auf das Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe noch deutlicher. Hier spielt sowohl der viskositätserhöhende Einfluß des Nd_2O_3 , der hohe Kristallisationsgrad als auch die hohe Neigung der Restglasphase unter Kriechbedingungen zu kristallisieren, eine wichtige Rolle.

In den Untersuchungen an den Modellglasproben wurde nachgewiesen, daß die Nd_2O_3 - reichen Gläser G1 und G2 eine hohe Viskosität besitzen und unter kinetisch günstigen Bedingungen (Temperatur, Druck) zur Kristallisation neigen.

Im Gegensatz dazu zeichnen sich Si_3N_4 - Werkstoffe mit einer **Al_2O_3 - reichen** Korngrenzenphase durch eine geringe Hochtemperaturstabilität aus. Das Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-6 und Sialon-1, deren amorphe Korngrenzenphase den Modellgläsern G3 und G4 entspricht, ist durch ein schnelles Versagen sowohl im Oxidations- als auch im Kriechversuch gekennzeichnet. Der hohe Al_2O_3 - Gehalt in der amorphen Korngrenzenphase führt zu einer geringeren Viskosität der Glasphase.

Unter **Oxidationsbedingungen** bewirkt die geringere Viskosität der Glasphase einen hohen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch die niedrigviskose Schutzschicht und eine schnelle, simultan zur Einwärtsdiffusion des Sauerstoffes, einsetzende Auswärtsdiffusion der Additiv- und Verunreinigungen.

Bei den **Kriechversuchen** wirkt die geringe Viskosität der amorphen Korngrenzenphase stabilitätssenkend und führt zu einer hohen Kriechdehnung der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-6 und Sialon-1.

In Viskositätsuntersuchungen an den Modellglasproben wurde der stabilitätssenkende Einfluß des Al_2O_3 gezeigt.

Zusammenfassung:

Die thermischen Untersuchungen an den Modellglasproben haben gezeigt, daß die chemische Zusammensetzung einen sehr großen Einfluß auf das Hochtemperaturverhalten der Modellglasproben ausübt.

Mit der Untersuchung von Eigenschaften ausgesuchter Modellgläser, deren Zusammensetzungen mit der Restglasphase in konkreten Si_3N_4 - Werkstoffen korreliert, konnte der enge Zusammenhang zwischen den Hochtemperatureigenschaften der Restglasphase und dem entsprechenden Si_3N_4 - Werkstoff belegt werden. Vergleichbare Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von Gläsern aus ähnlichen Stoffsystemen wurden bisher ohne direkte Korrelationen zum Hochtemperaturverhalten konkreter Si_3N_4 - Werkstoffe durchgeführt [She90, Ham85].

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Das Ziel der Arbeit war es, Korrelationen zwischen der Konstitution der Korngrenzenphase und den Hochtemperatureigenschaften von Siliciumnitridwerkstoffen aufzustellen. Diese Korrelationen sind Basis für die Entwicklung kriechstabiler langzeit-hochtemperaturbeständiger Si_3N_4 - Werkstoffe.

Zur **Beurteilung der Korrelationen zwischen der Konstitution der Korngrenzenphase und dem Hochtemperaturverhalten von Si_3N_4 - Werkstoffen** wurden folgende Hochtemperatureigenschaften untersucht:

- Das Oxidationsverhalten der Si_3N_4 -Werkstoffe im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1500 °C,
- das Kriechverhalten der Si_3N_4 -Werkstoffe bei 1400 °C unter Biegespannungen von 100 bis 650 MPa,
- das unterkritische Rißwachstumsverhalten in den Si_3N_4 -Werkstoffen über dynamische Ermüdungsversuche im Temperaturbereich zwischen 25 und 1450 °C und bei unterschiedlichen Spannungsraten ($2,5 \cdot 10^{-2}$ und $4,2 \cdot 10^{-2}$ MPa/s).

Die Ergebnisse der Hochtemperaturuntersuchungen (Oxidation, Kriechen, SCG) zeigen den deutlichen Einfluß der Zusammensetzung der Korngrenzenphase auf das Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe.

Über die **Modifikation der Sekundärphasen** (hochschmelzende Sinteradditive, Sekundärphasenkristallisation) ist es gelungen, kriechstabile langzeit-hochtemperaturbeständige Si_3N_4 - Werkstoffe herzustellen. Von den untersuchten additivhaltigen Si_3N_4 - Werkstoffen sind besonders Si_3N_4 - Werkstoffe mit einer Zusammensetzung im Phasensystem Si_3N_4 - $\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ durch ein exzellentes Hochtemperaturverhalten im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1450 °C gekennzeichnet (Nd/Al-7, Nd/Si-2).

Sie besitzen neben einer **guten Oxidationsstabilität** sowohl einen **hohen Kriechwiderstand** als auch einen **hohen Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung** (Tabelle 24). Diese Eigenschaftskombination (hoher Kriechwiderstand und hoher Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung) stellt für additivhaltige Si_3N_4 - Werkstoffe in den gefundenen Zusammensetzungen ein innovatives Materialkonzept dar.

In Tabelle 24 sind die Daten für die Si_3N_4 - Werkstoffe (Nd/Al-7: 15,9 Masse% Nd_2O_3 , 0,5 Masse% AlN, Nd/Si-2: 16,4 Masse% Nd_2O_3) zusammengestellt, die die besten Hochtemperatureigenschaften besitzen.

Tabelle 24: Zusammenstellung der Ergebnisse zum Hochtemperaturverhalten der Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 (σ_r - Restfestigkeit bei Raumtemperatur nach der Oxidation, * - Stufenversuch, *1 - Extrapolation)

Nr.	Sekundärphasen	AlN [Masse%]	V _{Additiv} [Vol.%]	Langzeitverhalten			Kurzzeitverhalten	
				Oxidationsverhalten (1000 h)		Kriechverhalten (1400 °C)*		SCG - Verhalten (2,5 MPa/s, 1450 °C)
				$K_{ox1400^\circ\text{C}}$ [kg ² /m ⁴ ·s]	$K_{ox1450^\circ\text{C}}$ [kg ² /m ⁴ ·s]	$\dot{\epsilon}_{200\text{ MPa}}$ [1/h]	$\delta_{450\text{ MPa}}$ [µm]	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$ [MPa]
Nd/Al-7	Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	0,5	11,24	$7,1 \cdot 10^{-11}$ ($\sigma_r=400\text{MPa}$)	$15,9 \cdot 10^{-11}$ ($\sigma_r=230\text{MPa}$)	$9 \cdot 10^{-5}$	415 (kein Versagen bis 450 MPa)	913
Nd/Si-2	Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melilith	0,0	11,17	$2,2 \cdot 10^{-11}$ ($\sigma_r=500\text{MPa}$)	$5,2 \cdot 10^{-11}$ ($\sigma_r=470\text{MPa}$)	$5 \cdot 10^{-5}$ ($2 \cdot 10^{-5}$)*1	186 (kein Versagen bis 450 MPa)	831

1. Oxidation

Das gute Oxidationsverhalten der Nd_2O_3 -reichen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 bis 1400 bzw. 1450 °C basiert auf einem hohen Kristallisationsgrad der Sekundärphase sowie einer hohen Viskosität der Nd_2O_3 - reichen Restglasphase.

Die minimale Eutektiktemperatur von ca. 1350 °C im System Nd-Si-Al-O-N schränkt allerdings die Oxidationsstabilität des Si_3N_4 - Werkstoffes Nd/Al-7, aufgrund der steigenden Sauerstoffdiffusion in das Werkstoffinnere bzw. der Auswärtsdiffusion der Additiven (Nd^{3+}) an die Oxidationsoberfläche, ein.

Ein weiterer Grund für die eingeschränkte Oxidationsstabilität ist der sich beim Abkühlen bildende höhere Anteil an Nd_2O_3 -reichen kristallinen Phasen ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) in der Oxidationsschicht, der zu Spannungen innerhalb der Oxidschicht führt und ein teilweises Abplatzen der Schutzschicht unterstützt.

Außerdem führt die Oxidation der quaternären Oxinitridphase Nd-N-Melilith in beiden Si_3N_4 - Werkstoffen bei Temperaturen über 1400 °C (Nd/Al-7) bzw. über 1450 °C (Nd/Si2) zu einem Verlust der Oxidationsstabilität (1000 h).

2. Kriechverhalten

Die Kriechrate der Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 liegt bei ca. $9 \cdot 10^{-5}$ 1/h (1400°C/ 200 MPa, Stufenversuch) bzw. bei $2 \cdot 10^{-5}$ 1/h (1400°C/ 200 MPa (Extrapolation)). Die Standzeit für den Werkstoff Nd/Si-2 bei einer Belastungsspannung von

200 MPa beträgt über 1000 h. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen von additivfreien Si_3N_4 - Werkstoffen ($1 \cdot 10^{-5}$ 1/h und Standzeitdauer > 1000 h (1400°C/ 200 MPa) [Tan92]) zeigt, daß es über die Modifizierung der Korngrenzenphase möglich ist, kriechfeste additivhaltige Si_3N_4 - Werkstoffe herzustellen. Voraussetzung dafür ist ein hoher Kristallisationsgrad der Sekundärphase und eine hohe Viskosität der Restglasphase.

3. Unterkritische Rißausbreitung

Die Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 besitzen außerdem einen sehr hohen Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung. Bei 1450 °C trat bis zu einer Belastungsspannung von 450 MPa kein Versagen der beiden Si_3N_4 - Werkstoffe ein (2,5 MPa/s). Der aluminiumhaltige Werkstoff Nd/Al-7 besitzt bis zu einer Temperatur von 1400 °C und einer Belastungsspannung von 600 MPa (4,2 MPa/s) ein sehr stabiles Hochtemperaturverhalten (kein Versagen). Der hohe Widerstand gegenüber unterkritischer Rißausbreitung bei dynamischen Ermüdungsversuchen basiert auf Rißausheilungsprozessen. Die Ursache für diese Prozesse sind Oxidationserscheinungen an der Rißspitze, die zu einer Rißabstumpfung bzw. Rißausheilung führen.

Die gefundenen Abhängigkeiten zwischen der Konstitution der Sekundärphase und den Hochtemperatüreigenschaften von Si_3N_4 - Werkstoffen wurden durch Untersuchungen an Modellgläsern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestätigt.

Die **Eigenschaftskombination** - hoher Kriechwiderstand und hoher SCG - Widerstand - verdeutlicht das sehr hohe Potential der Nd_2O_3 - reichen Si_3N_4 - Werkstoffe Nd/Al-7 und Nd/Si-2 für einen Einsatz der Werkstoffe bei Temperaturen um 1400 °C.

Die **Vorteile** dieser Si_3N_4 - Werkstoffe, gegenüber additivfreien Si_3N_4 - Werkstoffen, bestehen:

1. Im sehr guten Eigenschaftsniveau bei Raumtemperatur ($K_{IC} > 8$, $\sigma_{4BB} \geq 1100$ MPa),
2. in der geringeren Rißsensibilität bei hohen Temperaturen und
3. in der Tatsache, daß diese Si_3N_4 - Werkstoffe auch über das Gasdrucksintern verdichtet werden können.

Anhang

Tabelle 25: Zusammenfassung der Raum- und Hochtemperatureigenschaften (Rißzähigkeit, 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit, Kriechen (1400 °C), Oxidation) der untersuchten Si₃N₄ - Werkstoffe

Si ₃ N ₄ - Werkstoff	Additive	kristalline Phasen α' - α-SiAlON, β' - β-SiAlON, α - α-Si ₃ N ₄ , β - β-Si ₃ N ₄	K _{Ic} [MPa·√m] * Standardab- weichung	σ _{25°C} [MPa] * Standardab- weichung	σ _{1400°C} [MPa] * Standardab- weichung	ε _{100MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{150MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{200MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{300MPa} 10 ⁵ [1/h]	K _{Ox} 1400°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	K _{Ox} 1450°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	K _{Ox} 1500°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]
Nd/Al-2	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	β	7,2 ± 0,7*	784 ± 27*	461 ± 26*	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-3	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ AlN	β	6,8 ± 0,4	788 ± 26	333 ± 22	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 100 h	-	-
Nd/Al-4	Nd ₂ O ₃ AlN	α', β' Nd-N-Melliith	7,8 ± 0,2	916 ± 44	813 ± 44	20,0	Bruch nach 3h	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-5	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	β Nd-N- Wollastonit	11,4 ± 0,5	1095 ± 50	736 ± 45	Abbruch nach 1 h	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-6	Nd ₂ O ₃ AlN	α, β Nd-N-Melliith Nd-Apatit (ss)	8,0 ± 0,2	955 ± 156	879 ± 19	8,4	20,0	25,0	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Al-7	Nd ₂ O ₃ AlN	α, β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melliith	8,0 ± 0,5	1197 ± 108	913 ± 60	3,5	6,2	9,4	-	7,1	15,9	160
Nd/Al-8	Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	α, β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melliith	8,8 ± 0,4	1146 ± 91	936 ± 17	4,0	5,5	9,6	-	7,1	16,9	160

Hochtemperaturverhalten von Si₃N₄ - Werkstoffen im System Si-Nd-Al-O-N

Si ₃ N ₄ - Werkstoff	Additive	kristalline Phasen α' - α-Sialon, β' - β-Sialon, α - α-Si ₃ N ₄ , β - β-Si ₃ N ₄	K _{Ic} [MPa·√m] * Standardab- weichung	σ _{25°C} [MPa] * Standardab- weichung	σ _{1400°C} [MPa] * Standardab- weichung	ε _{100MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{150MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{200MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{300MPa} 10 ⁵ [1/h]	K _{ox} 1400°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ .s]	K _{ox} 1450°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ .s]	K _{ox} 1500°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ .s]
Sialon-1	Nd ₂ O ₃ AlN	α', β' Nd-N-Melliith	5,8 ± 0,2*	679 ± 82*	662 ± 23*	16,0	22,0	36,0	-	Abbruch nach 300 h	-	-
Sialon-2	Nd ₂ O ₃ AlN Al ₂ O ₃	α', β' Nd-N-Melliith	6,5 ± 0,1	655 ± 96	678 ± 25	34,0 Abbruch nach 18 h	-	-	-	Abbruch nach 300 h	-	-
Sialon-3	Nd ₂ O ₃ AlN Al ₂ O ₃	α', β' Nd-N-Melliith	6,9 ± 0,2	800 ± 44	604 ± 73	Abbruch nach 3 min	-	-	-	Abbruch nach 50 h	-	-
Nd/Si-2	Nd ₂ O ₃	α, β Nd-Apatit (ss) Nd-N-Melliith	9,0 ± 0,7	1099 ± 95	831 ± 17	3,0	4,0	4,9	5,0 (275 h)	2,2	5,2	61
Nd/Si-4	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	α, β Nd-Apatit (ss)	10,0 ± 0,5	1116 ± 18	700 ± 52	3,4	6,0	8,4	10,5 (50 h)	1,9	4,3	43
Nd/Si-6	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss)	8,7 ± 0,1	987 ± 38	558 ± 36	2,8	6,3	9,7	Bruch nach 14 h	1,7	5,4	33
Nd/Si-8	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss)	8,8 ± 0,6	954 ± 60	551 ± 27	4,1	8,7	12,0	Bruch nach 50 min	1,4	4,6	30
Nd/Si-9	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,2 ± 0,3	975 ± 26	508 ± 39	9,1	18,0	56,0	-	1,3	4,9	29

Hochtemperaturverhalten von Si₃N₄ - Werkstoffen im System Si-Nd-Al-O-N

Si ₃ N ₄ - Werkstoff	Additive	kristalline Phasen α' - α-SiAlON, β' - β-SiAlON, α - α-Si ₃ N ₄ , β - β-Si ₃ N ₄	K _{Ic} [MPa·√m] * Standardab- weichung	σ _{25°C} [MPa] * Standardab- weichung	σ _{1400°C} [MPa] * Standardab- weichung	ε _{100MPa} 10 ⁻⁵ [1/h]	ε _{150MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{200MPa} 10 ⁵ [1/h]	ε _{300MPa} 10 ⁵ [1/h]	K _{ox} 1400°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	K _{ox} 1450°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]	K _{ox} 1500°C 10 ¹¹ [kg ² /m ⁴ ·s]
Nd/Si-10	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,2 ± 0,2*	985 ± 35*	476 ± 88*	11,0	21,0	-	-	2,0	5,2	28
Nd/Si-11	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	8,4 ± 0,2	905 ± 8	479 ± 88	8,8	15,0	-	-	1,5	5,0	24
Nd/Si-12	Nd ₂ O ₃ SiO ₂	β Nd-Apatit (ss) Nd-Disilikat Si ₂ N ₂ O	7,6 ± 0,1	933 ± 40	558 ± 67	9,1	18,2	-	-	1,3	4,8	26

Tabelle 26: Zusammenfassung der Eigenschaften der Modellglasproben G1, G2, G3 und G4 mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt (0...15 äq.%)

Hochtemperaturverhalten von Si₃N₄ - Werkstoffen im System Si-Nd-Al-O-N

Nr.	Si ₃ N ₄ - Werkstoff	Phasen	ρ _a [g/cm ³]	o.P. [%]	E [GPa]	K _{1c} [MPa·√m]	HV1 [GPa]	T _g [°C]	T _c [°C]	Analyse- methode	Element-Analyse [Masse%]				
											N	O	Nd	Al	Si*1
G1-0N 0 äq. %N	Nd/Si-2	Nd ₄ Si ₃ O ₁₂ Nd ₂ Si ₂ O ₇ (n. i. Phase)	4,36	0,4	-	-	5,7*	(1090) Dilat. 904 DSC	-	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	15	18	49	0	18
											0,3	28,1	52,3	0,00	19,3
											0,0	29,0	53,3	0,00	17,7
G1-10N 10 äq. %N	Nd/Si-2	amorph	4,46	0,0	119	0,9	8,3	880 Dilat. 880 DSC	1037 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	15	18	49	0	18
											2,0	26,4	53,4	0,00	18,2
											1,8	26,4	53,8	0,00	18,0
G1-15N 15 äq. %N	Nd/Si-2	amorph	4,56	0,0	129	1,0	8,8	910 Dilat. 893 DSC	1109 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	15	18	49	0	18
											2,8	25,3	53,7	0,00	18,20
											2,7	25,0	54,2	0,00	18,1
G2-0N 0 äq. %N	Nd/Al-8	Nd ₄ Si ₃ O ₁₂ Nd ₂ Si ₂ O ₇ (n. i. Phase)	4,25	0,1	115	1,1	7,4	(1120) Dilat. 850 DSC	1040 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	16	17	48	1	18
											0,0	30,1	50,9	0,8	18,2
											0,0	30,1	50,8	0,8	18,3
G2-10N 10 äq. %N	Nd/Al-8	amorph	4,37	0,1	135	0,9	8,2	890 Dilat. 878 DSC	1007 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	16	17	48	1	18
											1,5	27,6	51,3	0,9	18,7
											1,9	27,4	51,1	0,8	18,8
G2-15N 15 äq. %N	Nd/Al-8	amorph	4,40	0,0	138	0,9	8,7	900 Dilat. 890 DSC	1059 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	16	17	48	1	18
											2,6	26,7	53,0	0,8	16,9
											2,8	25,9	51,8	0,8	18,7
G3-0N 0 äq. %N	Nd/Al-6	Nd ₄ Si ₃ O ₁₂ Nd ₂ Si ₂ O ₇ (n. i. Phase)	3,88	0,0	117	1,0*	6,5*	820 Dilat. 818 DSC	975 DSC	TEM-EDX: chemisch: Ansatz:	21	18	41	2	18
											0,2	32,2	46,1	1,9	19,6
											0,0	32,3	45,6	2,0	20,1

Hochtemperaturverhalten von Si₃N₄ - Werkstoffen im System Si-Nd-Al-O-N

Nr.	Si ₃ N ₄ - Werkstoff	x-ray Phasen	ρ _{äußere} [g/cm ³]	o.P. [%]	E [GPa]	K _{1c} [MPa·√m]	HV1 [GPa]	T _g [°C]	T _c [°C]	Analyse- methode	Element-Analyse [Masse%]				
											N	O	Nd	Al	Si*1
G3-10N 10 äq. %N	Nd/Al-6	amorph	3,997	0,0	125	0,8	8,3	872 Dilat.	1102 _{DSC}	TEM-EDX:	21	18	41	2	18
								879 _{DSC}		chemisch:	2,0	29,3	47,1	1,9	19,7
										Ansatz:	2,0	29,4	46,2	2,0	20,4
G3-15N 15 äq. %N	Nd/Al-6	amorph	4,12	0,1	132	0,8*	8,7*	880 Dilat.	1161 _{DSC}	TEM-EDX:	21	18	41	2	18
								890 _{DSC}		chemisch:	2,8	27,8	47,7	2,0	19,7
										Ansatz:	3,0	27,9	46,5	2,0	20,6
G4-0N 0 äq. %N	Sialon-1	amorph	3,70	0,0	99	0,7	7,1	835 Dilat.	1065 _{DSC}	TEM-EDX:	27	15	36	5	17
								850 _{DSC}		chemisch:	0,2	33,5	42,3	5,1	18,9
										Ansatz:	0,0	33,8	41,5	5,3	19,5
G4-10N 10 äq. %N	Sialon-1	amorph	3,85	0,0	118	0,80	8,6	880 Dilat.	-	TEM-EDX:	27	15	36	5	17
								885 _{DSC}		chemisch:	2,3	32,4	42,7	5,2	17,4
										Ansatz:	2,1	30,7	42,1	5,4	19,7
G4-15N 15 äq. %N	Sialon-1	amorph	3,93	0,0	128	0,9	8,9	900 Dilat.	-	TEM-EDX:	27	15	36	5	17
								903 _{DSC}		chemisch:	3,3	28,8	43,4	5,2	19,3
										Ansatz:	3,1	29,1	42,5	5,4	19,9

* - am Härteeindruck traten halbkreisförmige "Ausplatzungen" auf oder es kam zu einer teilweisen oder verzögerten Rißausbreitung

*1 - der Si - Gehalt wurde auf 100 % gerechnet

n. i. Phase - nicht identifizierte Phase (geringe Menge)

o.P. - offene Porosität

Literaturverzeichnis

- [Bab84] G. N. Babini, A. Bellosi, P. Vincenzini, *A diffusion model for the oxidation of hot pressed Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 materials*, J. Mat. Sci. 19 (1984) 1029
- [Bec93] P. F. Becher, H. T. Lin, S. L. Hwang, M. J. Hoffmann, I-Wei Chen, *The influence of microstructure on the mechanical behavior of silicon nitride ceramics*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 147-158
- [Bil83] M. Billy, J.-C. Labbe, A. Selvaraj, G. Roullet, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 921-934
- [Bos93] S. Boskovic, K. J. Lee, T. Y. Tien, *Reaction sintering of β - Si_3N_4 / α' -sialon ceramics*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 373-380
- [Bra93] W. Braue, G. D. Quinn, *Partial devitrification of sintered silicon nitride during static fatigue testing*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 347-352
- [Gau75] J. Gaudé, P. L'Haridon, C. Hamon, R. Marchand, Y. Laurent, Bull. Soc. fr. Minéral. Crist. 98 (1975) 214-217
- [Cao91] G. Z. Cao, R. Metselaar, G. Ziegler, *Microstructure and properties of mixed α' + β' -sialons*, 4th internat. Symp. on Ceram. Materials and Comp. for Engines, eds: R. Carlsson, T. Johansson, L. Kahlman, Elsevier Applied Science London and New York, Goteborg, Sweden (1991) 188-195
- [Cao93] G. Z. Cao, R. Metselaar, *Relations between composition and microstructure of sialons*, J. Europ. Ceram. Soc. 11 (1993) 115-122
- [Cla83] D. R. Clarke, "Thermodynamic mechanism for cation diffusion through an intergranular phase: application to environmental reactions with nitrogen ceramics", Progress in Nitrogen Ceramics, NATO ASI Series, Series E: Applied Science 65, eds: F. L. Riley, Martinus Nijhoff, The Hague, Netherlands (1983), 421-426
- [Cra93] J. Crampon, R. Duclos, N. Rakotoharisoa, *Creep behaviour of Si_3N_4 / Y_2O_3 / Al_2O_3 /AlN alloys*, J. Mat. Sci. 28 (1993) 909-916

- [Des89] J. Desmaison, *High temperature oxidation of nonoxide structural ceramics: use of advanced protective coatings*, High temperature corrosion of technical ceramics, eds: R. J. Fordham, Elsevier Applied Science (1989) 93-107
- [Dre86] R. A. L. Drew, *Nitrogen glass*, Research Rep. in Mat. Scie., eds: P. E. Evans, The Parthenon Press, Casterton Hall (1986)
- [Du89] H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, *Thermodynamics of the Si-N-O - system and kinetic modelling of oxidation of Si_3N_4* , J. Electrochem. Soc. 136, 11 (1989) 3210-3215
- [Ech89] J. Echeberria, F. Castro, *Microstructure of the oxide layers produced during oxidation of silicon nitride*, Euroceramics, Vol.3, eds. G. de With, R. A. Terpsta, R. Metselaar, Elsevier, London (1989) 3527-3532
- [Ech90] J. Echeberria, F. Castro, *Oxidation of silicon nitride sintered with ceria and alumina*, Mat. Scie. & Technol. 6 (1990) 497-503
- [Eche90] J. Echeberria, F. Castro, *Comparison between continuous and cyclic oxidation of full dense $Si_3N_4 + 1$ w/o Y_2O_3* , in Proc. 1 th Int. Symp. on Metallurgy and Materials Science, ed. J. J. Bentzen et al. Roskilde (1990) 249-255
- [Eks91] T. Ekström, K. Jansson, P. O. Olsson, J. Persson, *Formation of an Y/Ce-doped α -sialon phase*, J. Europ. Ceram. Soc. 8 (1991) 3-9
- [Eks92] T. Ekström, M. Nygren, *SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 75, 2 (1992) 259-276
- [Eks93] T. Ekström, *Sialon ceramics sintered with yttria and rare earth oxides*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 121-132
- [Ern87] U. Ernstberger, G. Grathwohl, F. Thümmeler, *High-temperature durability and limits of sintered and hot-pressed silicon nitride materials*, Int. J. High Technology Ceramics 3 (1987) 43-61
- [Fal93] L. K. L. Falk, E. U. Engström, K. Rundgren, *Intergranular microstructure and oxidation behaviour of Si_3N_4 ceramics formed with Y_2O_3 , Al_2O_3 and ZrO_2* , Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 323-328
- [Fel73] J. Felsche, *The Crystal chemistry of rare-earth silicates*, Struct. and Bond., 13 (1973) 99-197

- [Fer90] M. K. Ferber, M. G. Jenkins, V. J. Tennery, *Comparison of tension, compression, and flexure creep for alumina and silicon nitride ceramics*, Ceram. Eng. Scie. Proc. 11, 7-8 (1990) 1028-1045
- [Fer92] M. K. Ferber, M. G. Jenkins, *Evaluation of the strength and creep-fatigue behavior of hot isostatically pressed silicon nitride*, J. Am. Ceram. Soc. 75, 9 (1992) 2453-2462
- [Fet89] T. Fett, D. Munz, *Measurement of transient and stationary creep of HPSN in bending*, in Mechanical testing of engineering ceramics at high temperatures, eds: B. F. Lohr, R. Morrell, Elsevier Applied Science (1989) 189-196
- [Fet91] T. Fett, K. Germerdonk, K. Keller, *Unterkritisches Ribwachstum in keramischen Werkstoffen*, Jahresbericht IKM Karlsruhe (1991) 74-77
- [Gau80] L. J. Gaukler, H. Hohnke, T. Y. Tien, *The system Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3* , J. Amer. Ceram. Soc. 63, 1-2 (1980) 35-37
- [Ge93] C. Ge, Y. Xia, L. Chen, *Non-oxide additives as sintering aids for Si_3N_4 -based ceramics*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 399-403
- [Gey93] A. Geyer, G. Richter, R. Westerheide, G. Grathwohl, *Konstruktionsrelevante Eigenschaften, Zuverlässigkeit und Lebensdauervorhersage - Eigenschaften von Siliciumnitridwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen*, Jahresbericht IKM Karlsruhe (1993) 43-52
- [Gey93a] A. Geyer, R. Westerheide, R. Oberacker, *Entwicklung von Siliciumnitridwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen*, Jahresbericht IKM (1993) 13-22
- [Gey96] A. Geyer, R. Oberacker, H. J. Hoffmann, *Potential des Sinter-HIP-Verfahrens zur Herstellung von Si_3N_4 -Qualitäten für Hochtemperaturanwendungen*, Werkstoffwoche (1996)
- [Gog92] J. G. Gogotsi, V. A. Lavrenko, *Corrosion of high-performance ceramics*, Springer-Verlag (1992) 3-26
- [Gog93] J. G. Gogotsi, G. Grathwohl, F. Thümmeler, V. P. Jaroshenko, M. Herrmann, C. Taut, *Oxidation of yttria- and alumina-containing dense silicon nitride ceramics*, J. Europ. Ceram. Soc. 11 (1993) 375-386

- [Gon91] J. H. Gong, Z. D. Guan, *Determination of subcritical crack growth threshold in ceramics with indentation flaws*, 4th internat. Symp. on Ceram. Materials and Comp. for Engines, eds: R. Carlsson, T. Johansson, L. Kahlman, Elsevier Applied Science London and New York, Göteborg, Sweden (1991) 491-497
- [Gra84] G. Grathwohl, *Regimes of creep and slow crack growth in high-temperature rupture of hot pressed silicon nitride*, Deformation of ceramic materials II, Eds: R. E. Tressler, R. C. Brandt, Plenum Press, New York, London (1984) 573-586
- [Gug97] E. Gugel, *Keramik - ein Schlüsselwerkstoff für umweltfreundliche und energiesparende Verkehrstechnik*, Symposium "Innovation durch Technische Keramik", Ingolstadt (1997)
- [Ham85] S. Hampshire, R. A. L. Drew, K. H. Jack, *Oxynitride glasses*, Phys. and Chem. of Glasses 26, 5 (1985) 182-186
- [Ham91] S. Hampshire, R. Flynn, J. Lonergan, A. O'Riordan, *Oxynitride glass systems and subsequent glass-ceramic heat treatments*, 4th internat. Symp. on Ceram. Materials and Comp. for Engines, eds: R. Carlsson, T. Johansson, L. Kahlman, Elsevier Applied Science London and New York, Göteborg, Sweden (1991) 157-164
- [Ham94] S. Hampshire, E. Nestor, R. Flynn, J. L. Besson, T. Rouxel, H. Lemercier, P. Goursat, M. Sebai, D. P. Thompson, K. Liddell, *Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallisation to glass-ceramics*, J. Europ. Ceram. Soc. 14 (1994) 261-273
- [Hamp94] S. Hampshire, *Nitride ceramics*, Materials Science and Technology, Structure and Properties of Ceramics, Vol. 11, Eds: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Volume Ed.: M. Swain, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994) 119-171
- [Hei86] J. Heinrich, *Siliciumnitrid*, Handbuch der Keramik, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Br., Germany (1986) 24-34
- [Her97] M. Herrmann, private Mitteilung, IKTS, Dresden (1997)
- [Hoc91] B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, W. Liu, J. G. Baldoni, S. T. Buljan, *Tensile creep of whisker-reinforced silicon nitride*, J. Mat. Scie. 26 (1991), 3931-3939
- [Hof93] M. J. Hoffmann, G. Petzow, *Microstructural design of Si_3N_4 based ceramics*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 3-14

- [Hub94] E. Huber, *Hochtemperaturoxidation von Nitrid-Schichten mit ternären Zusätzen*, Dissertation, Stuttgart (1994)
- [Idr64] I. Idrestedt, C. Brosset, *Structure of Si₂N₂O*, Acta Chem. Scandinavica 18 (1964) 1879-1886
- [Jac77] K. H. Jack, *Nitrogen ceramics*, eds: F. L. Riley, Noordhoff International, Reading, Mass. (1977) 109-128
- [Jac93] K. H. Jack, *Sialon ceramics: retrospect and prospect*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 15-27
- [Kat93] R. N. Katz, *Applications of silicon nitride based ceramics in the U.S., Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances*, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 197-203
- [Kin59] W. D. Kingery, *Densification during sintering in the presence of a liquid phase - I. theory*, J. Appl. Phys. 30, 3 (1959) 301-306
- [Klem94] H. Klemm, M. Herrmann, T. Reich, K. Tangermann, C. Schubert, *Hochtemperaturcharakterisierung von Siliciumnitridwerkstoffen durch dynamische Ermüdung*, Fortschrittsberichte der DKG 9, Heft 4 (1994) 41-48
- [Kle94] H. Klemm, G. Pezzotti, *Fracture toughness and time-dependent strength behavior of low-doped silicon nitrides for applications at 1400 °C*, J. Am. Ceram. Soc. 77, 2 (1994) 553-561
- [Kle95] H. Klemm, M. Herrmann, C. Schubert, W. Hermel, *Problems and prospects of silicon nitride materials for applications at temperatures above 1400 °C*, High-Temperatures - High Pressures, 27/28 (1995) 449-456
- [Kom93] K. Komeya, *Progress in silicon nitride ceramics in Japan*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 29-38
- [Kri94] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Aufl., Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1994) 154-178

- [Küh93] A. Kühne, R. Oberacker, G. Grathwohl, *Role of sintering parameters on microstructure development and mechanical properties of sinter / hip silicon nitride*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 417-422
- [Lac91] M. Laczka, *Effect of aluminum and neodymium admixtures on devitrification of silica glasses*, J. Am. Ceram. Soc. 74, 8 (1991) 1916-1921
- [Lan76] J. D. Landes, J. A. Begley, *A fracture mechanics approach to creep crack growth*, ASTM Spec. Tech. Publ., STP 590 (1976) 128-148
- [Lav90] W. A. Lavrenko, J. G. Gogotsi, C. Taut, W. P. Jaroschenko, *Reactions in the Si_3N_4 - Nd_2O_3 - SiO_2 - system under nonisothermal heating in open air*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 26, 3 (1990) 545-549
- [Len89] G. Leng-Ward, M. H. Lewis, *Oxynitride glasses and their glass-ceramic derivatives*, Glasses and glass-ceramics, eds: M. H. Lewis, Chapman and Hall Ltd, London/New York (1989) 106-155
- [Lew93] M. H. Lewis, *Sialons and silicon nitrides; microstructural design and performance*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 159-171
- [Lin93] Chih-Kuang Jack Lin, M. G. Jenkins, M. K. Ferber, *Evaluation of tensile static, dynamic and cyclic fatigue behavior for a hip'ed silicon nitride at elevated temperatures*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 455-460
- [Loe80] R. E. Loehmann, *Oxynitride glasses*, J. Non. Cryst. Sol. 42 (1980) 433-446
- [Lou89] V. L. K. Lou, A. H. Heuer, *Graphical displays of the thermodynamics of high-temperature gas-solid reactions and their applications*, High temperature corrosion of technical ceramics, eds: R. J. Fordham, Elsevier Applied Science (1989) 37-52
- [Lu93] Ping Lu, S. C. Danforth, W. T. Symons, *Characterisation of hip'ed, high purity Si_3N_4 grain boundaries*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 341-346

- [Lue93] W. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, G. G. Long, *Cavity evolution during tensile creep of Si_3N_4* , Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 467-472
- [Mac96] K. J. D. MacKenzie, G. J. Gainsford, M. J. Ryan, *Rietveld refinement of the crystal structure of the yttrium silicon oxynitrides $Y_2Si_3N_4O_3$ (N-Mellilit) and $Y_4Si_2O_7N_2$ (J-Phase)*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 553-560
- [Mat93] Minoru Matsui, *Status of research and development on materials for ceramic gas turbine components*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 173-188
- [Mea91] C. O'Meara, G. L. Dunlop, R. Pompe, *Formation, crystallisation and oxidation of selected glasses in the Y-Si-Al-O-N system*, J. Europ. Ceram. Soc. 8 (1991) 161-170
- [Meh96] H. Mehner, Deutsches Patent 88999, September 30, 1896
- [Men94] M. N. Menon, H. T. Fang, D. C. Wu, M. G. Jenkins, M. K. Ferber, *Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: part I, experimental observations*, J. Am. Ceram. Soc. 77, 5 (1994) 1217-1227
- [MenI94] M. N. Menon, H. T. Fang, D. C. Wu, M. G. Jenkins, M. K. Ferber, *Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: part II, creep rate behavior*, J. Am. Ceram. Soc. 77, 5 (1994) 1228-1234
- [MenII94] M. N. Menon, H. T. Fang, D. C. Wu, M. G. Jenkins, M. K. Ferber, *Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: part III, stress rupture and the Monkman-Grant relationship*, J. Am. Ceram. Soc. 77, 5 (1994) 1235-1241
- [Nak93] Susumu Nakayama, Akira Shiranita, Nobuo Ayuzawa, M. Sakamoto, *Oxidation behavior of RE- α -sialon ceramics (RE=Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Yb)*, J. Ceram. Soc. Japan, Int. Edition 101 (1993) 1152-1154
- [Nun93] S. D. Nunn, T. N. Tiegs, K. L. Ploetz, C. A. Walls, N. Bell, *Silicon nitride containing rare earth silicate intergranular phases*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 359-364
- [Oha95] M. Ohashi, K. Nakamura, K. Hirao, S. Kanzaki, *Formation and properties of Ln-Si-O-N glasses (Ln=Lanthanides or Y)*, J. Am Ceram. Soc. 78, 1 (1995) 71-76

- [O'Re93] K. P. J. O'Reilly, M. Redington, S. Hampshire, M. Leigh, *Parameters affecting pressureless sintering of α' -SiAlON's with lanthanide modifying cations*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 287 (1993) 393-398
- [Pat88] J. K. Patel, D. P. Thompson, *The low-temperature oxidation problem in yttria-densified silicon nitride ceramics*, Br. Ceram. Trans. J. 87 (1988) 70-73
- [Per93] J. Persson, T. Ekström, P. Käll, M. Nygren, *Oxidation behaviour and mechanical properties of β - and mixed α - β - sialons sintered with additions of Y_2O_3 and Nd_2O_3* , J. Europ. Ceram. Soc. 11 (1993) 363-373
- [Pers93] J. Persson, P. Käll, M. Nygren, *Oxidation kinetics of Si_2N_2O ceramics*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 521-526
- [Pez93] G. Pezzotti, *Mechanical properties of hip'ed Si_3N_4 -based materials for high temperature long-term applications*, J. Ceram. Soc. Japan, Int. Edition 101 (1993) 858-864
- [Pom88] M. Pomeroy, S. Hampshire, *Oxidation processes in silicon-nitride-based ceramics*, Mat. Scie. and Engin. A109 (1989) 389-394
- [Rie87] H. Riedel, *Fracture at high temperatures*, Springer-Verlag, Berlin (1987)
- [Ril89] F. L. Riley, M. A. Lamkin, *High temperature liquid corrosion of non-oxide ceramics*, High temperature corrosion of technical ceramics, eds: R. J. Fordham, Elsevier Applied Science (1989) 143-159
- [Rou92] T. Rouxel, M. Huger, J. L. Besson, *Rheological properties of Y-Si-Al-O-N glasses - elastic moduli, viscosity and creep*, J. Mat. Scie. 27 (1992) 279-284
- [Rou94] T. Rouxel, H. Lemerrier, J. L. Besson, *Rheological behavior of YSiAlON glasses - its incidence on the high-temperature deformation of Si_3N_4 ceramics sintered with Al_2O_3 and Y_2O_3 additives*, Tailoring of mechanical properties of Si_3N_4 ceramics, eds: M. J. Hoffmann and G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1994) 175-186
- [Sal82] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Springer-Verlag (1982)
- [Sch79] P. Schutzenberger, *On silicon nitride*, C. R. Acad. Sci. (Paris), vol. 89 (1879) 644-646
- [Sch83] W. Schatt, *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983)

- [Sch91] H. Scholze, *Glass*, Springer-Verlag New York (1991)
- [Sch93] C. Schubert, M. Herrmann, H. Klemm, *Entwicklung von plättchenverstärkten Siliciumnitrid-Werkstoffen hoher Bruchzähigkeit, Kriechfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit*, Arbeitsbericht DFG, IKTS-Dresden (1993)
- [She90] J.E. Shelby, J. T. Kohli, *Rare-earth aluminosilikate glasses*, J. Am. Ceram. Soc. 73, 1 (1990) 39-42
- [Shi93] Yasuhiro Shigegaki, Takashi Inamura, Akihiko Suzuki, Tadashi Sasa, *High temperature fatigue properties of silicon nitride in nitrogen atmosphere*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 461-466
- [Sla86] S. Slasor, K. Liddell, D. P. Thompson, *The role of Nd₂O₃ as an additive in the formation of α' and β' sialon*, Br. Ceram. Proc. 37 (1986) 51-64
- [Sor84] C. C. Sorrell, *Silicon nitride and related nitrogen ceramics: II. phase equilibria and properties of reaction bonded and hot pressed Si-Al-O-N systems*, J. Aust. Ceram. Soc. 19, 2 (1984) 48-67
- [Ste82] D. Steinmann, *Untersuchungen des langsamen Rißwachstums von heißgepresstem Siliciumnitrid bei hohen Temperaturen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1982)
- [Swa94] M. V. Swain, *Structure and properties of ceramics Vol. 11*, Material Sciencs and Technology, eds: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1994) 25-26
- [Taj93] Yo Tajima, *Development of high performance silicon nitride ceramics and their applications*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 189-196
- [Tan92] I. Tanaka, G. Pezzotti, *Delayed-failure resistance of high-purity Si₃N₄ at 1400 °C*, J. Am. Ceram. Soc. 75, 4 (1992) 1023-1025
- [Tana92] I. Tanaka, G. Pezzotti, *Evaluation of slow crack growth resistance in ceramics for high-temperature applications*, J. Am. Ceram. Soc. 75, 4 (1992) 772-777
- [Tau94] C. Taut, *Beiträge zur Verbesserung der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit von dichtem Siliciumnitrid im System Nd-Si-Al-O-N durch Modifizierung von Korngrenzen und Werkstoffoberflächen*, Dissertation, Technische Universität Dresden (1994)

- [Tho90] D. P. Thompson, *Alternative grain-boundary phases for heat-treated Si_3N_4 and β' -Sialon ceramics*, Br. Ceram. Proc. 45 (1990) 1-13
- [Tie93] T. N. Tiegs, S. D. Nunn, K. L. Ploetz, P. A. Menchoffer, C. A. Walls, *Fabrication and properties of Si_3N_4 with rare earth apatite grain boundary phases*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 353-358
- [Tien93] Tseng-Ying Tien, *Silicon nitride ceramics - alloy design*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 51-63
- [Tor60] N. A. Toropov, Trans. Intern. Ceram. Congr., 7, London (1960) 440
- [Tue90] I. P. Tuersley, G. Leng-Ward, M. H. Lewis, *High-temperature Si_3N_4 -based ceramics*, Br. Ceram. Proc. 46 (1990) 231-246
- [Vey89] J. B. Veyret, M. Billy, *Oxidation of hot pressed silicon nitride: modelling*, Proc. 1. Europ. Ceram. Soc. Conf. 6, Maastricht (1989)
- [Wan93] P. L. Wang, W. Y. Sun, T. S. Yen, *Formation and densification of $R-\alpha'$ -sialons ($R=Nd, Sm, Gd, Er, Yb$)*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 387-392
- [Wat94] K. Watari, T. Nagaoka, S. Kanzaki, *Densification process of α' -sialon ceramics*, J. Mat. Scie. 29 (1994) 5801-5807
- [Wed91] A. Weddigen, G. Grathwohl, *Zyklische und statische Ermüdung von Si_3N_4 - Werkstoffen*, Jahresbericht IKM Karlsruhe (1991) 38-42
- [Wer93] A. A. Wereszczak, K. Breder, M. K. Ferber, *Role of oxidation in the time-dependent failure behavior of hot isostatically pressed silicon nitride at 1370 °C*, J. Am. Ceram. Soc. 76, 11 (1993) 2919-2922
- [Wie93] S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, D.C. Cranmer, R. Yeckley, *Transient creep behaviour of hot isostatically pressed silicon nitride*, J. Mat. Scie. 28 (1993) 445-453
- [Will76] R. R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunningham, J. M. Wimmer, *The silicon lanthanide oxinitrides*, J. Mat. Scie. 11 (1976) 749-759
- [Wit88] K. Witte, *Untersuchungen zu den Phasenverhältnissen im System $Nd, Si, Al / O, N$* , Praktikumsarbeit, ZFW Dresden (1988)

- [Wol94] C. Wolf, *Kriechverhalten von glasphasehaltigem Aluminiumoxid*, Dissertation, Fortschrittberichte VDI, Reihe 5, Nr. 386 (1994)
- [Wöt86] G. Wötting, G. Ziegler, *Dichtes Siliciumnitrid - Physikalisch-chemische Grundlagen, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, Sprechsaal 119, 4 (1986) 265-271
- [Wöt87] G. Wötting, G. Ziegler, *Dichtes Siliciumnitrid, II: Einflußfaktoren bei der Herstellung und Gefügeentwicklung*, Sprechsaal 120, 6 (1987) 521-524
- [Wöt89] G. Wötting, G. Ziegler, *Dichtes Siliciumnitrid, II: Einflußfaktoren bei der Herstellung und Gefügeeigenschaften*, Sprechsaal 122, 1 (1989) 45-57
- [Wöt90] G. Wötting, G. Ziegler, *Dichtes Siliciumnitrid III/2: Eigenschaften und Anwendung*, Sprechsaal 123, 11 (1990) 1102-1112
- [Wöt93] G. Wötting, H. Feuer, E. Gugel, *The influence of powders and processing methods on microstructure and properties of dense silicon nitride*, Silicon nitride ceramics - scientific and technological advances, eds: I-Wei Chen, P. F. Becher, Mamoru Mitomo, G. Petzow, Tung-Sheng Yen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287 Boston, Massachusetts (1993) 133-146
- [Wöt97] G. Wötting, L. Frassek, C. Schubert, H. Klemm, G. Nietfeld, *Entwicklung von langzeit-hochtemperaturbeständigen Siliciumnitrid - Werkstoffen*, Werkstoff-Woche'96 "Werkstoffe für die Energietechnik", DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997)

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1993 bis März 1997 am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) in Dresden, unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. habil. W. Hermel, durchgeführt.

Die Dissertation wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form zum Zweck eines Promotions- oder anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche haben nicht stattgefunden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden wird anerkannt.

Lebenslauf

Katja Tangermann

geboren am 09.02.19969 / Ludwigsfelde (Brandenburg)

Schulbildung	1975 - 1985	Polytechnische Oberschule in Ludwigsfelde
	1985 - 1987	Institut zur Vorbereitung auf ein Hochschulstudium im Ausland (ABF) in Halle
	1987	Abitur
Studium	1987 - 1992	Hochschulstudium an der Moskauer Chemisch - Technologischen Universität "Mendelejew" / Rußland Spezialisierung: Chemische Technologie der Silikate und feuerfester Stoffe
berufliche Tätigkeit	1992 - 1993	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) in Dresden
	1993 - 1997	Doktorand am IKTS
	1997 - 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) in Dresden