

Schriftenreihe des  
Instituts für Keramik im Maschinenbau  
**IKM 53**

# **Mikrostrukturelle Einflüsse auf das R-Kurvenverhalten bei Siliciumnitridkeramiken**

Stefan Fünfschilling



Stefan Fünfschilling

**Mikrostrukturelle Einflüsse auf das R-Kurvenverhalten  
bei Siliciumnitridkeramiken**

Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau  
**IKM 53**

Institut für Keramik im Maschinenbau,  
Karlsruher Institut für Technologie



# **Mikrostrukturelle Einflüsse auf das R-Kurvenverhalten bei Siliciumnitridkeramiken**

von  
Stefan Fünfschilling

Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM),  
Karlsruher Institut für Technologie

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie  
Fakultät für Maschinenbau,  
Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2009

## Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales  
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz  
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2010  
Print on Demand

ISSN: 1436-3488  
ISBN: 978-3-86644-470-6





# **Mikrostrukturelle Einflüsse auf das R- Kurvenverhalten bei Siliciumnitridkeramiken**

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.- Ing. Stefan Fünfschilling

aus Lörrach

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2009

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferent : Prof. Dr. rer. nat. G. A. Schneider



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Das von mir bearbeitete Projekt war Teil des Sonderforschungsbereichs 483 „Hochbeanspruchte Gleit- und Friktionssysteme auf Basis ingenieurkeramischer Werkstoffe“.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann, dafür dass er mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können. Seine stete Unterstützung und seine wertvollen Anregungen trugen essentiell zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. G. A. Schneider für die Übernahme des Korreferats und für die Zurverfügungstellung der R- Kurvenmessanlage danken.

Darüber hinaus möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. T. Fett für seine unzähligen Erklärungen zu seinen Veröffentlichungen und bruchmechanischen Errungenschaften bedanken. Seine Tür stand mir jederzeit offen, um meine Ergebnisse mit ihm zu erörtern. Ohne ihn wären viele Aspekte dieser Arbeit nicht berücksichtigt worden.

Herrn P.F. Becher danke ich für die Durchführung der Nanoindentationen in den oxinitridischen Gläsern und für die anregenden Diskussionen.

Dem „Karlsruhe House of Young Scientists“ möchte ich für die finanzielle Unterstützung meines vier monatigen Forschungsaufenthalts in den USA danken.

Für das Gelingen meiner Arbeit war das sehr angenehme Arbeitsklima am Institut sehr wichtig, wofür ich mich bei meinen Kollegen am Institut sehr herzlich bedanken möchte. Herrn Dr. R. Oberacker möchte ich für seine Anregungen und sein Interesse danken.

Tatkräftige Unterstützung erfuhr ich durch meine studentischen Hilfskräfte Nicole Bühler, Florian Reinhardt, Florian Schwarz und Raphael Blistein, sowie meinen Studienarbeitern Christine Gerlinger und Volker Walter.

Schlussendlich möchte ich mich noch ganz besonders bei meiner Frau Cindy bedanken, die mich immer mit Geduld und großer Zuversicht unterstützte.





# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	3
2.1	Siliciumnitrid.....	3
2.1.1	Sintern.....	3
2.1.2	Kornwachstum.....	7
2.1.3	Grenzflächenfestigkeit.....	9
2.2	Bruchmechanik.....	11
2.2.1	Einfluss der R- Kurve auf die Festigkeit.....	19
2.2.2	Einfluss der R- Kurve auf das unterkritische Risswachstum / zyklisches Risswachstum.....	21
3	Experimentelle Durchführung.....	25
3.1	Keramikherstellung.....	25
3.1.1	Pulverherstellung.....	25
3.1.2	Grünkörperherstellung.....	26
3.1.3	Sinterung.....	26
3.2	Gefügecharakterisierung.....	28
3.2.1	Dichtebestimmung.....	28
3.2.2	Herstellung von keramographischen Schliffen.....	29
3.2.3	Röntgenographische Analysen.....	30
3.2.4	Mikroskopie.....	30
3.3	Mechanische Kenngrößen.....	30
3.3.1	Härte, 4- Punktbiegefestigkeit, Bruchzähigkeit.....	31
3.3.2	Rissspitzenzähigkeitsbestimmung mit dem COD Verfahren.....	33
3.3.3	R- Kurven von 1-dimensionalen Rissen.....	34
3.3.4	R- Kurven von 2-dimensionalen Rissen.....	36
4	Ergebnisse.....	39
4.1	Sinterung.....	39

4.2	Mikrostruktur .....	40
4.3	Mechanische Eigenschaften .....	44
4.3.1	Härte.....	44
4.3.2	Festigkeit .....	45
4.3.3	Zähigkeit.....	47
4.3.4	Rissspitzenzähigkeit .....	47
4.3.5	R- Kurven (1- dimensionale Risse).....	53
4.3.6	Brückenspannungsbestimmung .....	59
4.3.7	R Kurven (2-dimensionale Risse).....	65
5	Diskussion .....	69
6	Zusammenfassung .....	93

## 1 Einleitung

Die immer höher werdenden Anforderungen an die Werkstoffe, verlangen ein immer besseres Verständnis des Werkstoffverhaltens um dadurch gezielt die benötigten Eigenschaften einstellen zu können. Das zum Bereich der Strukturkeramik zählende Siliciumnitrid, bietet neben hoher Festigkeit und Bruchzähigkeit auch sehr gute Hochtemperatureigenschaften. Durch das Variieren der Mikrostruktur und der Wahl der Sinteradditive kann das Werkstoffverhalten der Siliciumnitridkeramik verändert werden. Siliciumnitrid wird heute überwiegend als Schneidkeramik bei der Gusseisenbearbeitung, sowie bei der Aluminiumverarbeitung eingesetzt. Ein neuer Anwendungsbereich ist das Warmwalzen von Drähten, wobei Siliciumnitrid als Walzenwerkstoff verwendet wird. Alle Anwendungen dieses Werkstoffs haben eines gemeinsam: Die hohe mechanische Beanspruchung der Keramik. Von großer Bedeutung ist hierbei der Widerstand der Keramik gegen instabile, katastrophale Rissausbreitung. Die mechanische Kenngröße der Keramik gegen instabile Rissausbreitung, ist die Bruchzähigkeit. Im Fall von Siliciumnitrid ist die Bruchzähigkeit kein einzelner, fester Wert, sondern dieser steigt mit der Rissverlängerung. Dieses Verhalten wird als R- Kurveneffekt bezeichnet, wobei die R- Kurve von einem Startwert, der sogenannten Rissspitzenzähigkeit, in den meisten Fällen bis zu einem Plateauwert ansteigt. Durch Experimente und theoretische Berechnungen ist bekannt, dass die R- Kurve keine Materialeigenschaft ist, sondern von der Art der Belastung und der Proben- und Rissgeometrie abhängig ist. Das einzige, unabhängige Materialgesetz, das von den R- Kurven abgeleitet werden kann, ist das Brückenspannungsgesetz.

Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit bereits bestehende Methoden zur R- Kurvenmessung aufgegriffen und verfeinert, bzw. neue entwickelt, um daraus das Brückenspannungsgesetz ableiten zu können. Des Weiteren soll geprüft werden, ob das Brückenspannungsgesetz verwendet werden kann, um mit dessen Hilfe R- Kurven für bestimmte Belastungen vorhersagen zu können.

Das R- Kurvenverhalten von Siliciumnitridkeramiken kann sowohl über die Mikrostruktur, d.h. vor allem über die Korngrößen- und Streckungsgradverteilung, als auch über die Grenzflächenfestigkeit zwischen Siliciumnitridkorn und Sekundärphase beeinflusst werden. Es ist bekannt, dass

eine schwache Grenzflächenfestigkeit einen flacheren Anstieg der R- Kurve hervorruft. Des Weiteren erhöhen große, langgestreckte Siliciumnitridkörner die Lage des Plateauwerts. Dennoch fehlt bislang eine Beschreibung für das R-Kurvenverhalten in Siliciumnitridkeramiken, welche alle Aspekte und Einflussgrößen bewertet und berücksichtigt. Aus diesem Grund sollen Siliciumnitrid- Varianten untersucht werden, die unterschiedliche Grenzflächenfestigkeiten und Mikrostrukturen aufweisen.

Ziel dieser Arbeit ist das Entwickeln von neuen Mess- und Auswertemethoden von R- Kurven und Brückenspannungen. Weiterhin soll eine Beschreibung der Einflussgrößen, wie Mikrostruktur und Grenzflächenfestigkeit, auf die R- Kurve von Siliciumnitrid heraus gearbeitet werden, um mit diesen Erkenntnissen die zuvor erwähnten Materialeigenschaften gezielt an die Belastung des Bauteils (z.B. Walzen) anzupassen.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Siliciumnitrid

Siliciumnitrid ist eine über den Flüssigphasensinterprozess hergestellte Strukturkeramik, die in zwei kristallographischen Modifikationen vorliegen kann. Beide Modifikationen bestehen aus Tetraeder Einheiten mit jeweils einem Siliziumatom, welches von drei Stickstoffatomen umgeben ist. Diese  $\text{SiN}_3$ -Tetraeder sind über die Stickstoffatome miteinander verbunden. Die metastabile  $\alpha$ -Modifikation weist die Stapelfolge ABCD auf und unterbricht dadurch die in der  $\beta$ -Modifikation auftretenden Kanäle. Hardie und Jack [Har-57] wiesen die Einheitszelle des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bestehend aus  $\text{Si}_6\text{N}_8$ , der  $P6_3/m$  Raumgruppe zu. Die  $\alpha$ -Modifikation, bestehend aus  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ , wurde der Raumgruppe  $P3_1/c$  zugeteilt. Eine weitere mögliche Raumgruppe für die  $\beta$ -Modifikation ist die  $P6_3$ , welche Ching et al. [Chi-00] mit einer auf der Density-Functional Theory (DFT) basierenden „ab initio“ Berechnung aufzeigte. Eine kubische Spinellform von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mit der Raumgruppe  $Fd_3/m$ , existiert nicht in Siliciumnitridkeramiken. Durch Experimente [Zer-99] und anhand von „ab initio“ Berechnungen konnte die Spinellform jedoch nachgewiesen werden [Chi-00]. Aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils von Siliciumnitrid ist die Selbstdiffusion zu langsam, um über sie mit vertretbarem Aufwand (Sinterzeiten kleiner 10 Stunden) technische Keramiken herzustellen. Frühere Versuche aus  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Kristallen, durch Glühen bei  $1800^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Kristalle herzustellen schlugen fehl [Tho-67].

#### 2.1.1 Sintern

In den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden erste poröse Siliciumnitrid Keramiken über reaktionsgebundenes Silizium hergestellt, wofür Teile aus gepresstem Siliziumpulver nitriert wurden [Col-55]. Erst bei Verwendung von Sinterhilfsmitteln, meistens Metalloxide oder Oxide der seltenen Erdmetalle, die beim Sintern mit dem Sauerstoff an den Siliciumnitridpartikeln eine Schmelze bilden, ist eine komplette Verdichtung von Siliciumnitrid möglich. Erste dichte Siliciumnitrid- Keramiken konnten 1961 mit

Hilfe von MgO als Sinterhilfsmittel und einer Heißpresse erzeugt werden [Dee-61].

Das Modell des Flüssigphasensinterns wurde als erstes von Kingery [Kin-58a], [Kin-58b] erarbeitet und später von Messier et al. [Mes-78] und Hampshire et al. [Ham-81] erfolgreich auf Siliciumnitridkeramiken übertragen. Der Großteil der technischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken werden aus  $\alpha$ -reichen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvermischung hergestellt. Es lassen sich drei Stadien beim Flüssigphasensintern von Pulvermischungen unterscheiden.

Während des **ersten** Stadiums erfolgt das Umlagern von Partikeln durch Kapillarkräfte. Dies geschieht, sobald beim Aufheizen die erste Flüssigphase (oxidische Schmelze) gebildet wird. Diese Umlagerung zu einer höheren Packungsdichte ist abhängig von der Menge und der Viskosität der Flüssigphase.

Im **zweiten** Stadium finden Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge statt, wobei sich die metastabile  $\alpha$ -Modifikation in der Schmelze bis zur Sättigungsgrenze auflöst und sich anschließend in der stabilen  $\beta$ -Modifikation an bestehenden  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keimen wieder ausscheidet. Im Ausgangspulver ist ein geringer Prozentsatz ( $\sim 5$ - $10$  vol%) von  $\beta$ -Keimen enthalten. Mikrostrukturuntersuchungen ergaben, dass nicht alle  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keime wachsen [Krä-93]. Ob ein  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keim während des Sinterns wachsen kann, hängt vom kritischen Partikeldurchmesser,  $d_{\text{krit}}$ , ab (Abbildung 2-1). Partikel mit einem kleineren Durchmesser als  $d_{\text{krit}}$  lösen sich auf, wobei die Größeren wachsen.

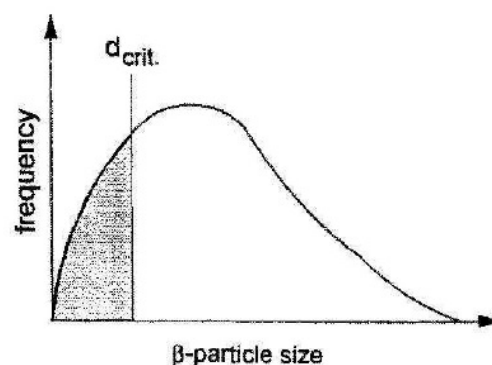


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Häufigkeitsverteilung von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keimdurchmessern [Pet-02]

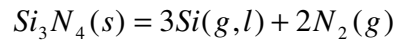
Während des zweiten Sinterstadiums ist, durch das Auflösen des  $\alpha$ -Siliciumnitrids, aus der Oxidschmelze eine oxinitridische Schmelze entstanden. Im Allgemeinen kann der Verdichtungsverlauf mit folgender Gleichung 2-1 [Ham-81] beschrieben werden.  $V_0$  entspricht dem Anfangsvolumen,  $\Delta V$  der Volumenänderungsrate und  $t$  der Zeit.

$$\frac{\Delta V}{V_0} \propto t^{1/n} \quad 2-1$$

In frühen Arbeiten zur Geschwindigkeit der Phasenumwandlung in Siliciumnitrid, wurden zwei Abläufe heraus gearbeitet: Erstens die Geschwindigkeit des Lösens und Wiederausscheidens (grenzflächenkontrolliert) mit einem Exponent  $n \sim 3$  (MgO als Additiv), und zweitens die Diffusionsgeschwindigkeit (diffusionskontrolliert) der Silizium- und Stickstoffatome in der Flüssigphase mit einem Exponent  $n \sim 5$  ( $Y_2O_3$  als Additiv) [Ham-07]. Das grenzflächenkontrollierte Kornwachstum kann weiter in die Reaktionen an der Grenzfläche von  $\alpha$ - $Si_3N_4$  Korn und Flüssigphase und die Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigphase und  $\beta$ - $Si_3N_4$  Korn zerlegt werden [Krä-93].

Das **dritte** Stadium ist die Ostwaldreifung, in welcher Kornwachstum stattfindet. Neuere Untersuchungen von Lehner et al. [Leh-06] zur  $\alpha/\beta$  Umwandlung von Siliciumnitrid durch Variation der Sinterparameter zeigen, dass die Umwandlung durch einen Anstieg des Stickstoffgehalts in der Flüssigphase beschleunigt wird. Weitere Untersuchungen zur  $\alpha/\beta$  Umwandlung an hochreinen  $\alpha$ - $Si_3N_4$  Einkristallen (0,2 gew.% O) bestätigen, dass die Flüssigphase der Schlüsselfaktor zur Umwandlung ist. Bei Glühexperimenten zur Umwandlung ohne Sinteradditive, bei Temperaturen bis zu 2200°C und einem Stickstoffgasdruck von 70MPa, konnte keine Umwandlung nachgewiesen werden. Die sehr dünne  $SiO_2$ - Schicht auf den  $\alpha$ - $Si_3N_4$  Einkristallen stellt, laut den Autoren Suematsu et al. [Sue-97], nicht genügend Flüssigphase zur Umwandlung bereit. Erst bei Verwendung von Sinteradditiven konnte eine Umwandlung erreicht werden.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt wird  $Si_3N_4$  ausschließlich unter Verwendung einer Stickstoffatmosphäre gesintert, da sich  $Si_3N_4$  bei den zur Sinterung notwendigen Temperaturen in Si und N zersetzt. Um die Zersetzung zu verhindern, muss bei 1880°C mindestens ein Stickstoffgasdruck von 1 bar herrschen [Ril-00].



2-2

Neueste Ergebnisse von Plucknett et al. [Plu-05] und Wada et al. [Wad-01],[Wad-04] zeigen jedoch, dass bei Einhaltung folgender Kriterien Proben mit bis zu 98%tD unter Laboratmosphäre gesintert werden können: Verwendung eines Pulverbettes, 12 Gewichtsprozent Yttriumoxid und 8 Gewichtsprozent Aluminiumoxid als Sinteradditive und einer Anordnung der Proben in einem offenen Aluminiumoxidtiegel. Die Proben wurden in einem Molybdänofen bei 1750 °C gesintert.

Nach dem Abkühlen bildet die Flüssigphase eine Sekundärphase, welche meistens zu einem oxinitridischen Glas erstarrt. Man unterteilt hierbei die Sekundärphase in zwei Bereiche. Einerseits in die Korngrenzfilme, d.h. dünne Filme (wenige nm) von Glasphase zwischen zwei dicht beieinander liegenden Körnern, und andererseits in Tripelpunkte, d.h. Bereiche an denen sich mehrere Körner treffen und eine Art Tasche für die Sekundärphase bilden. Die Dicke des Korngrenzfilmes variiert zwischen 0,5 nm und 1,5 nm [Kle-93]. Bisherige Untersuchungen gehen davon aus, dass die Dicke des Korngrenzfilms alleinig von der Zusammensetzung und nicht von der Quantität der Glasphase bestimmt wird [Wan-96],[Ste-98]. Ergebnisse an Yttriumoxid dotiertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  von Döblinger et al. [Döb-06], zeigen jedoch, dass bei Verwendung von sehr geringen Mengen an Sekundärphase, dies nicht mehr gültig ist.

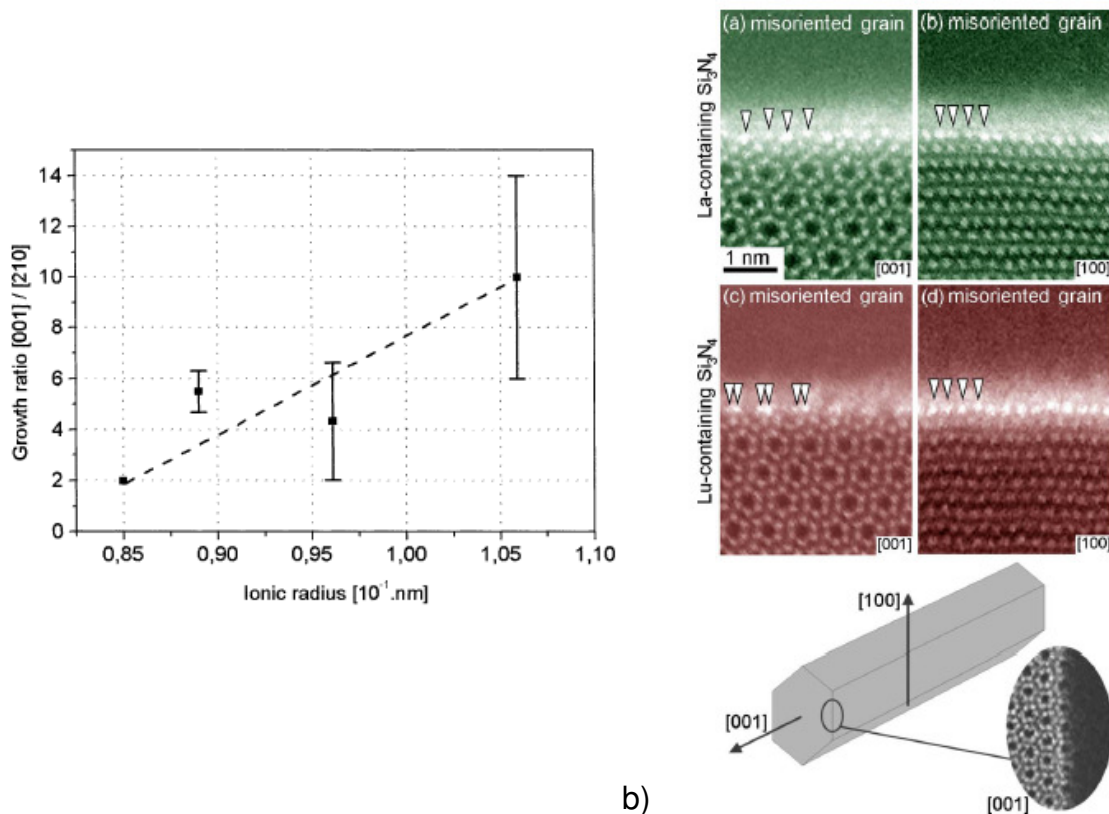
Die Zusammensetzung und Menge des oxynitridischen Glases beeinflusst nicht nur das Sinterverhalten und die sich entwickelnde Mikrostruktur, sondern auch das mechanische Verhalten der Keramik. Durch einen Anstieg des Stickstoffgehalts im oxinitridischen Glas, erhöhen sich dessen physikalischen Eigenschaften, wie die Glasübergangstemperatur, der E- Modul, die Viskosität, die Härte aber auch der Widerstand gegen das unterkritische Risswachstum [Lof-04]. Im Gegensatz dazu sinkt der thermische Ausdehnungskoeffizient bei einer Erhöhung des Stickstoffgehaltes, was auf einen Anstieg der Verknüpfungen der Stickstoffatome im Glas zurückzuführen ist [Ham-08]. Tripelpunkte sind die einzigen Bereiche an Sekundärphase, die je nach Zusammensetzung und Wärmebehandlung teilweise kristallisieren können. Diese kristallinen Bereiche sind jedoch immer von einem amorphen Film umgeben [Hof-95].



Die partielle Kristallisation der Glasphase wurde als eine Möglichkeit zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften von Siliciumnitrid untersucht. Eine Verbesserung konnte jedoch nicht immer festgestellt werden [Hof-99]. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die in der Sekundärphase enthaltenen Verunreinigungen, die sich in Abhängigkeit der sich bildenden kristallinen Sekundärphasen in den Korngrenzfilmen anreichern oder verarmen können. Eine Anreicherung in den Korngrenzfilmen ist dann zu erwarten, wenn die Verunreinigungen keine Löslichkeit in der kristallinen Sekundärphase zeigen. Dies führt dann in der Regel zu einer Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften [Hof-95a].

### 2.1.2 Kornwachstum

Das anisotrope Kornwachstum der  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner in der c- Achse [001], welches zu einem stängelförmigen Habitus der Körner führt, ist ein maßgebender Faktor für die guten mechanischen Eigenschaften von Siliciumnitridkeramiken. Die Anisotropie lässt sich auf unterschiedliche Kornwachstumsgeschwindigkeiten der Körner auf den Prismenflächen (parallel zur c-Achse [100]) und den Basalflächen (senkrecht zur c-Achse [001]) zurückführen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist auf den glatten Prismenflächen grenzflächenkontrolliert, dadurch ist sie langsamer als die auf den rauheren Basalflächen, welche diffusionskontrolliert ist. Satet [Sat-04] zeigte an oxinitridischen Gläsern, dass über die Größe des seltenen Erdions die Wachstumsgeschwindigkeit und somit der Streckungsgrad der Körner beeinflusst werden kann. Je größer der Ionenradius, desto größer der Streckungsgrad. Der Zusammenhang von Wachstumsgeschwindigkeit zu Ionenradius des verwendeten seltenen Erdions ist in Abbildung 2-2a dargestellt.



a)

b)

Abbildung 2-2: a) Einfluss des Ionenradius auf den Streckungsgrad [Sat-04] und b) unterschiedliche Adsorptionsneigung für La- und Lu- Ionen auf Basal und Prismenflächen [Win-05]

Die Sekundärphase unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung zwischen den Korngrenzfilmen und den Tripelpunkten. Verschiedene Autoren [Shi-05], [Dwy-06], [Win-05] konnten mit Rastertransmissionsaufnahmen an Siliciumnitridkeramiken mit unterschiedlichen seltenen Erdionen als Sinterhilfsmitteln zeigen, dass sich in Abhängigkeit von der Ionengröße des seltenen Erdions, unterschiedliche Adsorptionsneigungen zu den Prismenflächen der  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Körnern ergeben. Die Abhängigkeit der Adsorptionsneigung der seltenen Erdionen (Lutetium und Lanthan) an den Prismenflächen ist in Abbildung 2-2b anhand von Rastertransmissions-aufnahmen gezeigt.

Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten konnte mit First-principal Berechnungen belegt werden [Pai-04]. Das Adsorptionsverhalten beeinflusst das Kornwachstum, in dem es die Diffusion von Si und N zum Korn hin behindert. Lanthan zeigt eine deutlich größere Adsorptionsneigung, als das vergleichsweise kleinere Lutetiumion, was beim Lanthan zu einer langsameren Diffusion der Si und N Atome zur Prismenfläche führt. Um dieses Verhalten näher beschreiben zu können, wurde die „Differential Binding Energy“ (DBE)

Methode entwickelt, mit dem Ziel den Einfluss der Änderung der Zusammensetzung auf das Adsorptionsverhalten des seltenen Erdions bestimmen zu können. Ist beispielsweise der DBE Wert eines gegebenen Kations negativ, so ist es für das Kation energetisch günstiger an der stickstoffreichen Kornoberfläche zu bleiben, als für das Siliziumatom. Satet et al. und Becher et al. konnte dies an Experimenten mit oxinitridischen Gläsern, bestehend aus MgO und  $SE_2O_3$  (SE = seltenes Erdoxid, SE = Sc, Lu, Yb, Y, Sm, La) belegen [Sat-04], [Bec-08].

Des Weiteren zeigte Becher kürzlich, dass bei Verwendung von seltenen Erdoxiden und Magnesiumoxid, als Sinterhilfsmittel bei  $Si_3N_4$  Keramiken, das  $\alpha/\beta$  Umwandlungsverhalten zu höheren Temperaturen, von Lu über Gd zu La, hin verschoben wird. Ebenfalls erhöht sich mit steigendem Ionenradius die Abscheidungs- und Adsorptionsneigung an den  $Si_3N_4$  Körnern [Bec-08]. Arbeiten von Kitayama et al. [Kit-06] zum  $\alpha/\beta$  Umwandlungsverhalten von dichtem, heißgepresstem Siliciumnitrid mit  $RE_2O_3$  Additiven (RE = La, Nd, Gd, Yb) zeigen bis auf das Yb eine lineare Abhängigkeit über die gesamte Glühdauer. Das nicht lineare Verhalten des Yb erklärt der Autor über eine diffusions- und grenzflächenkontrollierte Umwandlung, wohingegen La, Nd und Gd reines grenzflächenkontrolliertes Verhalten aufweisen. Die ermittelten Aktivierungsenergien, bei Annahme von linearem Verhalten, sind wie folgt: La (677 kJ/mol), Nd (546 kJ/mol), Gd (487 kJ/mol) und für Yb (424 kJ/mol). Dies zeigt einen guten Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergien und den Ionenradien der seltenen Erdatomen.

### 2.1.3 Grenzflächenfestigkeit

Das Adsorptionsverhalten beeinflusst über das Bindungsverhalten von Korn zur Glasphase auch die mechanischen Eigenschaften der Keramik. Schwächere Korngrenzfestigkeiten bewirken, über eine vermehrte Aktivierung von Verstärkungsmechanismen, eine Steigerung der Bruchzähigkeit bei Rissverlängerung von  $Si_3N_4$  Keramiken [Sat-05]. Der Riss kann dabei entlang der Grenzfläche Korn/ Korngrenzfilm oder im Korngrenzfilm wachsen. Eine Schwächung der Korngrenzflächenfestigkeit kann bei Verwendung von  $Al_2O_3$  und  $Y_2O_3$  als Sinteradditive erfolgen, in dem das Verhältnis von Al/O reduziert

wird. Weiterhin konnte Becher [Bec-05] zeigen, dass eine Steigerung des Y-Gehalts ebenfalls eine Schwächung der Korngrenzflächenfestigkeit bewirkt.

Untersuchungen zur Korngrenzflächenfestigkeit führt Becher an oxinitridischen Gläsern mit eingelagerten  $\beta$ - Körnern durch. Mit Hilfe eines Eindringkörpers (Vickers Indenter) wurden Risse in der Nähe der Körner erzeugt und anschließend die Ablöselänge  $l_{db}$  (Debonding) zwischen Korn und Glasphase, sowie der Winkel  $\Theta$  des eintreffenden Risses zum Korn vermessen. Der schematische Zusammenhang ist in Abbildung 2-3a dargestellt. In Abbildung 2-3b ist das Ergebnis für ein oxinitridisches Glas mit einem niedrigen Verhältnis von Al/Y abgebildet.

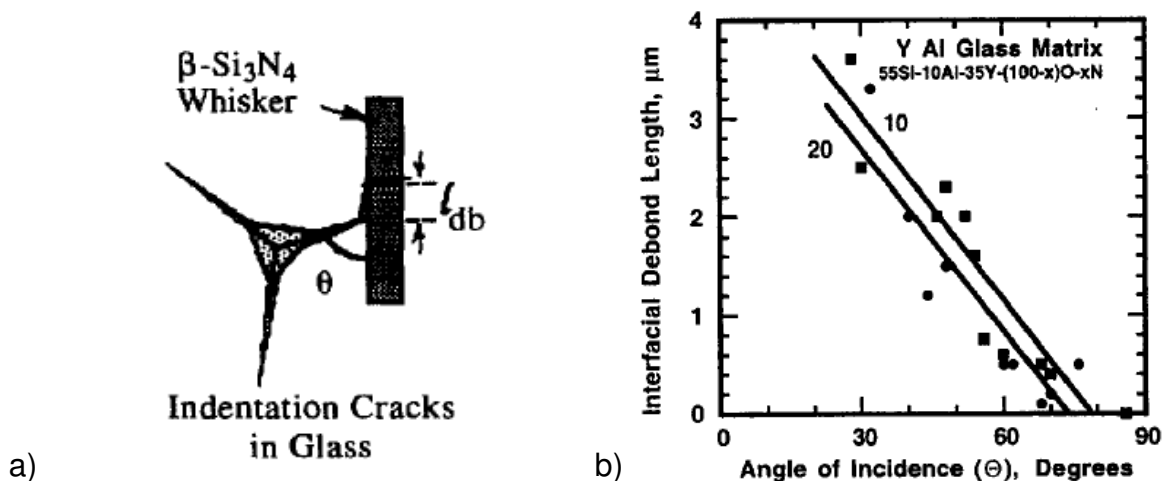


Abbildung 2-3: a) Schematische Darstellung des Zusammenhangs  $\Theta$  und  $l_{db}$ , b) Messergebnisse für verschiedene YAl-dotierte oxinitridische Gläser [Bec-96].

Ab einem kritischen Ablenkwinkel  $\Theta_{krit}$  wird der Riss nicht mehr am Korn abgelenkt, sondern schneidet das Korn. Ablöselänge und kritischer Ablenkwinkel sind mit der Ablöseenergie verknüpft. Je größer  $\Theta_{krit}$ , desto mehr Körner werden als Verstärkungselemente (Reibbrücken, Pull- Out) aktiviert und je größer  $l_{db}$ , desto höher ist die Reibung zwischen Korn und Glasphase [Bec-96], [Sun-99].

Über das anisotrope Kornwachstum der  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Körner lässt sich eine bimodale Mikrostruktur über die Wahl der Sinterparameter und Keramikzusammensetzung einstellen. Diese besteht aus fein verteilten stängelförmigen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- Körnern mit hohem Streckungsgrad, in einer feinkörnigen Matrix aus uniaxialen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Körnern. Bei derartigen Mikrostrukturen können intakte, stängelförmige Körner die Rissflanken eines Risses zusammenhalten und somit die Risspitze vor weiterer Belastung schützen. Ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der

Korngröße, der Kornmorphologie und des Streckungsgrads auf das mechanische Verhalten von Siliciumnitrid führte Becher in den späten 90igern durch [Bec-98], [Sun-98]. Belmonte untersuchte ebenfalls das Kornwachstum in Siliciumnitrid, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinteradditive und unter Zugabe von  $\beta$ -Keimen im Ausgangspulver. Bei Zusammensetzungen ohne Zugabe von  $\beta$ -Keimen steigerte eine Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts das Kornwachstum, was jedoch bei Zusammensetzungen mit  $\beta$ -Keimen nicht nachgewiesen werden konnte. Belmonte schließt daraus, dass sich das Kornwachstum bei der Zugabe von  $\beta$ -Keimen von diffusionskontrolliert zu grenzflächenkontrolliert verschiebt [Bel-08]. Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse von Belmonte et al. [Bel-08] wird eher das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Basalflächen und Prismenflächen der Siliciumnitridkristalle geändert, als wie von ihm angegeben der komplette Mechanismus.

## 2.2 Bruchmechanik

Die Bruchmechanik geht bei ihrer Betrachtung von ebenen Defekten mit scharfer Spitze aus. Diese Defekte werden Risse genannt, wobei natürliche Defekte (Poren, Poren mit Saumriss, Einschlüsse, Ansammlung von Korngrenzphase) auch ein kleines Volumen aufweisen können.

Das Risswachstum in Keramiken kann von zwei Seiten aus betrachtet werden: einerseits aus der Sicht der Energiefreisetzung und andererseits mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors. Des Weiteren kann man drei Arten von Risswachstum unterscheiden: (i) instabile oder katastrophale Rissausbreitung, (ii) unterkritisches Risswachstum und (iii) stabiles Risswachstum [Mun-07]. Die Einführung in die Bruchmechanik ist, wenn nicht durch andere Zitate angegeben, aus dem Buch Ceramics von Munz und Fett [Mun-99] übernommen.

Ein Riss wächst, wenn die vorhandene Energie für Risswachstum größer ist, als die Energie die zur Erzeugung der neuen Oberflächen nötig ist. Griffith [Gri-20] und Irwin [Irw-56] waren die ersten, die das Kriterium für die Energiefreisetzung bei Risswachstum beschrieben. Die Energie für Risswachstum besteht aus zwei Teilen. Erstens aus der Arbeit, die von einer äußeren Kraft  $A$  verrichtet wird, und zweitens aus der im Bauteil gespeicherten elastischen inneren Energie  $U$ . Dabei

ist die Energiefreisetzung definiert als die Energie, die bei einer virtuellen Vergrößerung eines Risses um eine Flächeneinheit,  $dS$ , frei wird. Dieser Zusammenhang wird mit Formel 2-3 ausgedrückt.

$$G_I = \frac{dA}{dS} - \frac{dU}{dS} \quad 2-3$$

Erreicht die Energiefreisetzung einen vom Material abhängigen Wert  $G_I$ , welcher sich aus der spezifischen Oberflächenenergie  $\gamma$  der beiden Rissflächen zusammensetzt, kommt es zu Rissfortschritt.

$$G_{IC} = 2\gamma \quad 2-4$$

Der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  beschreibt die singuläre Spannung vor der Risspitze. Er wird aus der charakteristischen Spannung  $\sigma$ , der Risslänge  $a$  und einem Geometriefaktor  $Y$  beschrieben. In diesem Fall gibt die charakteristische Spannung  $\sigma$ , die Spannung im nicht rissbehafteten Bauteil, wie beispielsweise die Zugspannung auf der Zugseite im Biegeversuche, wieder. Die Formel zur Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors ist in 2-5 gegeben.

$$K_I = \sigma \sqrt{aY(a/W)} \quad 2-5$$

Erreicht der Spannungsintensitätsfaktor einen kritischen Wert, kommt es wie bei der Energiebetrachtung zu einem instabilen Risswachstum. Dieser kritische Spannungsintensitätsfaktor,  $K_C$ , wird als Bruchzähigkeit bezeichnet. Folgende Formel 2-6 zeigt die Verknüpfung des Spannungsintensitätsfaktors,  $K$ , und der Energiefreisetzungsrates,  $G$ , mit dem Elastizitätsmodul  $E$ .

$$K_I^2 = G_I E' \quad 2-6$$

$E'$  ist wie folgt definiert:

$$E' = \begin{cases} E & \text{Ebener Spannungszustand} \\ E / (1 - \nu^2) & \text{Ebener Dehnungszustand} \end{cases} \quad 2-7$$

Im Fall des ebenen Dehnungszustands ist  $\nu$  die Querkontraktionszahl. Durch einsetzen der Gleichungen 2-4 und 2-7 in Gleichung 2-6 ergibt sich für den kritischen Spannungsintensitätsfaktor folgende Gleichung (2-8):

$$K_{Ic}^2 = \frac{G_{Ic} E}{1-\nu^2} = \frac{2\gamma E}{1-\nu^2} \quad 2-8$$

Die Beanspruchung der Rissspitze kann in 3 Belastungsmodi unterschieden werden:

1. Mode I: Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene
2. Mode II: Scherbeanspruchung in Risswachstumsrichtung
3. Mode III: Schubbeanspruchung in der Rissebene

Für die Bruchmechanik ist der Mode I in den meisten Fällen ausschlaggebend, da Zugspannungen die kritischste Belastung darstellen.

Einige Materialien, so auch Siliciumnitridkeramiken, weisen keinen konstanten kritischen Spannungsintensitätsfaktor auf, sondern einen, der mit der Rissverlängerung ansteigt. Die Bruchzähigkeit kann damit nicht mehr mit einem einzigen Bruchzähigkeitswert angegeben werden, sondern es wird eine graphische Darstellung, in welcher die  $K_{R-}$  Werte (Risswiderstand) über der Rissverlängerung aufgetragen sind, verwendet. Die graphische Darstellung ist als Risswiderstandskurve (R-Kurve) bekannt. Zur instabilen Rissausbreitung kommt es, wenn die Steigung der Beanspruchung  $G_I$  oder  $K_I$ , der  $K_{R-} \Delta a$  Kurve entspricht und der Funktionswert identisch ist. Dies wird als Tangentenbedingung bezeichnet und ist in Gleichung 2-9 dargestellt.

$$\begin{aligned} K_{I,appl} &= K_{I,R} \\ \frac{\partial K_{I,appl}}{\partial a} &= \frac{\partial K_{I,R}}{\partial a} \end{aligned} \quad 2-9$$

Die Bruchzähigkeit ist im Allgemeinen kein Materialkennwert, sondern ist von der Art der Belastung und der Länge des Ausgangsrisses abhängig.

Die Verstärkungsmechanismen, die die R- Kurve bei Keramiken hervorruft, basiert im Allgemeinen auf drei Effekten:

1. Rissflankeneffekte: Diese beruhen auf einer Abschirmung der Rissspitze vom anliegenden Spannungsintensitätsfaktor durch „elastische Brücken“, „Reibungsbrücken“ und durch „mechanische Verhakungen“ der Rissflanken.

2. Phasenumwandlung: Das Spannungsfeld eines Risses erzeugt in einigen Keramiken (z.B. Zirconia) eine Phasenumwandlung, welche mit einer Volumenzunahme der umwandelnden Phase verbunden ist. Die, durch die Volumenzunahme erzeugten Druckspannungen schirmen die Risspitze von der anliegenden Belastung ab.
3. Mikrorissbildung und Rissverzweigung: Durch Bildung von Mikrorissen oder durch Rissverzweigungen wird der effektive E- Modul der Keramik im Bereich von der Risspitze herabgesetzt und somit auch der Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze.

Bei Siliciumnitrid Keramiken wirken vorwiegend die Verstärkungseffekte 1 und 3, wobei Effekt 1 den Hauptanteil zum R- Kurvenverhalten beiträgt. Rödel [Röd-92] und Swanson et al. [Swa-87] konnten an verschiedenen Keramiken die unterschiedlichen Rissflankeneffekte mit dem Rasterelektronenmikroskop, sowie mit einem optischen Mikroskop nachweisen.

Die Verstärkungsmechanismen, vorwiegend die Effekte 1 und 3, führen dazu, dass die am Bauteil anliegenden Spannungen auch über den Riss übertragen werden können. Diese Spannungen werden als Brückenspannungen bezeichnet und schirmen die Risspitze von der anliegenden Belastung ab. Dies führt zu einer Herabsetzung des an der Risspitze anliegenden Spannungsintensitätsfaktors,  $K_{tip}$ .

$$K_{I,tip} = K_{I,appl} + K_{I,br}; \quad K_{I,br} < 0 \quad 2-10$$

In Formel 2-10 ist  $K_{I,tip}$  der Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze und  $K_{I,appl}$  der anliegende Spannungsintensitätsfaktor, der den Riss öffnende K-Faktor. Der Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{I,br}$ , leitet sich von den Brückenspannungen ab. Stabiles oder instabiles Risswachstum tritt auf, wenn  $K_{tip}$  gleich der Rissspitzenzähigkeit,  $K_0$ , ist. Ob stabiles oder instabiles Risswachstum eintritt hängt von der Tangentenbedingung ab. Die Rissspitzenzähigkeit ist der Anfangswert der R- Kurve und eine vom Material abhängige Kenngröße. Sie kann über Messung der Rissöffnungsverschiebung, Crack Opening Displacement (COD), bestimmt werden [Fet-96],[Kru-03],[Fet-



05a]. Dabei können die einzelnen Spannungsintensitätsfaktoren in Gleichung 2-10 wie folgt dargestellt werden:

$$K_{I,appl} = \int_0^a h(x,a) \sigma_{appl}(x) dx \quad 2-11$$

$$K_{I,br} = \int_0^a h(x,a) \sigma_{br}(x) dx \quad 2-12$$

Die Spannungsintensitätsfaktoren berechnen sich aus den jeweiligen Spannungen und einer Gewichtsfunktion  $h(x,a)$ .  $\sigma_{br}$  entspricht den Spannungen, die durch die Verstärkungsmechanismen übertragen werden können und  $\sigma_{appl}$  den Spannungen im ungerissenen Bereich des Bauteils, zum Beispiel die Zugspannung in der Randfaser bei einem Biegeversuch. Die Gewichtsfunktion ist eine Funktion der Risslänge,  $a$ , und der Koordinate,  $x$  (Abbildung 2-4). Die Gewichtsfunktion wird nur von der Geometrie der Probe und nicht von der anliegenden Belastung beeinflusst. Die Grundform der Gewichtsfunktion ist in Formel 2-13 gezeigt.

$$h(x,a) = \frac{E'}{K_I} \frac{\partial \delta(x,a)}{\partial a} \quad 2-13$$

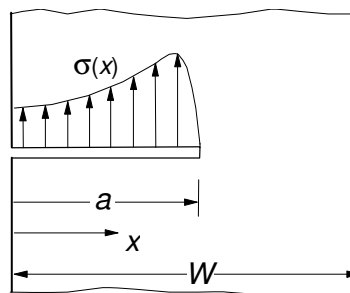


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines Risses mit willkürlicher Rissflächenbelastung  $\sigma(x)$

Die Brückenspannungen hängen direkt mit dem Rissöffnungsprofil,  $\delta$ , und der anliegenden Spannung,  $\sigma_{appl}$ , zusammen. Diese Abhängigkeit ist in Gleichung 2-14 zu sehen.

$$\delta(x) = \frac{1}{E'} \int_x^a h(x,a') \left[ \int_0^{a'} h(x',a') [\sigma_{appl}(x') + \sigma_{br}(\delta(x'))] dx' \right] da' \quad 2-14$$

Durch die Anwendung einer bekannten  $\sigma_{br}$ - $\delta$ - Beziehung kann Gleichung 2-14 nach  $\sigma_{br}$  aufgelöst werden [Fet-93]. Die  $\sigma_{br}$ - $\delta$ - Beziehung kann durch Experimente, durch Mikrostrukturmodelle oder durch Annahmen hergeleitet werden und wird als Brückenspannungsgesetz bezeichnet. Die nachfolgende Tabelle zeigt einige in der Literatur verwendete Brückenspannungsgesetze.

[Bal-84]	$\sigma_{Br} = \sigma_0 \left(1 - \frac{\delta}{\delta_0}\right)^m$	2-15
[Fet-93]	$\sigma_{Br} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_0}\right)$	2-16
[Fet-95b]	$\sigma_{Br} = \sigma_0 \frac{\delta}{\delta_0}$	2-17
[Fet-95b]	$\sigma_{Br} = \sigma_0 \frac{\delta}{\delta_0} \left(1 + \frac{\delta}{\delta_0}\right) \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_0}\right)$	2-18
[Fet-00]	$\sigma_{Br} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_0}\right) \tanh\left(\lambda \frac{\delta}{\delta_0}\right)$	2-19

*Tabelle 2-1: Verschiedene Brückenspannungsgesetze*

Das Brückenspannungsgesetz nach Ballarini et al. [Bal-84] wurde mit einem Exponent  $m=2$  für faserverstärkten Mörtel und  $m=1$  für Beton hergeleitet. Durch das Einbeziehen einer angenommenen Korngrößenverteilung und dem Exponenten  $m=1$  konnte Fett et al. [Fet-93] das Brückenspannungsgesetz von Ballarini verfeinern (Gleichung 2-16).

Für elastische Brücken entwickelten Fett et al. [Fet-95b] das Gesetz 2-17 und erweiterte dieses mit einer angenommenen Korngrößenverteilung zur Gleichung 2-18.

Fett et al. [Fet-00] leitete für zwei Aluminiumoxid Keramiken das oben erwähnte Brückenspannungsgesetz 2-19 ab, in dem er die Brückenspannungsverteilung mit Hilfe von R- Kurvenmessungen an DCB- Proben (Double Cantilever Beam) und PFT- Proben (Post Fracture Test) bestimmte.

Eine Möglichkeit, einen experimentellen Zusammenhang zwischen  $\sigma_{br}$ - $\delta$  herzuleiten ist die Raman Spektroskopie [Pez-99], [Pez-01], [Kru-05], welche mit Hilfe eines Lasers das Material in der Nähe des Risses „abrastert“ und das

reflektierte Licht in einem Spektrometer auffängt. Aus der Abweichung, des für Siliciumnitrid relevanten  $862\text{cm}^{-1}$  Peaks können die Brückenspannungen berechnet werden. Unter Verwendung der gemessenen Rissöffnung lässt sich nun das Brückenspannungsgesetz berechnen.

Bei Materialien mit lang ansteigender R- Kurve kann das Brückenspannungsgesetz durch das Messen der Complianceänderung während des sukzessiven Heraustrennens der Brücken [Wit-91], [Kru-05] bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit ist das Messen des Rissöffnungsprofils [Fet-02], [Fet-05], wofür die am Riss anliegende Spannung bekannt sein muss.

Verstärkungsmechanismen, wie Rissflankeneffekte, die die beiden Rissflanken zusammenhalten, sind nur solange wirksam und schützen die Rissspitze, wie das Rissöffnungsprofil einen vom Material und Belastung abhängigen Wert nicht überschreitet. Überschreitet das Rissöffnungsprofil diesen Wert, können die Verstärkungsmechanismen keine Spannungen mehr übertragen, da die Rissflanken nicht mehr in Kontakt stehen.

Die meisten Keramiken zeigen einen Anstieg der R- Kurve zu einem Plateauwert, bei welchem die Geschwindigkeit der Bildung gleich der Auflösung der Verstärkungsmechanismen ist. Die Länge dieses Anstiegs zum Plateauwert hängt von der Art der Beanspruchung, der Probengeometrie, der Rissgeometrie und vom Gefüge der Keramik ab. Dies konnte Steinbrech [Ste-90] an Aluminiumoxidkeramiken mit Korndurchmessern von  $4\ \mu\text{m}$  bis  $16\ \mu\text{m}$  zeigen. Die Keramik mit  $16\ \mu\text{m}$  Korndurchmesser benötigt im Vergleich zu der Keramik mit  $4\ \mu\text{m}$  eine deutlich größere Rissverlängerung zum Erreichen des Plateauwerts. Die grobkörnige Keramik weist zusätzlich einen höheren Plateauwert auf. Den Einfluss der Mikrostruktur auf das R- Kurvenverhalten untersuchten ebenfalls Becher et al. an Siliciumnitrid Keramiken mit gleichen Zusammensetzungen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), aber unterschiedlich eingestellter Mikrostruktur [Bec-98].

Wie die oberen Erläuterungen verdeutlicht haben, ist die Bruchzähigkeit, sowie die R- Kurve keine Materialkonstante, sondern sie hängen von der Art der Beanspruchung und der Anfangsrisslänge ab [Ste-90],[Fet-93]. Steinbrech et al. konnte 1988 an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben unterschiedliche R- Kurven für natürliche Risse in Biegeproben und für SEPB- Proben aufzeigen [Ste-88]. Abbildung 2-5a zeigt von

Fett und Munz [Fet-92a] überarbeitete Ergebnisse aus der Arbeit von Steinbrech et al. [Ste-88]. Die unterschiedlichen R- Kurven für natürliche Risse wurden auch von anderen Autoren nachgewiesen [Mar-88], [Yu-90]. Natürliche Risse sind meistens 2- dimensionale, ellipsenförmige Fehler, die durch die Probenherstellung oder –bearbeitung entstehen. Sie können bei Risswachstum in zwei Dimensionen wachsen. Makrorisse, absichtlich induzierte Risse (SEVNB, SEPB) sind 1- dimensionale Risse und können in den meisten Fällen nur in eine Dimension, der Probenhöhe, wachsen.

Des Weiteren ist nicht nur die Art der Anfangsrissse von Bedeutung, sondern auch deren Länge. Bei langen Anfangsrissen tangiert die Belastungskurve,  $K_{appl}$ , die R- Kurve bei größeren Rissverlängerungen (Abbildung 2-5b, rechte Kurve). Andererseits tangieren die Belastungskurven bei kurzen Anfangsrissen die R- Kurve im Bereich der Rissspitzenzähigkeit  $K_{I0}$ . Die R- Kurve hat in diesem Fall keinen Einfluss auf das Materialverhalten.

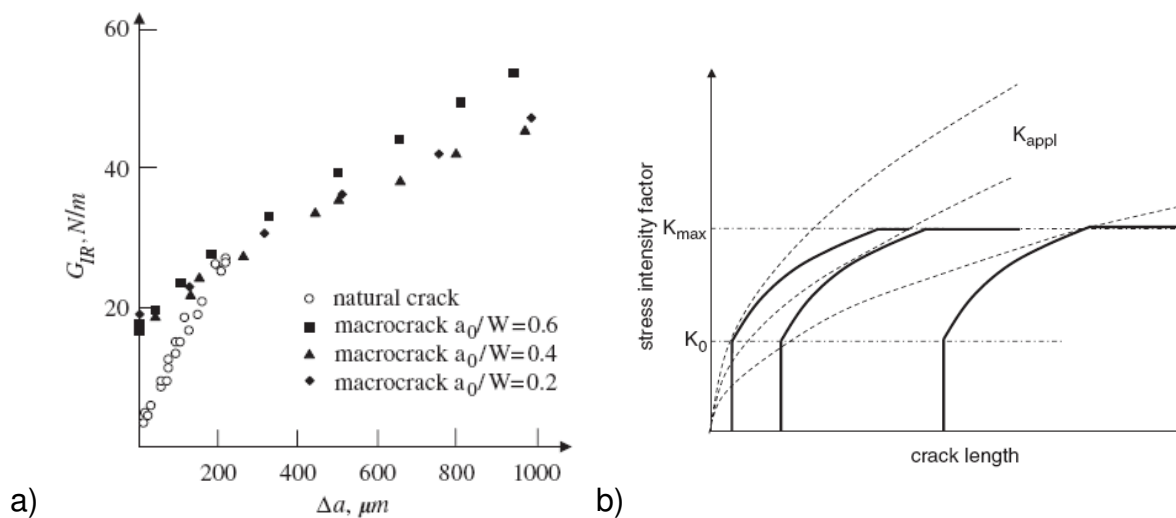


Abbildung 2-5: a) unterschiedliche R- Kurven für natürliche und Makrorisse [Fet-92a], b) Einfluss der Anfangsrisslänge auf die Bruchzähigkeit [Mun-07]

Die einzige materialabhängige, bruchmechanische Kenngröße die auf unterschiedliche Rissgeometrien übertragbar ist, ist das zuvor genannte Brückenspannungsgesetz. Ist das Brückenspannungsgesetz für ein Material bestimmt, lassen sich daraus für verschiedene Risslängen und Rissformen (1- dimensionale, 2- dimensionale) die jeweiligen R- Kurven bestimmen [Fet-96].

### 2.2.1 Einfluss der R- Kurve auf die Festigkeit

Die Festigkeit von Keramiken ist abhängig von der Verteilung und der Größe der natürlichen Fehler und, wie zuvor erklärt, auch vom R- Kurvenverhalten [Fet-95]. Natürliche Fehler treten in Siliciumnitridkeramiken in der Größenordnung von einigen Dutzend Mikrometer auf. Bei der Festigkeitsmessung tritt instabiles Risswachstum ein, sobald der anliegende Spannungsintensitätsfaktor,  $K_{\text{appl}}$ , die R- Kurve tangiert. Bei Materialien mit flachem oder keinem R- Kurvenverhalten tangiert  $K_{\text{appl}}$  die R- Kurve immer im Bereich von  $K_{I0}$ , der Rissspitzenzähigkeit. Ist die R- Kurve jedoch hinreichend steil erhält man stabiles Risswachstum und die angelegte Spannung muss, um instabiles Risswachstum zu erhalten, weiter erhöht werden. Keramiken mit ausgeprägtem R- Kurvenverhalten zeigen dadurch eine geringere Streuung der Festigkeiten, der Weibullmodul  $m$  als Maß für die Streuung steigt an. Es konnte eine Erhöhung der Bruchfestigkeiten bei Keramiken mit ausgeprägter R- Kurve [She-89], [Usa-86] im Vergleich zu Keramiken mit vergleichbarer Rissspitzenzähigkeit und flacher R- Kurve gezeigt werden. Dies zeigte Munz [Mun-07], indem er den Einfluss der R- Kurve auf die Streuung der Festigkeitswerte, mit Hilfe der von Ramachandran [Ram-91] entwickelten Gleichung 2-20, darstellte. Die darin enthaltene Größe,  $\lambda$ , ist ein Normalisierungsfaktor für die Risslänge. Die gestrichelten Linien in Abbildung 2-6 stellen mit  $K_{Ic} = K_{\text{max}} = 8 \text{ MPam}^{1/2}$  und  $K_{Ic} = K_{I0} = 4 \text{ MPam}^{1/2}$  die Grenzen des Streubereichs dar. Die gemessenen Festigkeitswerte liegen innerhalb dieser Grenzen.

$$K_R = K_{\text{max}} - (K_{\text{max}} - K_0) \exp\left[-\frac{\Delta a}{\lambda}\right] \quad 2-20$$

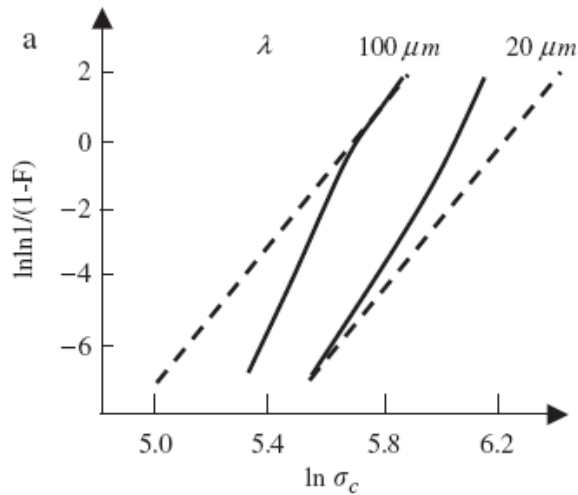
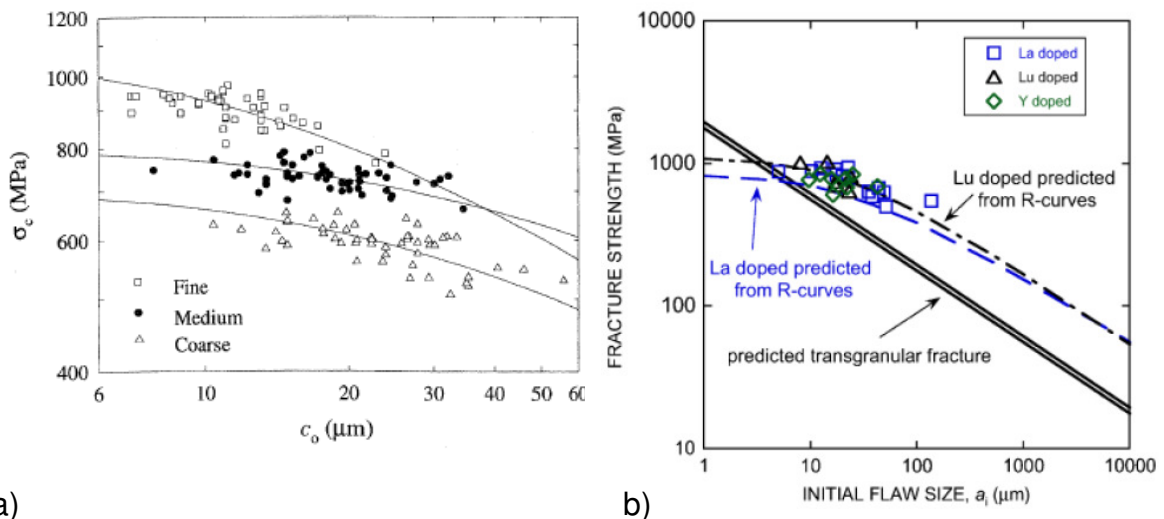


Abbildung 2-6: a) Berechnete Streuung der Festigkeiten unter Einfluss des R-Kurvenverhalten [Mun-07] unter Verwendung der Gleichung 2-20

Bei Keramiken ohne R- Kurvenverhalten gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Ausgangsfehlergröße und Bruchfestigkeit (Formel 2-5). Existiert jedoch eine hinreichend steile R- Kurve, so ergibt sich kein linearer Zusammenhang in einer log-log Darstellung zwischen den Ausgangsfehlergrößen und den Bruchfestigkeiten. Keramiken mit R- Kurven werden dadurch unempfindlicher gegenüber der Ausgangsfehlergröße [Li-95], [Kru-08]. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2-7 dargestellt.



a) b)   
 Abbildung 2-7: Bruchspannung vs. Ausgangsfehlergröße. a) 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramiken mit unterschiedlichen Korngrößen [Li-95], b) 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramiken mit unterschiedlichen Sinteradditiven [Kru-08]

Der Einfluss der R- Kurve auf die Festigkeit, vor allem der Anstieg der R- Kurve zum Plateauwert, wurde von Kruzic [Kru-08] an 2 Siliciumnitrid- Varianten ( $\text{MgO-Lu}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$ ) mit gleicher äquivalenter Zusammensetzung und

Mikrostruktur untersucht. Er konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Festigkeitsvorhersagen aus R- Kurvenmessungen an Compact Tension (CT) Proben und Inertfestigkeitsmessungen an Biegestäbchen aufzeigen. Die MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe zeigte einen flacheren Anstieg der R- Kurve, als die MgO- Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Variante (Abbildung 2-8a). Dadurch ergab sich bei gleicher angenommener Defektgröße, eine niedrigere Festigkeit, siehe dazu Abbildung 2-8b. Bei Bruchzähigkeitsbestimmungen (SEVNB) der gleichen Siliciumnitrid- Varianten zeigte die MgO- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Variante einen höheren  $K_{IC}$ - Wert als die MgO-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Variante [Sat-02]. Somit sind Bruchzähigkeitswerte nahe dem Plateauwert nicht zwingend ausschlaggebend für die Festigkeit, vielmehr ist es der erste Bereich der R- Kurve.

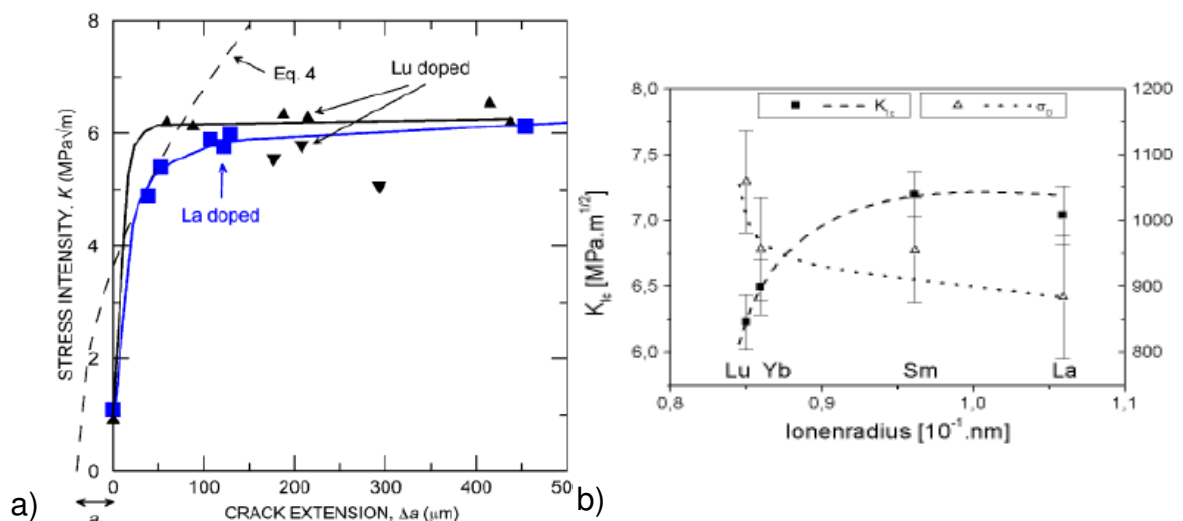


Abbildung 2-8: a) Einfluss des R- Kurvenverhalten auf die Festigkeit bei gleicher Fehlergrößenverteilung [Kru-08], b) Bruchzähigkeit und Festigkeit bei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramiken mit unterschiedlichen Seltenen Erdionen als Sinteradditive [Sat-02]

### 2.2.2 Einfluss der R- Kurve auf das unterkritische Risswachstum / zyklisches Risswachstum

Bei der dynamischen Messung des R- Kurvenverhaltens erhält man Risswachstum, wenn  $K_{I,tip}$  gleich der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , ist. Bis zum Erreichen der Tangentenbedingung herrscht stabiles Risswachstum, ab dann instabiles. Es gibt jedoch noch eine weitere Art des Risswachstums, das unterkritische Risswachstum. Das unterkritische Risswachstum ist ein zeitabhängiges Phänomen und wird durch das Aufbrechen von Atombindungen durch Wassermoleküle verursacht. Die Rissverlängerung tritt hierbei auf, bevor

$K_{I,tip}$   $K_{I0}$  erreicht. Das Risswachstum wird nur durch den Spannungsintensitätsfaktor und die Umgebung (Atmosphäre, Temperatur, usw.) bestimmt.

Das unterkritische Risswachstum unterteilt sich in drei Bereiche. Der erste Bereich, der bei niedrigen Rissgeschwindigkeiten und Spannungsintensitätsfaktoren auftritt, ist dominiert durch den starken Umgebungseinfluss. Im zweiten Bereich steigt die Rissgeschwindigkeit nur noch langsam bei Erhöhen des Spannungsintensitätsfaktors an und ist durch die Transportgeschwindigkeit des korrosiven Mediums zur Risspitze bestimmt. Der dritte Bereich zeigt wieder eine sehr steile Zunahme der Rissgeschwindigkeit und ist unabhängig vom Umgebungseinfluss [Sal-07].

Nur der erste Bereich ist für Lebensdauervorhersagen relevant. In diesem linearen Bereich gilt folgende Beziehung zwischen der Rissgeschwindigkeit,  $v$ , und des Spannungsintensitätsfaktors,  $K$ :

$$v = \frac{da}{dt} f(K_I) = AK_I^n = A^* \left( \frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n \quad 2-21$$

$A$ ,  $A^*$  und  $n$  sind von Material, Umgebung und Temperatur abhängige Parameter. Einige Materialien, z.B. Gläser, weisen einen  $K$ - Wert auf, unterhalb dessen kein unterkritisches Risswachstum festgestellt werden kann. Dieser Schwellwert wird mit  $K_{th}$  bezeichnet.

Das unterkritische Risswachstum wird auch als statisches Risswachstum oder statische Ermüdung bezeichnet. Während bei stabilem Risswachstum  $K_{tip} = K_{I0} = \text{konst.}$  ist, ändert sich bei statischem Risswachstum  $K_{tip}$  in Abhängigkeit von  $K_{appl}$  und  $K_{br}$ . Bei Materialien mit R- Kurvenverhalten steigt  $K_{appl}$  mit der Rissverlängerung nach einer Wurzelfunktion ( $\sim a^{1/2}$ ).  $K_{br}$  erhöht sich ebenfalls bis der Plateauwert der R- Kurve erreicht ist und bleibt dann konstant. Somit verringert sich der an der Risspitze anliegende Spannungsintensitätsfaktor  $K_{tip}$  und steigt anschließend wieder an. Dabei ändert sich, gemäß Formel 2-21, auch die Risswachstumsgeschwindigkeit. Dies konnten Fett und Munz [Fet-92] an Aluminiumoxid mit Makrorissen mit unterschiedlichen Belastungen (Abbildung 2-9: Kurven 1- 7) zeigen. Aus den Daten konnten Fett und Munz den Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{br}$ , unter Verwendung von Formel 2-22 ableiten (siehe dazu Abbildung 2-9b).



$$K_{I,br} = K_{I,appl} + K_{Ic} \left( \frac{da/dt}{A^*} \right)^{1/n} \quad 2-22$$

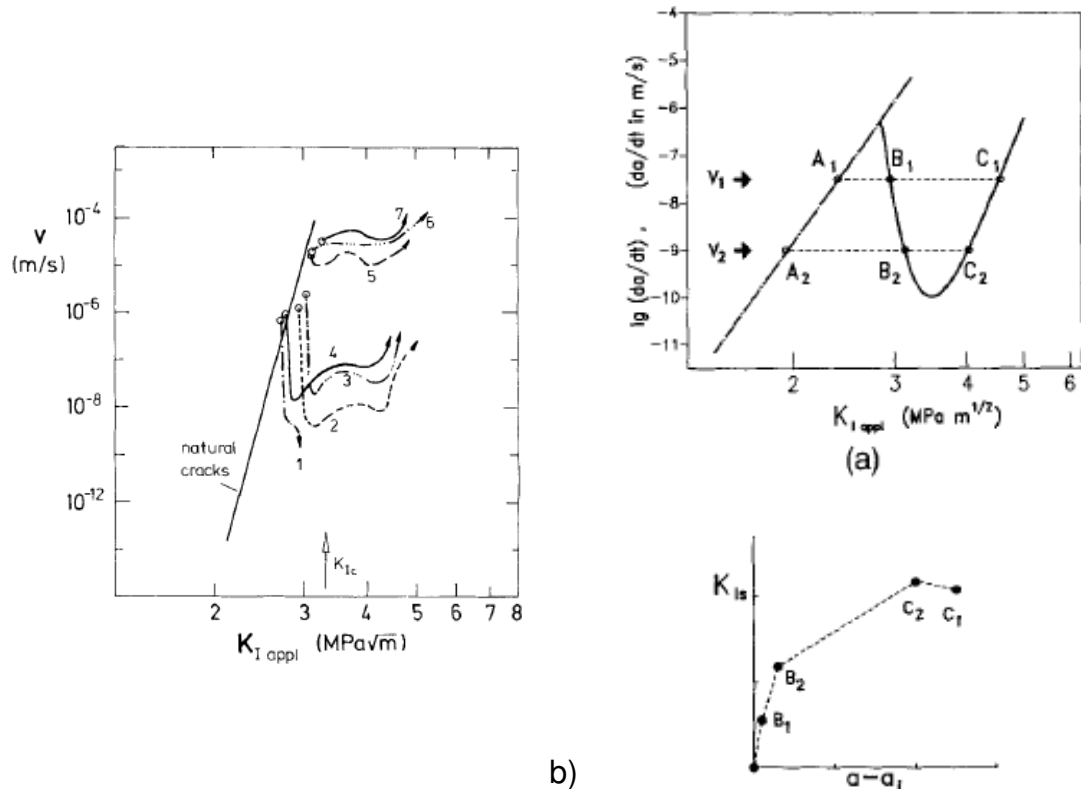


Abbildung 2-9: a) Risswachstumsgeschwindigkeit bei unterkritischem Risswachstum an Proben mit Makrorissen und b) Bestimmung von  $K_{br}$  aus diesen Daten [Fet-92].

Zyklisches Risswachstum, oder auch zyklische Ermüdung genannt, tritt bei den meisten Keramiken auf und basiert auf den gleichen Mechanismen wie die statische Ermüdung. Das Ermüdungsverhalten bei zyklischer Beanspruchung wird jedoch durch die Degradation der Verstärkungsmechanismen verstärkt. Aus diesem Grund weisen nur Keramiken mit einem R- Kurvenverhalten eine echte zyklische Ermüdung auf. Dies zeigte Gilbert [Gil-95],[Gil-97] an einem  $Al_2O_3$  und  $Y_2O_3$  dotierten Siliciumnitrid. Dabei ist zu beachten, dass die beiden vorwiegend auftretenden Verstärkungsmechanismen, Reibungsbrücken und elastische Brücken, unterschiedliche Degradationsraten aufweisen. Reibungsbrücken bauen sich durch Verschleiß der Reibflächen schneller ab, als die elastischen Brücken. In diesem Zusammenhang ist auch das R- Verhältnis von Bedeutung. Je größer das R- Verhältnis, desto kleiner ist der Reibweg und somit auch der Verschleiß der Reibungsbrücken [Gil-95].



### 3 Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Keramikherstellung

##### 3.1.1 Pulverherstellung

Alle Keramikzusammensetzungen wurden nach dem gleichen Schema hergestellt. Die Ausgangspulver  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (SN-10, UBE, Japan), MgO (500A, UBE-Japan),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Grad C, fine, HC Starck),  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (Lutetiumoxid 99,99, Treibacher Industrie AG),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Lanthanoxid 99,99, Treibacher Industrie AG) und  $\text{SiO}_2$  (Aerosil X50, Degussa) wurden nach den in Tabelle 3-1 aufgezeigten Gewichtsangaben in einem Attritor gemahlen. Durch die großen Pulvermengen, die für die Probenherstellung benötigt wurden, konnte der standardisierte Attritorbecher mit einem Fassungsvermögen von  $560\text{cm}^3$  nicht verwendet werden. Stattdessen wurde ein größerer Attritormahlbecher mit einem Fassungsvermögen von  $2000\text{cm}^3$  benutzt. Die Mahlparameter wurden so angepasst, dass die Partikelverteilung des großen Attritors der des Kleinen entsprach. Die Pulvermenge von ca. 450g pro Charge wurde mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - Mahlkugeln ( $\varnothing \sim 1\text{-}2\text{mm}$ ) und Isopropanol für 5h bei  $1000\text{ min}^{-1}$  homogenisiert und deagglomeriert.

	$\text{Si}_3\text{N}_4$	MgO	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
MgY	93	2	5				
MgLa	90,98	1,96		7,06			
MgLu	89,58	1,93			8,49		
SiY	93,5		5			1,5	
AlY	~94		~3				~3

Tabelle 3-1: Keramikzusammensetzung in Masse-%

Der entstandene Schlicker wurde nach dem Attritieren von den Mahlperlen getrennt und in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Um die Restfeuchte zu entfernen wurden die Pulver für 24h bei  $60^\circ\text{C}$  in einem Vakuumschrank gelagert.

Der Sauerstoffeintrag jeder Zusammensetzung, der durch die Pulverherstellung in die Pulvermischung eingebracht wurde, konnte mit Hilfe eines Stickstoff-Sauerstoffanalysators (TC 500, Leco, USA) bestimmt werden. Die gemessenen Werte wurden anschließend mit berechneten Werten verglichen. Der Sauerstoffanteil des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , von 1,26 Masse-%, wurde bei der Berechnung mit berücksichtigt. Die berechneten Werte wurden mit Hilfe der Mischungsregel der einzelnen Ausgangspulver und den Sauerstoff- und Stickstoffangaben der Hersteller bestimmt.

Über diese Prozessroute wurden die Zusammensetzungen MgY, MgLa, MgLu und SiY hergestellt, wohingegen die Zusammensetzung AlY eine kommerzielle Variante mit der Bezeichnung SL200 BG der Firma CeramTec AG ist. Von dieser Zusammensetzung wurden am IKM lediglich die Grünkörper hergestellt, Pulverherstellung und Sinterung erfolgte bei CeramTec.

#### 3.1.2 Grünkörperherstellung

Die Grünkörper der verschiedenen Pulverzusammensetzungen wurden zuerst in Metallmatrizen uniaxial mit 14 MPa gepresst und anschließend kaltisostatisch bei 400 MPa nachverdichtet. Für Untersuchungen zum Sinterverhalten der einzelnen Zusammensetzungen wurden Proben mit den Maßen  $8 \times 24 \times 50 \text{ mm}^3$  aus 18g Pulver hergestellt. Aus diesen Platten wurden nach Kühne [Küh-93] Dilatometerproben mit den Maßen  $8 \times 8 \times 22 \text{ mm}^3$  heraus gearbeitet. Außerdem wurden Biegestäbchen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften benötigt. Dazu wurden Grünkörperplatten mit den Maßen  $8 \times 42 \times 60 \text{ mm}^3$  mit 35g Füllgewicht hergestellt. Aus diesen Platten wurden nach dem Sintern in einem Hartbearbeitungsschritt die Biegestäbchen herausgetrennt. Die Grünkörperdichten wurden nach dem geometrischen Prinzip bestimmt und betragen ungefähr 55 % der theoretisch bestimmten Dichte.

#### 3.1.3 Sinterung

Die Untersuchungen zum Sinterverhalten der einzelnen Zusammensetzungen erfolgten mit einem für die Heißisostatpresse QIH-6 (HIP) der Firma ASEA entwickelten Dilatometer [Küh-93]. Das Dilatometer ermöglicht, über einen induktiven Wegaufnehmer, die Messung der Längenänderung der Probe während des Sinterversuchs. Die Probe befindet sich während des Versuchs in

einem Bornitridtiegel, welcher durch eine Auflage verschlossen ist. Ein Ringspalt von ca. 1 mm zwischen Bornitridtiegel und Auflage verhindert, auch bei starker Whiskerbildung, das Festsetzen der Auflage. Die Auflage liegt auf der quadratischen Fläche ( $8 \times 8 \text{ mm}^2$ ) der Dilatometerprobe auf, wobei die Auflage über ein Graphitgestänge mit dem Wegaufnehmer verbunden ist. Über dieses Messsystem ist es möglich, das Schwindungsverhalten der Probe druck- und temperaturabhängig darzustellen. Als Prozessgas wurde hochreiner Stickstoff verwendet.

Unter Annahme einer isotropen Schwindung lässt sich aus der gemessenen Längenänderung,  $l_i$ , der Anfangsdichte,  $\rho_0$ , und der Anfangslänge,  $l_0$ , die aktuelle Dichte der Proben mit Hilfe der Gleichung 3-1 berechnen.

$$\rho_i = \frac{\rho_0}{\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^3} \quad 3-1$$

Durch die zeitliche Ableitung der linearen Schrumpfung erhält man die Schrumpfrate ( $dl/dt$ ), welche in die drei Phasen der Flüssigphasensinterung (siehe Kapitel 2.1) unterteilt werden kann.

Die Proben für die mechanische Charakterisierung wurden ebenfalls in der Heiisostatpresse QIH-6 verdichtet. Hierfur wurde jedoch der Dilatometerofen durch den Originalofen ersetzt, der es ermoglichte groere Mengen an Proben gleichzeitig zu verdichten. Dadurch konnten bis zu 6 Biegeplatten in einem Bornitridtiegel im Ofen platziert werden. In Tabelle 3-2 sind die optimierten Sinterparameter aufgelistet. Bei allen Proben wurde der Ofen bis  $300^\circ\text{C}$  unter Vakuum mit  $10 \text{ K/min}$  aufgeheizt. Bei Erreichen der  $300^\circ\text{C}$  Marke wurde ein Stickstoffdruck von ca.  $2,5 \text{ bar}$  aufgebaut, welcher sich durch die thermische Ausdehnung beim Aufheizen zur Sintertemperatur auf ca.  $8 \text{ bar}$  erhoht hat. Die Zusammensetzungen MgY, MgLa, MgLu wurden bis  $1200^\circ\text{C}$  mit  $25 \text{ K/min}$  aufgeheizt. Bei der Variante SiY betrug die Aufheizrate ebenfalls  $25 \text{ K/min}$ , jedoch bis zu einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$ . Bis zur Sintertemperatur betrug die Heizrate auch hier  $10 \text{ K/min}$ .

	Temperatur/Haltezeit in der Sinterstufe [°C]/[min]	Temperatur/Haltezeit in der Druckstufe [°C]/[min]	Gasdruck in der Druckstufe [MPa]
MgY	1750/60	1800/30	20
MgLa	1780/14	1780/30	10
MgLu	1750/15	1750/30	10
SiY	1920/25	1920/30	10

*Tabelle 3-2: Sinterparameter*

Am Ende der Sinterung wurde die schnellstmögliche Abkühlgeschwindigkeit erreicht, indem der Ofen direkt nach der Haltezeit in der Druckstufe ausgeschaltet wurde.

## 3.2 Gefügecharakterisierung

### 3.2.1 Dichtebestimmung

Bei allen Proben wurde die Dichte nach dem Archimedes Prinzip bestimmt, einerseits um den Grad der Verdichtung bestimmen zu können und andererseits als Qualitätskontrolle für die Verwendung von bestehenden Sinterparametern.

Zur Berechnung der Dichte wurde von jeder Probe das Trocken- ( $m_{tr}$ ), das Feucht- ( $m_{feu}$ ) und das Auftriebsgewicht ( $m_{Auftr.}$ ) in deionisiertem Wasser nach der Sinterung bestimmt. Unter Verwendung der temperaturabhängigen Dichte des Wassers ( $\rho_{Wasser}$ ) konnte die Dichte der Probe nach folgender Formel berechnet werden:

$$\rho = \frac{m_{tr}}{m_{feu} - m_{Auftr.}} \rho_{Wasser} \quad 3-2$$

Mit Hilfe der Mischungsregel kann aus den einzelnen Dichten der Anfangspulver die theoretische Dichte ( $\rho_{\text{theo.}}$ ) der Keramik berechnet werden. In der Literatur wird meistens der Quotient aus theoretischer und gemessener Dichte angegeben, und als relative Dichte ( $\rho_{\text{rel}}$ ) bezeichnet.

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theo.}}} \quad 3-3$$

### 3.2.2 Herstellung von keramographischen Schliffen

Zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung wurden bei jeder Optimierung der Sinterparameter keramische Schcliffe hergestellt, um daraus die Korngrößenverteilung und die Streckungsgradverteilung bestimmen zu können. Dazu wurden hauptsächlich aus den Dilatometerproben, aber auch aus den Biegeplatten, Proben mit einer kunstharzgebundenen Diamanttrennscheibe herausgetrennt und anschließend warm eingebettet (SimpliMet 1000, Buehler). Die eingebetteten Proben wurden zuerst mit metallgebundenen, anschließend mit kunststoffgebundenen Diamantscheiben poliert. Als letzter Polierschritt wurden die Proben mit einer  $1\mu\text{m}$  Diamantsuspension maschinell (Saphir 350E, ATM) poliert. Für rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen wurden die Proben in einer Plasmaätzenanlage (PT 7150, Bio- Rad) mit einem Gasgemisch  $\text{CF}_4:\text{O}_2$  (4:2) für 2min behandelt. Beim Plasmaätzen werden die  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner stärker als die Korngrenzphase angegriffen, wodurch ein Höhenrelief entsteht, welches mit dem Elektronenstrahl des REMs gut auflösbar ist. Um Aufladungseffekte ausschließen zu können, wurden die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - Keramiken für 60s mit Gold oder Platin besputtert.

#### 3.2.3 Röntgenographische Analysen

Bei allen Dilatometerexperimenten, sowie bei ausgesuchten Biegeplatten, wurde eine Phasenanalyse über das Röntgenbeugungsverfahren (D500, Siemens) durchgeführt. Die Proben wurden im Winkelbereich von 15- 50 °2 $\theta$  in 0,02° Schritten, mit einer Verweilzeit von 10s pro Schritt untersucht. Die einzelnen Phasen wurden mit einer PC-PDF Kartei identifiziert. Zur Bestimmung der  $\alpha$ /  $\beta$ -Umwandlung wurde der  $\alpha$ - Phasenanteil in Prozent nach folgender Formel bestimmt:

$$\alpha = \frac{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)}}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}} \cdot 100[\%] \quad 3-4$$

#### 3.2.4 Mikroskopie

Untersuchungen zur Mikrostrukturentwicklung wurden an polierten, geätzten und besputterten Proben in einem REM (Stereoscan 440s, Leica) durchgeführt. Zur Bestimmung der Korngrößen- und Streckungsgradverteilung wurden Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen (15kX, 20kX) erstellt. Die REM- Aufnahmen wurde durch Nachzeichnen der Körner binarisiert und mittels der Auswertungssoftware Image C (Aquinto, Deutschland) ausgewertet. Um eine statistische Absicherung zu erhalten wurden von jeder Zusammensetzung zwischen 2600 und 3300 Körner nachgezeichnet. Die Ausgabedatei von Image C enthält pro Korn den minimalen und maximalen Ferretschen Durchmesser. Die räumliche Rückrechnung der Parameter aus den Daten des ebenen Anschliffs erfolgte mit einer weiteren Software Stereologie (Aquinto, Deutschland), welche auf mathematischen Grundlagen von Mücklich et.al [Müc-94],[Müc-99] beruht.

### 3.3 Mechanische Kenngrößen

Die mechanischen Kenngrößen der einzelnen Siliciumnitrid- Varianten wurden ausschließlich an Proben aus Biegeplatten (6x35x50 mm<sup>3</sup>) durchgeführt. Die



gewünschten Probengeometrien wurden anschließend in einem Hartbearbeitungsschritt aus den Biegeplatten herausgetrennt.

### 3.3.1 Härte, 4- Punktbiegefestigkeit, Bruchzähigkeit

Die Bestimmung der **Vickershärte** (HV10) aller Varianten erfolgte anhand von polierten Proben nach DIN EN 843-4 [DIN-05] mit einer halbautomatischen Härteprüfeinheit (Akashi AVK-C1, Leco). Die verwendete Eindringkraft betrug 98,8N und die Eindringzeit 15s. Nach dem Entlasten konnten die Eindruckdiagonalen mit dem implementierten Lichtmikroskop, bei einer 40fachen Vergrößerung vermessen werden. Die Möglichkeit zur Bestimmung der Bruchzähigkeit über die Indentermethode liefert ungenaue und nicht reproduzierbare Ergebnisse und wurde deswegen nicht durchgeführt [Qui-07]. Zur Bestimmung der R- Kurve von 2- dimensional Rissen wurden Risse bei unterschiedlichen Lasten (20N, 50N, 100N, 200N) mit einem Knoop- Prüfkörper erzeugt. Auch die **Knoophärte** wurden nach dem obengenannten DIN- Norm ausgewertet.

Die Messung der **4- Punktbiegefestigkeit** (Inertfestigkeit) erfolgte nach DIN EN 843-1 [DIN-95], entweder mit einer elektrodynamischen Prüfmaschine mit Linearmotor- Antriebstechnik der Firma Instron (Electropuls 3000) am Institut für Werkstoffkunde I des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) oder mit einer Universalprüfmaschine (Typ 10T, Firma UTS) des IKMs. Um unterkritisches Risswachstum ausschließen zu können, wurden Prüfungsgeschwindigkeiten von 1000 MPa/s (Electropuls 3000) oder 240 MPa/s (UTS) eingestellt. Die statistische Auswertung der 4- Punktbiegefestigkeit erfolgte nach der Weibulltheorie, wobei eine Probenanzahl von 20 bis 30 Stück verwendet wurde. Die Weibullparameter  $m$  und  $\sigma_0$  wurden numerisch nach der Maximum-Likelihood- Methode bestimmt [Mun-99].

Zur Bestimmung von Art und Größe der bruchauslösenden Defekte, wurden die Bruchflächen nach den Festigkeitsversuchen mit Hilfe des REMs bei unterschiedlichen Vergrößerungen untersucht. Eine an das REM angeschlossene energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) ermöglichte das Analysieren von Einschlüssen.

Die **Bruchzähigkeit** der Keramiken wurde mit 2 unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die erste, die SEVNB- Methode (Single Edge V- Notch Beam) nach DIN CEN/TS 14425-5 [DIN-04], wurde an gekerbten Biegeproben durchgeführt. Dazu wurden Kerben mit definierter Geometrie in Standard Biegeproben (3x4x45mm<sup>3</sup>) eingebracht. Die Kerbtiefe lag zwischen 0,8 und 1,20 mm. Die Proben wurden mit einer Diamantsäge vorgekerbt (Kerbtiefe = 0,5 mm) und anschließend mit einer Rasierklinge [Küb-97],[Nis-96] unter Verwendung von unterschiedlichen Diamantpasten (3 µm, 1 µm, 0,25 µm) auf die Endkerbtiefe gebracht. Diese Kerb-Poliertechnik ermöglichte Kerbradien kleiner 10 µm. Die Bruchzähigkeit wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$K_{Ic,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{S_1 - S_2}{W} \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(2-\alpha)^{1,5}} Y \quad 3-5$$

Die Geometriefunktion Y ist in nachfolgender Gleichung in ihrer vollen Form dargestellt.

$$Y = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad 3-6$$

Dabei ist F die Bruchlast, B und W die Probenbreite und -höhe, S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> der Abstand der Auflagerrollen und α die relative Kerbtiefe. Nach dem Versuch wurde die genaue Kerbtiefe auf den Bruchflächen bestimmt.

Die zweite Methode wurde von Chantikul et al. [Cha-81] entwickelt. Hierzu wird ein Vickerseindruck auf der Zugseite der Biegeproben (3x4x45 mm<sup>3</sup>) eingebracht. Der Eindruck wird mit der oben genannten Härteprüfmaschine erzeugt. Nach Bestimmung der Härte wurde jede Probe in einer 4- Punkt-Biegevorrichtung bis zum Bruch belastet. Mit Hilfe der nachfolgenden Formel kann anschließend die Bruchzähigkeit bestimmt werden.

$$K_{Ic,Chant.} = 0,59 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/8} (\sigma_c F^{1/3})^{3/4} \quad 3-7$$

E entspricht dem E- Modul, H der Härte, σ<sub>c</sub> der Bruchspannung und F der Belastung beim Härteeindruck.

Die Bruchzähigkeitsbestimmungen für beide Methoden erfolgten mit einer Universalprüfmaschine (Typ 10T, Firma UTS).

### 3.3.2 Rissspitzenzähigkeitsbestimmung mit dem COD Verfahren

Die Rissspitzenzähigkeit der einzelnen Varianten wurde über die Rissöffnungsprofil- Methode (Crack Opening Displacement, COD) an Vickersrissen bestimmt. Während der Entlastungsphase des Härteversuchs entstehen halbkreisförmige Risse, die durch die Bedingung  $K_{I,tip} = K_{I0}$  charakterisiert sind. Alle Risse zur Messung des Rissöffnungsprofils wurden über Vickerseindrücke (HV10, 15s) in den Proben erzeugt.

Die Proben wurden zuvor maschinell mit metall- und kunststoffgebundenen Scheiben bis zu einer Diamantkörnung von  $2\mu\text{m}$  poliert und abschließend mit Diamantsuspensionen ( $1\mu\text{m}$  und  $0,25\mu\text{m}$ ) fertig poliert. Anschließend wurden die Proben mit verkürzter Ätzzeit (40s) plasmageätzt (PT 7150, Bio- Rad), um den Rissverlauf besser sichtbar zu machen. Das Gasverhältnis der beiden Gase  $\text{CF}_4$  und  $\text{O}_2$  betrug während des Ätzvorgangs 4:2. Erst nach dem Ätzen wurden die Eindrücke erzeugt. Die Proben wurden anschließend für 50s mit Platin besputtert. Zur Bestimmung der Rissöffnung wurden Aufnahmen bei Vergrößerungen zwischen 60kX und 200kX mit Hilfe des REMs aufgenommen und anschließend mit einer Bildauswertesoftware (Analysis, Soft Imaging System) vermessen, wobei die Rissöffnung,  $2\delta$ , in Abhängigkeit des Abstandes,  $x$ , von der Rissspitze bestimmt wurde. In Abbildung 3-1a ist der quadratische Vickerseindruck schematisch mit der Diagonalen  $2b$ , den vier kreuzförmigen Rissen der Länge  $2a$  und der Laufkoordinate  $r$  dargestellt. Zur Bestimmung des momentan am Riss anliegenden Spannungsintensitätsfaktors, ist eine genaue Beziehung der Rissöffnung und des Spannungsintensitätsfaktors notwendig. Eine analytische Lösung wurde dazu von Fett et al. [Fet-05a] entwickelt und ist in Abbildung 3-1b zu sehen.

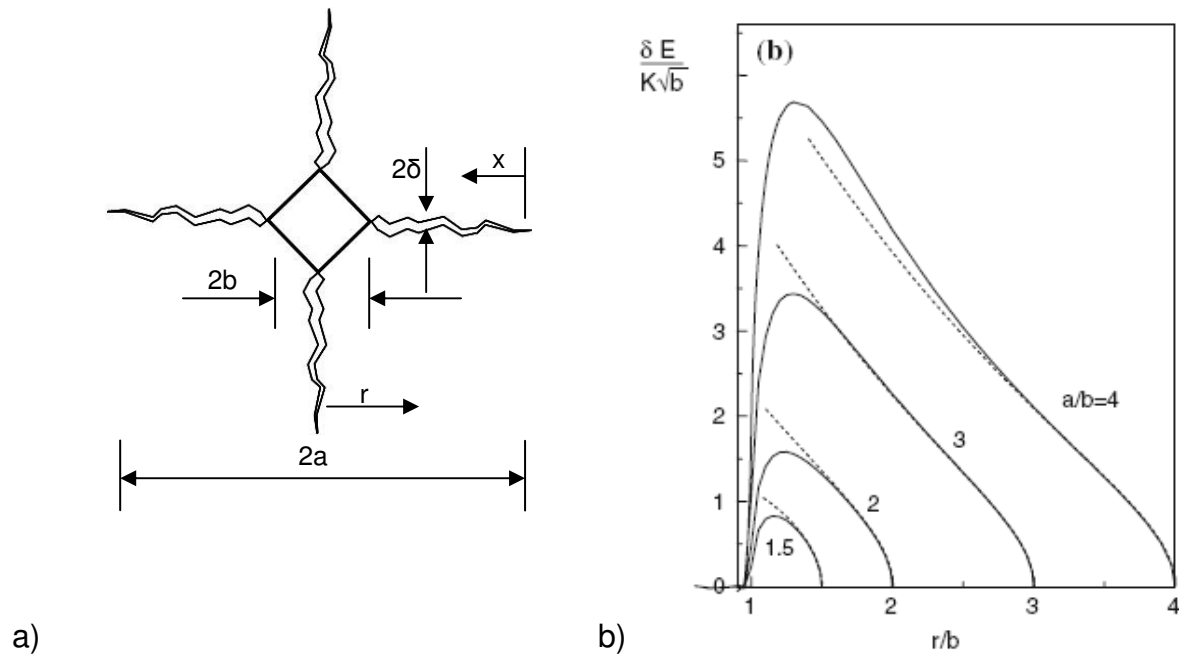


Abbildung 3-1: a) Geometrische Parameter des Vickersseindrucks und b) Rissöffnungsverschiebung: Vergleich der analytischen Lösung (Linie) und Näherungslösung (gestrichelt)

### 3.3.3 R- Kurven von 1-dimensionalen Rissen

Das R- Kurvenverhalten für 1- dimensionale Risse (durchgehende Kerbe) wurde an Proben mit der Geometrie  $3 \times 4 \times \sim 25 \text{ mm}^3$  bestimmt. Die Proben wurden analog zu den SEVNB- Proben gekerbt, jedoch wurde die Kerbtiefe erhöht und betrug zwischen 2 und 3 mm. Entsprechend den SEVNB- Proben waren die Kerbradien im Bereich von  $10 \mu\text{m}$ . Die Proben wurden auf beiden Seiten ( $4 \times 25 \text{ mm}^2$ ) maschinell bis zu einer Körnung von  $1 \mu\text{m}$  poliert. Durch eine 4- Punktbiegevorrichtung erfolgte die Krafteinleitung. Abbildung 3-2 zeigt den schematischen Aufbau der Prüfvorrichtung. Diese äußerst steife Vorrichtung ermöglicht stabiles Risswachstum selbst bei sehr spröden Materialien. Die elastische Energie, die beim Aufbringen des Biegemoments in der Probe gespeichert ist, wird bei einer Rissverlängerung in einer Stahlplatte (Abbildung 3-2) oberhalb der Probe absorbiert. Stabiles Risswachstum unter Verwendung eines steifen Lastrahmens wurde als Methode von Fett et al. [Fet-95a] entwickelt und erfolgreich von Jelitto et al [Jel-07] angewandt. Diese Stahlplatte wird vor dem Versuch durch zwei Gewinde (1 und 2) mit einer Biegespannung beaufschlagt. Im Gegensatz zur schematischen Abbildung der Vorrichtung, erfolgte bei diesen Versuchen die Krafteinleitung über einen elektrischen

Schrittmotor mit einem angeschlossenen Untersetzungsgetriebe. Die Kraftmessung erfolgte über eine sehr steife und empfindliche Quarzkraftmessdose (Quarz Drucksensor 9212, Kistler Instrumente GmbH) und die Verschiebung der krafteinleitenden Rollen über einen induktiven Wegaufnehmer. Im Kraftfluss vom Schrittmotor zur Probe befindet sich weiterhin ein Piezoaktor, welcher während des Versuchs die krafteinleitenden Rollen um einen Betrag von ca. 30nm bei einer Frequenz von 5 Hz oszillieren lässt. Dadurch war es möglich, die Nachgiebigkeit und die Nachgiebigkeitsänderung der Probe bei Rissverlängerung zu bestimmen. Die Kraft- und Durchbiegungswerte wurden während des Versuchs aufgezeichnet und abgespeichert.

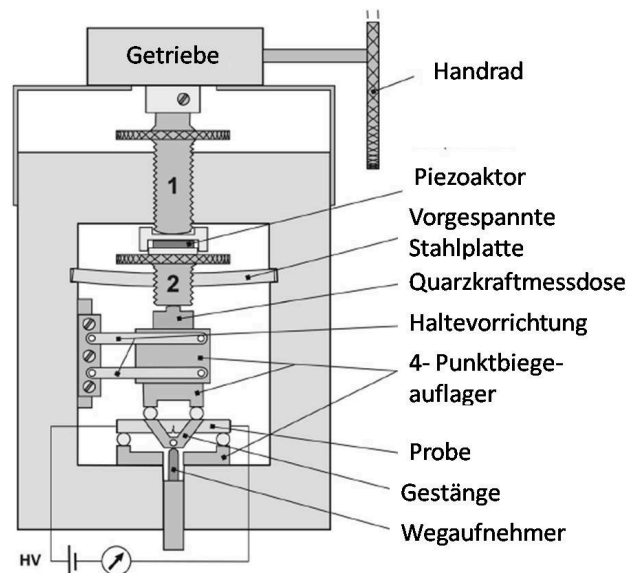


Abbildung 3-2: 4- Punktbiegevorrichtung zur Messung der 1- dim. R- Kurven [Jel-07]

Über das LabView- Steuerprogramm konnte der Versuch halbautomatisch betrieben werden. Sobald sich die Nachgiebigkeit der Probe bei Rissverlängerung um einen vom Bediener eingestellten Wert verringerte, wurde die Belastung automatisch um ca. 10% reduziert. Dadurch wurde einerseits die Vermessung des Risses mit einem optischen Mikroskop bei einer 400 fachen Vergrößerung ermöglicht und andererseits das unterkritische Risswachstum auf ein nicht detektierbares Maß reduziert. Durch die sehr steife Vorrichtung, die vorgespannte Stahlplatte und das schnelle Entlasten der Probe bei Rissverlängerung, war es möglich bei diesen Siliciumnitrid Varianten den Riss in Schritten von 20  $\mu\text{m}$  wachsen zu lassen.

Die steife Quarzkraftmessdose und der Ladungsverstärker weisen durch die große Empfindlichkeit von  $-11,3 \text{ pC/N}$  einen Kraftdrift auf. Durch mehrmalige vollständige Entlastung der Probe während des Versuchs, kann die Abweichung der Kraftwerte von ihrem Startwert (0N) bestimmt werden. Die dadurch erhaltenen Kraftwerte, zuzüglich des Kraftwertes zu Beginn und des Kraftwertes am Ende der Messung, wurden mit Hilfe einer Funktion 2. bzw. 3. Grades gefittet. Anschließend wurden alle Kraftwerte mit dieser Korrekturfunktion neu berechnet.

Eine Verschiebungskorrektur (Durchbiegungskorrektur) war ebenfalls notwendig, da sich die gemessene Verschiebung der Krafteinleitungspunkte aus der reinen Durchbiegung der Probe (gewünschte Messgröße), der Verschiebung durch die Nachgiebigkeit der Probe an den Kontaktpunkten und der apparativen Nachgiebigkeit zusammensetzt. Durch eine Steifigkeitsmessung mit einem speziellen Auflager (Auflagerabstände  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ) konnten die letzten beiden Einflussgrößen mittels einer Korrekturfunktion aus den Messwerten heraus gerechnet werden [Jel-07].

#### 3.3.4 R- Kurven von 2-dimensionalen Rissen

Messungen zur Bestimmung des R- Kurvenverhaltens von 2- dimensionalen halbkreisförmigen Rissen wurden an Proben mit den Maßen  $3 \times 4 \times \sim 10 \text{ mm}^3$  durchgeführt. Die Proben wurden auf der  $3 \times 10 \text{ mm}^2$  Fläche maschinell bis zu einer Körnung von  $2 \mu\text{m}$  mit metall- und kunststoffgebunden Scheiben poliert. Anschließend wurden mit einem Knoopdiamanten fünf Härteeindrücke einer Belastungskraft in die polierte Seite eingebracht. Die Belastungskräfte wurden innerhalb einer Materialvariante im Bereich von  $200 \text{ N}$  bis zu  $20 \text{ N}$  variiert. Nach Erzeugen der Eindrücke wurden diese mit einem Lichtmikroskop vermessen. Zur Bestimmung der Risstiefe wurde eine Zielpräparation durchgeführt. Durch gezieltes abschleifen und anschließendes polieren, bis zu einer Körnung von  $0,25 \mu\text{m}$ , senkrecht zur Eindrucksängsachse wurde Material bis zur Mitte des Eindrucks entfernt (Abbildung 3-3). Die Risstiefe wurde dann sowohl mittels Lichtmikroskop, als auch mit Hilfe des REMs vermessen. Die höhere Auflösung

des REMs ermöglichte eine genauere Vermessung der Risslänge. Dafür wurden die Proben ähnlich der COD- Bestimmung geätzt und besputtert.

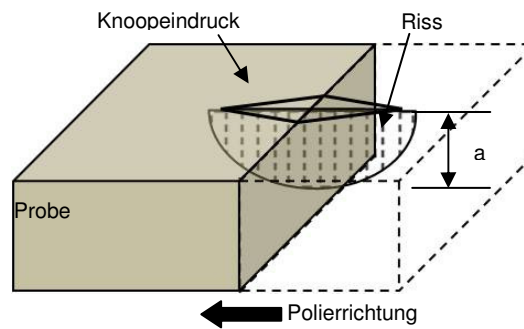


Abbildung 3-3: Risserzeugung und Zielpräparation für 2- dimensionale R-Kurvenmessung





## 4 Ergebnisse

### 4.1 Sinterung

Die in dieser Arbeit untersuchten Mg- dotierten Siliciumnitridvarianten wurden von Satet [Sat-04] während ihrer Dissertation entwickelt. Sowohl die Zusammensetzungen der einzelnen Keramiken, als auch die Sinterparameter konnten größtenteils für diese Arbeit übernommen werden. Außerdem konnte die Zusammensetzung und überwiegend die Sinterparameter der SiY Variante aus der Dissertation von Geyer [Gey-98] verwendet werden.

Die Unterschiede zu den bestehenden Varianten beziehen sich ausschließlich auf die Sinterparameter und nicht auf die jeweiligen Zusammensetzungen. Bei der MgY Variante musste der Gasdruck in der Druckstufe von 10 MPa auf 20 MPa erhöht werden, um die Proben ausnahmslos zu konsolidieren. Für die anderen Mg- dotierten Varianten konnten die Sinterparameter vollständig übernommen werden. Eine Änderung der Haltezeit in der Sinterstufe der SiY Variante von 20 min auf 25 min war nötig, um den Porenabschluss vor der Druckstufe sicher gewähren zu können.

Die MgLa Variante konnte anfänglich nicht vollständig verdichtet werden. Auch eine Variation der Sinterparameter führte nicht zu porenfreien Proben. Zu jeder einzelnen Sintervariation wurden Schiffe erzeugt und eine Gefügeuntersuchung mit dem REM durchgeführt. Alle Varianten zeigten Poren, die in einer Art von Nestern auftraten und entlang der Korngrenzen verliefen. In Abbildung 4-1 ist eine Gefügaufnahme der MgLa Keramik mit den Porennestern zu sehen.

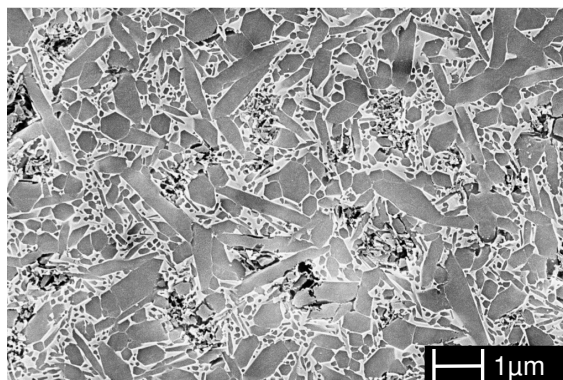


Abbildung 4-1: Gefügaufnahme mit Porennestern einer Dilatometerprobe der Variante MgLa vor dem Umbau der Heiisostatpresse

Erst ein Umbau der Heiisostatpresse mit einem zusätzlichen Drucksensor für den Niederdruckbereich (0-3 MPa) ermöglichte eine porenfreie Verdichtung der MgLa Variante. Der neue Drucksensor wurde für die Steuerung im unteren Drucksegment verwendet. Eine Erklärung für die vollständige Konsolidierung nach dem Umbau könnte in der exakteren Messung und Regelung des Gasdrucks während der Sinterstufe (~0,8 MPa) liegen. Der Drucksensor für den Hochdruck (0 - 200 MPa) weist einen hohen Fehler ( $\pm 0,5$  MPa) im unteren Drucksegment auf, welcher eventuell vor dem Umbau zu einer Zersetzung der MgLa Variante führte.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben, sowohl die Mg- dotierten, als auch die SiY- Variante, wurden nach dem Umbau der Heiisostatpresse hergestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die verwendeten Siliciumnitridvarianten auch unter Verwendung anderer Rohpulverlieferanten und anderer Pulvergemischherstellung (großer Attritor anstatt kleiner Attritor oder Planetenkugelmühle) reproduzierbar herstellen ließen.

### 4.2 Mikrostruktur

Alle Varianten weisen, mit den in Tabelle 3-2 aufgelisteten Sinterparametern, eine relative Dichte von mehr als 99% auf. Die röntgenographische Untersuchung aller Varianten ergab eine vollständige Umwandlung zur  $\beta$ -Siliciumnitrid Modifikation. Weitere kristalline Sekundärphasen, wie Disilikate oder Oxinitride, wurden nicht detektiert.

Abbildung 4-2 zeigt REM- Aufnahmen der einzelnen Gefüge. Die polierten Schriffe wurden plasmageätzt und mit Gold besputtert. Das Plasmaätzen erzeugt ein Hhenrelief, indem Flurradikale mit dem Silicium der Siliciumnitridkörner reagiert, wodurch die Körner abgetragen werden. Die Siliciumnitridkörner sind in den Gefügeaufnahmen dunkel und die Sekundärphase hell dargestellt.

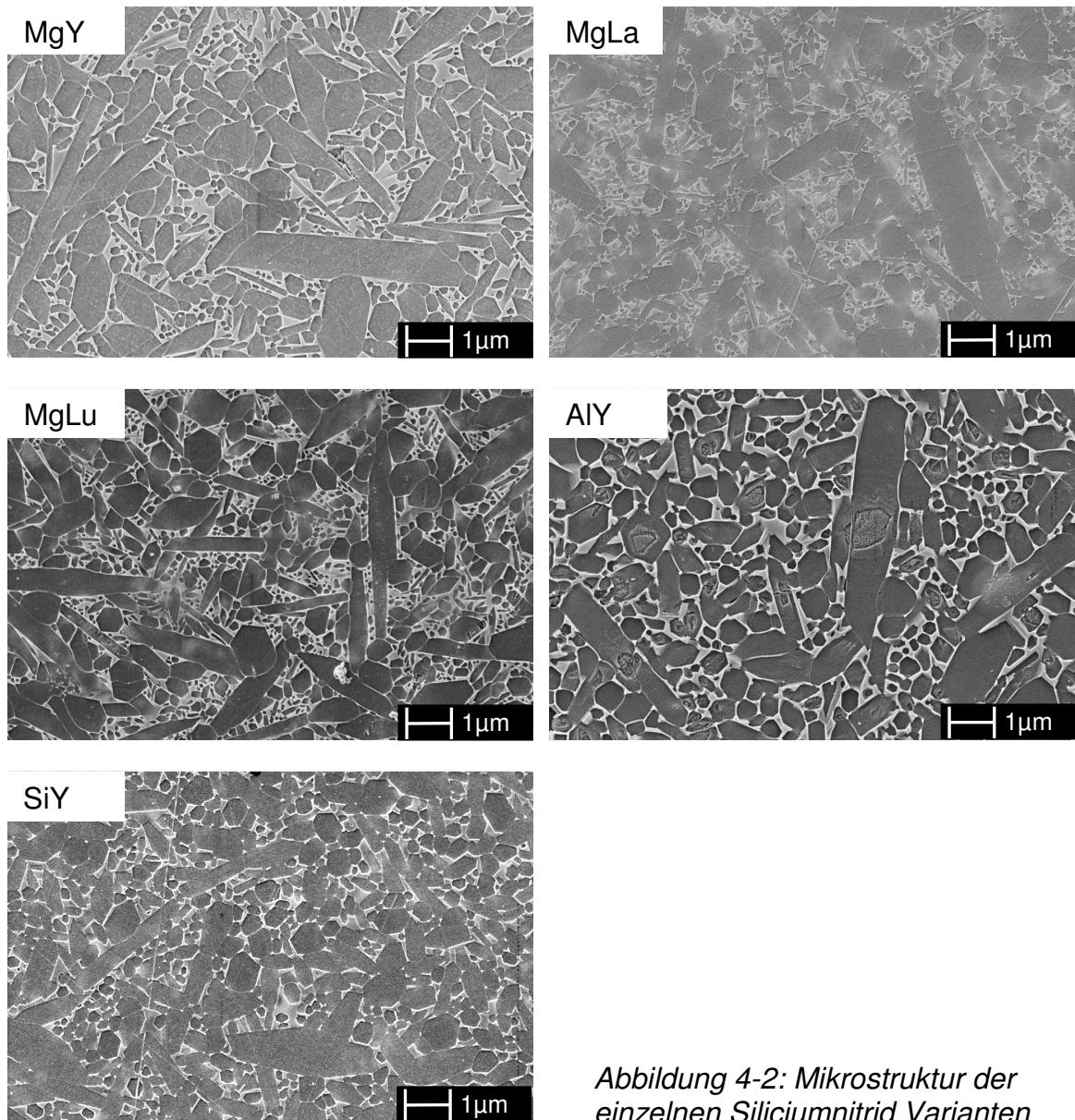


Abbildung 4-2: Mikrostruktur der einzelnen Siliciumnitrid Varianten

Die Auswertung der Streckungsgrad- (Kornlänge / Korndurchmesser) und Kornlängenverteilung ergab vergleichbare Mikrostrukturen für die Mg- dotierten Varianten. Dies wurde von Satet [Sat-02] durch eine Optimierung der Sinterparameter gezielt eingestellt. Die Variante SiY zeigt im Vergleich zu den Mg- dotierten etwas kürze Kornlängen und kleinere Streckungsgrade. Die Gefügeparameter der kommerziellen Variante AlY sind mit der SiY Variante vergleichbar, weisen jedoch einen noch kleineren Streckungsgrad auf.

Die stereologischen Auswertungen der einzelnen Varianten sind in den Konturplots in Abbildung 4-3 gezeigt. Die Ordinatenachse zeigt die Kornlänge, die Abszisse den räumlichen Streckungsgrad der Körner. Die Häufigkeiten sind

farblich untergliedert, wobei zu beachten ist, dass bei kleineren Häufigkeiten eine feinere Unterteilung gewählt wurde, als bei den größeren Häufigkeiten.

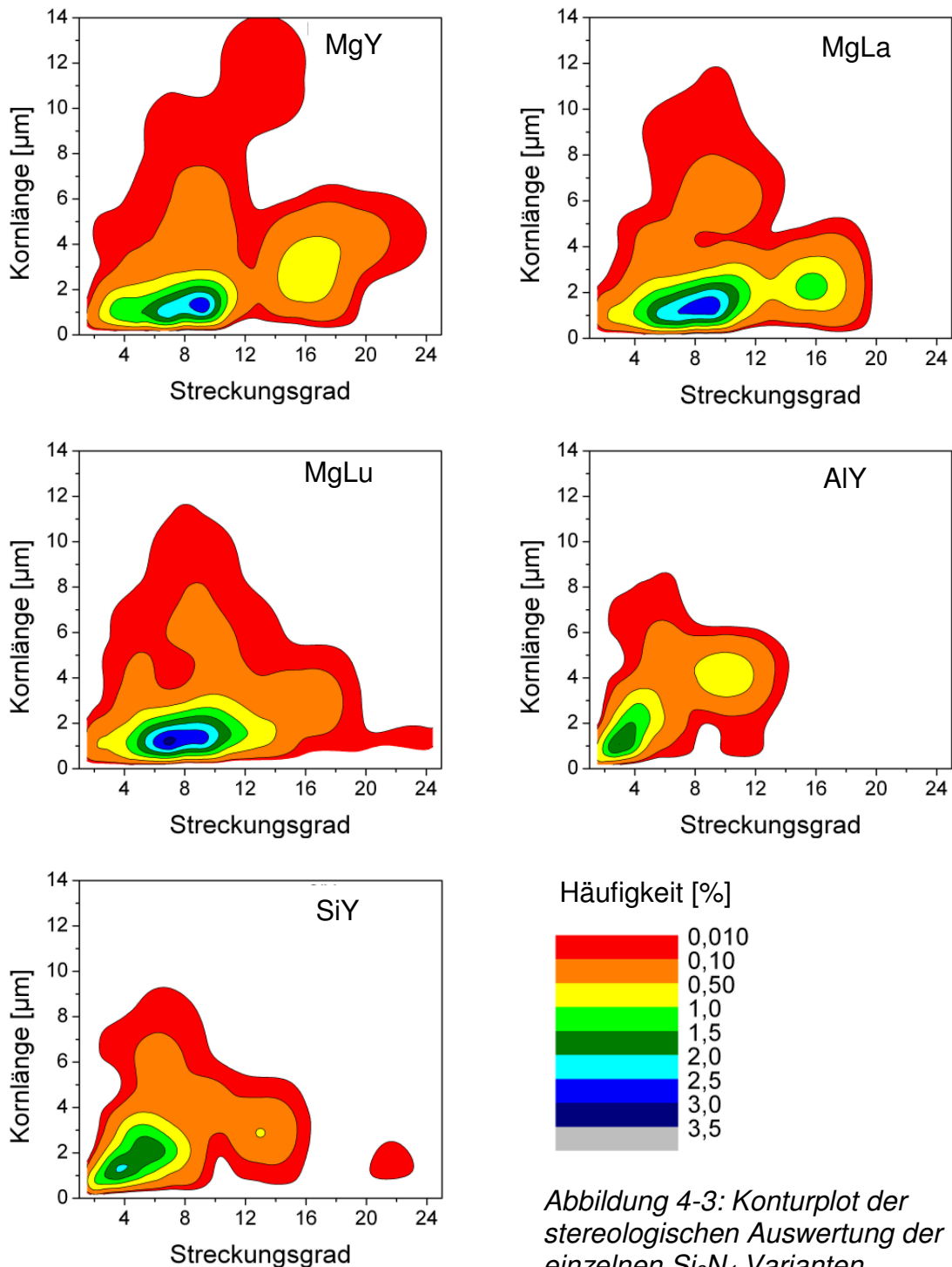


Abbildung 4-3: Konturplot der stereologischen Auswertung der einzelnen  $Si_3N_4$  Varianten

Bei fast allen Varianten ist eine Bimodalität des Streckungsgrads zu erkennen. Es ergibt sich ein Hauptpeak bei Streckungsgraden von ca. 9 und ein zweiter Peak bei ungefähr 16 für die Varianten MgY und MgLa. Die Variante MgLu hat ihren Hauptpeak bei einem Streckungsgrad von ca. 7, zeigt jedoch im

Gegensatz zu den beiden anderen Magnesiumdotierten keinen ausgeprägten zweiten Peak. Es ergeben sich dennoch Streckungsgrade von bis zu 24 bei der MgLu- Zusammensetzung. Die AlY Variante zeigt ihren Hauptpeak bei einem Streckungsgrad von ungefähr 3 und einen Weiteren bei 10. Eine ähnliche Verteilung zeigt die SiY Variante mit dem Hauptpeak bei 4 und einen zweiten Peak bei 13.

Auch bei den gemessenen Kornlängen zeigt sich ein Unterschied zwischen den magnesiumdotierten und den beiden anderen Varianten. Die Mg- dotierten erreichen Kornlängen zwischen 12 und 14  $\mu\text{m}$ , wobei die Varianten ohne Magnesium, maximale Kornlängen um 9  $\mu\text{m}$  aufzeigen.

Die Mg- dotierten Zusammensetzungen (MgY und MgLa) haben unter Verwendung des Streckungsgrads ( $\sim 9$ ) und der Kornlänge ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) der jeweiligen Hauptpeaks einen Korndurchmesser von ungefähr 110 nm. Die MgLu Variante hat mit ihrem etwas kleineren Streckungsgrad ( $\sim 7$ ) und Kornlängen um  $1 \mu\text{m}$  beim Hauptpeak, im Vergleich zu den anderen Mg- dotierten Varianten einen Korndurchmesser von 140 nm. Einen Korndurchmesser von ca. 300 nm, und somit den Größten, zeigt die AlY- Variante bei einem Streckungsgrad von 3 und einer Kornlänge von  $1 \mu\text{m}$ . Unter Verwendung eines Streckungsgrads von 4 und einer Kornlänge von  $1 \mu\text{m}$  ergibt sich für die SiY Zusammensetzung ein Korndurchmesser von ungefähr 250 nm. Bei der Berechnung der Korndurchmesser der zweiten Häufigkeit ergeben sich vergleichbare Werte wie für den Hauptpeak. Die Mg- dotierten Zusammensetzungen weisen folglich ein Gefüge aus dünneren und längeren Körnern auf, als die Varianten AlY und SiY.

Eine sequentielle Untersuchung der Anzahl der untersuchten Körner ergab, dass sich die Verteilungen des Streckungsgrads und der Kornlängen ab einer Kornanzahl von ca. 2000 nicht mehr signifikant ändern. Dadurch kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die hier durchgeführte Mikrostrukturauswertung das Gefüge der Varianten hinreichend gut beschreibt.

### 4.3 Mechanische Eigenschaften

#### 4.3.1 Härte

Die gemessenen Vickers- und Knoop Härten der untersuchten Siliciumnitrid-Varianten, bei Belastungskräften von 98 N, sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Härte	MgY	MgLa	MgLu	SiY	AlY
HV 10	1506 ± 26	1479 ± 20	1531 ± 15	1488 ± 20	1486 ± 30
HK 10	1363 ± 9	1270 ± 15	1350 ± 6	1278 ± 8	1326 ± 12

Tabelle 4-1: Härtewerte nach Vickers und Knoop

Das arithmetische Mittel der Härteangaben wurde im Fall der Vickersprüfkörper aus 10 Einzelmessungen und beim Knoopprüfkörper aus 5 Einzelmessungen bestimmt. Die mit Magnesium dotierten Keramiken zeigen eine leicht höhere Vickershärte auf, als die SiY und AlY- Varianten. Dennoch sind die mittleren Härtewerte der einzelnen Varianten als gleichwertig anzusehen, da sie im Streubereich der Messungen liegen. Durch die Verwendung der unterschiedlichen Eindruckkräfte (20- 200N) beim Knoopprüfkörper kann die Abhängigkeit der Härte zur Eindruckkraft dargestellt werden. Die Knoophärte nahm hierbei um ca. 11% von der minimalen zur maximalen Eindruckkraft ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

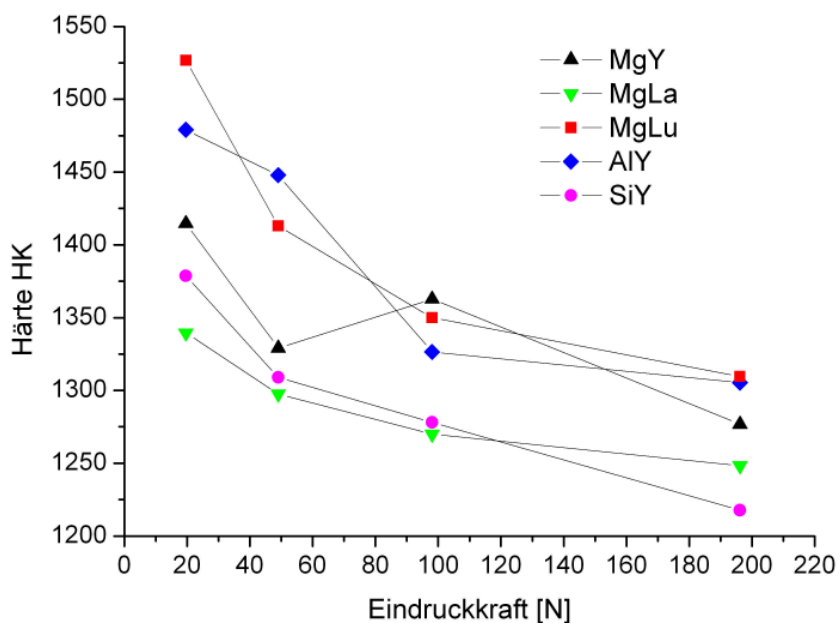


Abbildung 4-4: Knoophärte über der Eindruckkraft

## 4.3.2 Festigkeit

Die Bruchfestigkeiten der Varianten MgY (30 Proben), MgLa (20 Proben), MgLu (30 Proben), AlY (24 Proben) und SiY (30 Proben) wurden mittels eines 4 Punkt-Biegeversuchs bestimmt. Die im folgenden Weibulldiagramm (Abbildung 4-5) abgebildete Verteilung kann mit der allgemeinen Formel 4-1 dargestellt werden,

$$F(\sigma_{4PB}) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_{4PB}}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad 4-1$$

wobei  $\sigma_0$  die charakteristische Festigkeit und  $m$  der Weibullmodul ist. Die SiY-Variante weist mit einer charakteristischen Festigkeit von 621 MPa den niedrigsten Wert auf. Mit einer Festigkeit um 1 GPa liegen die anderen Varianten sehr nahe beieinander (MgLu = 990 MPa, MgLa = 1008 MPa, MgY = 1011 MPa, AlY = 1044 MPa). Die Weibullmoduli,  $m$ , liegen, bei den am IKM hergestellten Varianten, zwischen 8,2 und 9,9 und somit eng beieinander, was auf eine vergleichbare Defektgrößenverteilung hinweist. Die kommerzielle Variante hat durch den optimierten Herstellungsprozess einen etwas höheren Weibullmodul ( $m = 11,5$ ).

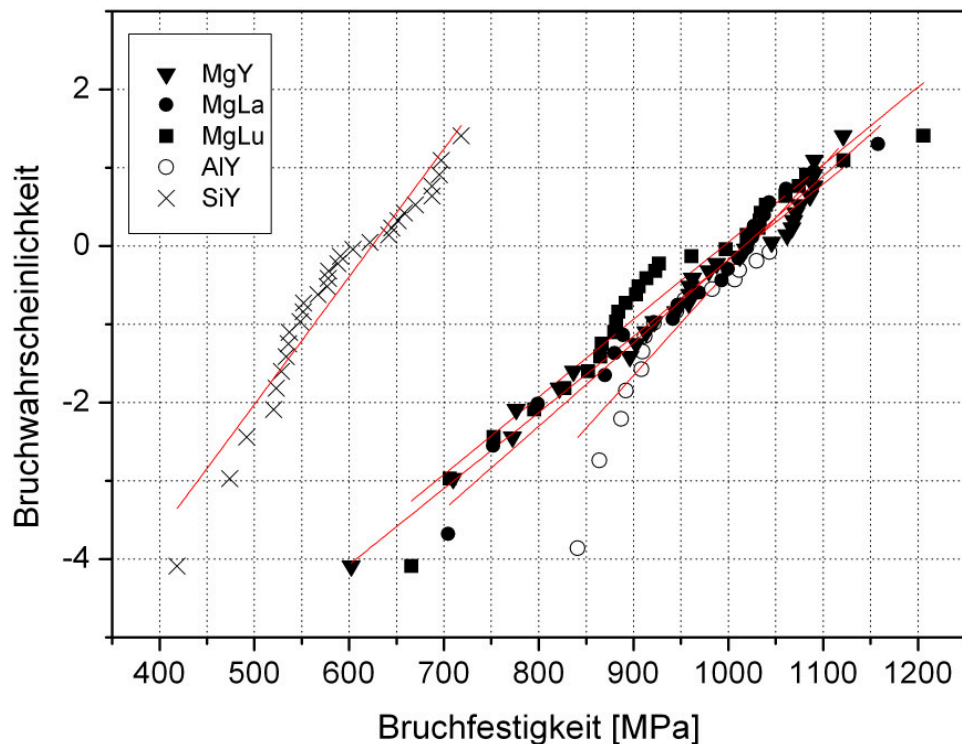


Abbildung 4-5: Weibullverteilung der 5 untersuchten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken

Ein Auszug aus den bruchauslösenden Defekten ist in Abbildung 4-6 zu sehen. Bei denen am IKM hergestellten Varianten sind vorwiegend Poren und Einschüsse der bruchauslösende Defekt (a-c), wobei bei der kommerziellen Variante AlY der bruchauslösende Defekt meist auf die Hartbearbeitung zurückzuführen ist (d).

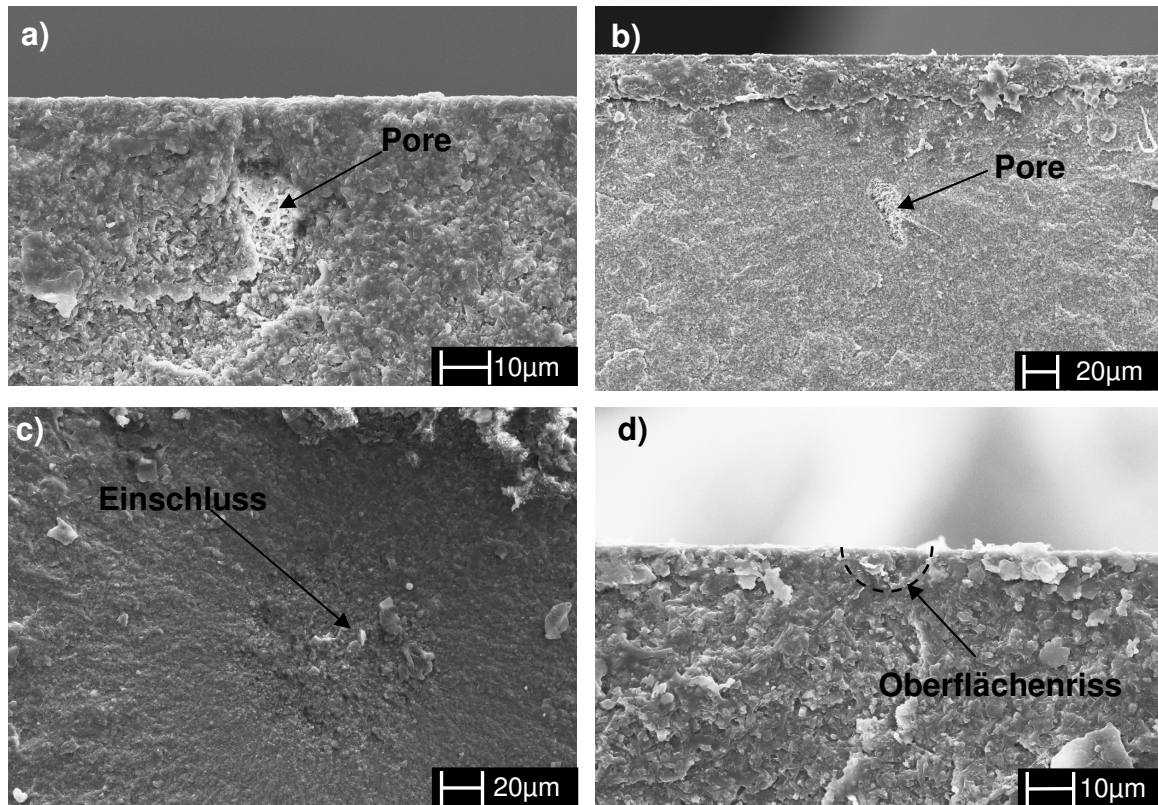


Abbildung 4-6: Auszug der bruchauslösende Defekte der einzelnen Varianten. a) Pore in der Nähe der Oberfläche (MgLa), b) Volumendefekt (Pore) in der MgLu-Variante, c) Einschluss (Fe, Si) in der SiY- Keramik, d) Oberflächenriss in der AlY- Variante



### 4.3.3 Zähigkeit

Die zur Grundcharakterisierung durchgeführten Bruchzähigkeitsbestimmungen, anhand der SEVNB- und der Chantikul- Methode [Cha-81], liefern für die fünf Siliciumnitrid- Varianten Zähigkeitswerte von  $2,7 \text{ MPam}^{1/2}$  bis  $6,8 \text{ MPam}^{1/2}$ . Es zeigte sich für beide Prüfmethode eine gute Übereinstimmung. Die SiY-Variante besitzt mit Bruchzähigkeitswerten um  $2,7 \text{ MPam}^{1/2}$  ein sehr sprödes Verhalten, wobei die Mg-dotierten Zusammensetzungen ein sehr hohes Bruchzähigkeitsniveau von  $6,8$ -  $7,8 \text{ MPam}^{1/2}$  zeigen. Die kommerzielle Variante AlY liegt mit Werten um  $5,5 \text{ MPam}^{1/2}$  im Mittelfeld.

	MgY	MgLa	MgLu	SiY	AlY
SEVNB	$6,77 \pm 0,28$	$7,04 \pm 0,19$	$6,48 \pm 0,14$	$3,59 \pm 0,78$	$5,65 \pm 0,25$
Chantikul	$6,87 \pm 0,24$	$7,78 \pm 0,07$	$7,06 \pm 0,08$	$2,73 \pm 0,08$	$5,42 \pm 0,10$

Tabelle 4-2: Bruchzähigkeit mittels SEVNB und Chantikul in  $\text{MPam}^{1/2}$

### 4.3.4 Rissspitzenzähigkeit

Zur Bestimmung der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , wurde die Rissöffnung,  $2\delta$ , in Abhängigkeit des Abstandes zur Rissspitze,  $x$ , vermessen. In Abbildung 4-7 ist ein Riss im Material AlY exemplarisch bei unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet.

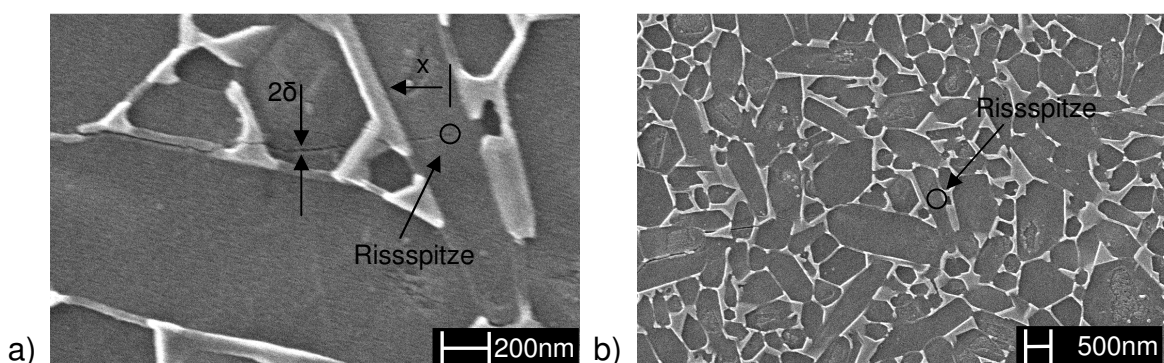


Abbildung 4-7: Riss mit Rissspitze in der AlY Zusammensetzung zur Bestimmung der Rissspitzenzähigkeit

Um den Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze,  $K_{I0}$ , im Fall von Vickersindrücken bestimmen zu können, ist eine Beziehung zwischen der Rissöffnungsverschiebung,  $\delta$ , und dem Spannungsintensitätsfaktor nötig (siehe

dazu Abbildung 3-1b). Eine analytische Lösung zur Beziehung der Rissöffnungsverschiebung und dem Spannungsintensitätsfaktors erarbeitete Fett et al. [Fet-05a]. Schneider und Fett [Sch-06] publizierten eine vereinfachte Lösung für  $a/b > 1,4$  und  $x/a < 0,5$ . Die zur Berechnung der Rissspitzenzähigkeit herangezogene Lösung (Formel 4-2)

$$K = \frac{\delta}{\left( \sqrt{\frac{8x}{\pi b}} + A_1 \left(\frac{x}{b}\right)^{3/2} + A_2 \left(\frac{x}{b}\right)^{5/2} \right)} \frac{E'}{\sqrt{b}} \quad 4-2$$

beinhaltet nur die beiden Führungskoeffizienten  $A_1$  und  $A_2$ . Die Führungskoeffizienten beinhalten die geometrischen Abhängigkeiten vom Vickerseindruck und den Rissen und sind nachfolgend definiert.

$$A_1 \cong 11,7 \exp\left[-2,063\left(\frac{a}{b}-1\right)^{0,28}\right] - \frac{0,898}{\frac{a}{b}-1} \quad 4-3$$

$$A_2 \cong 44,5 \exp\left[-3,712\left(\frac{a}{b}-1\right)^{0,28}\right] - \frac{0,898}{\left(\frac{a}{b}-1\right)^{3/2}} \quad 4-4$$

Der effektive Elastizitätsmodul  $E'$  ist definiert durch:

$$E' = \begin{cases} E & \text{Ebener Spannungszustand} \\ E/(1-\nu^2) & \text{Ebener Dehnungszustand} \end{cases} \quad 4-5$$

mit dem Elastizitätsmodul,  $E$ , und der Querkontraktionszahl,  $\nu$ .

Da ein ebener Spannungszustand an der Oberfläche der Probe herrscht, wurde der mittels Ultraschalllaufzeitmessungen erhaltene Elastizitätsmodul mit  $E = E' = 310$  GPa für alle Varianten verwendet.

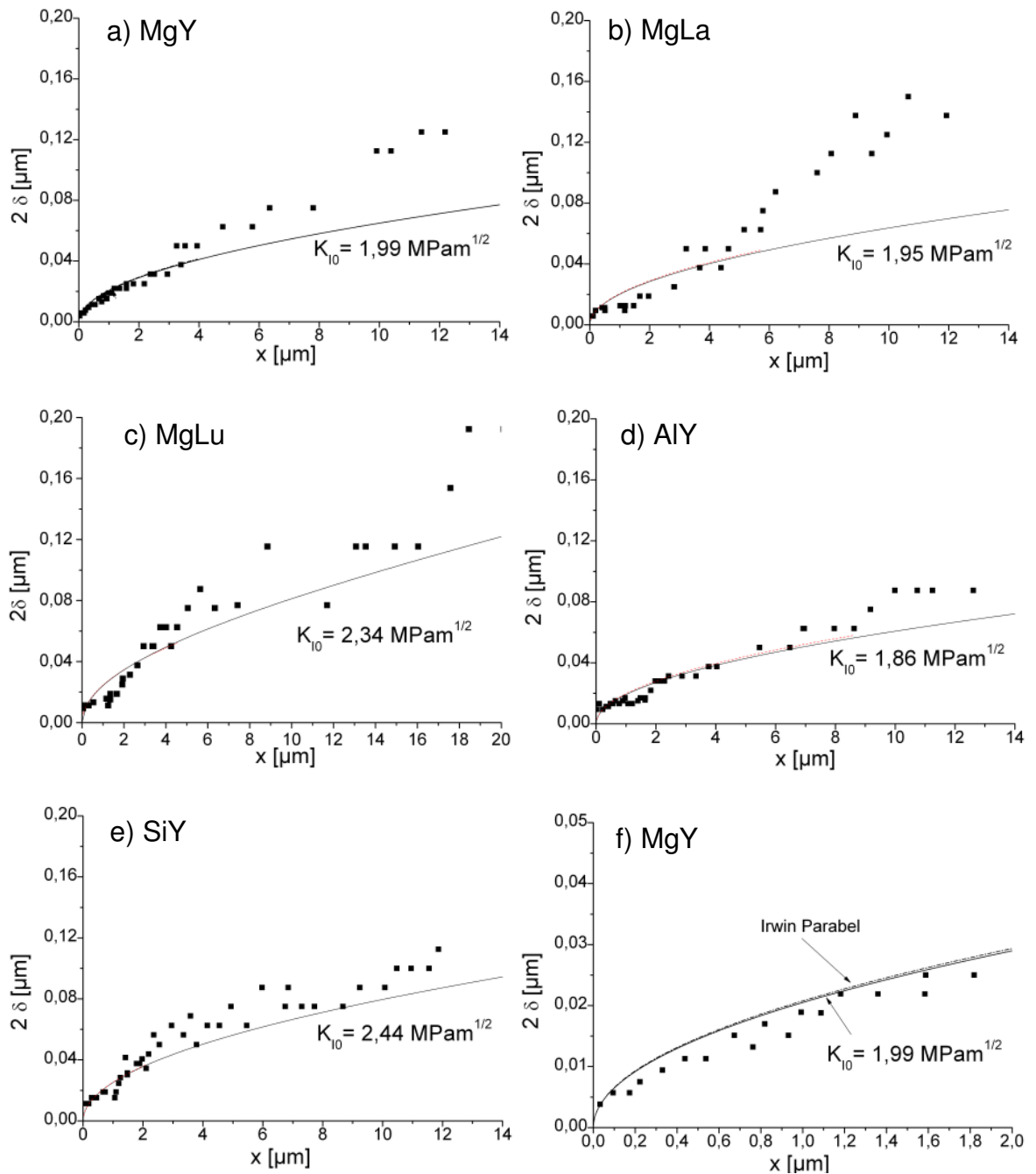


Abbildung 4-8: Rissöffnung,  $2\delta$ , vs. Abstand von der Risspitze,  $x$ , aller 5 Varianten (a-e). f) Vergrößerter Ausschnitt der MgY Zusammensetzung, wobei die Volllinie nach Gleichung 4-2 und die gestrichelte nach Gleichung 4-6 berechnet wurde.

In Abbildung 4-8 sind die Ergebnisse der einzelnen Daten und die zugehörigen Fit-Kurven nach Gleichung 4-2 dargestellt. Die AlY Zusammensetzung hat eine Risspitzenzähigkeit von  $1,86 \text{ MPam}^{1/2}$ . Eine etwas höhere intrinsische Risszähigkeit von  $1,95 \text{ MPam}^{1/2}$  weist die Variante MgLa auf. Ebenfalls eine Risspitzenzähigkeit unter  $2,0 \text{ MPam}^{1/2}$  hat die Variante MgY mit  $1,99 \text{ MPam}^{1/2}$ .

Die Varianten MgLu mit  $K_{I0} = 2,34 \text{ MPam}^{1/2}$  und SiY mit  $K_{I0} = 2,44 \text{ MPam}^{1/2}$  haben beide eine Rissspitzenzähigkeit über  $2,0 \text{ MPam}^{1/2}$ .

Die Irwin-Parabel zur Darstellung der Beziehung des Spannungsintensitätsfaktors an der Rissspitze zur Rissöffnungsverschiebung eines jeden Risses, erhält man aus Gleichung 4-2 durch Nullsetzen der Koeffizienten  $A_1$  und  $A_2$ . In Gleichung 4-6 ist die Irwin Gleichung dargestellt.

$$K_{I0} = \frac{\delta}{\sqrt{x}} \frac{E}{\sqrt{\frac{8}{\pi}}} \quad 4-6$$

Diese Methode liefert durch einen Fit der ersten Datenpunkte ( $x < 6 \mu\text{m}$ ) mit Gleichung 4-6 im Vergleich zur Näherungslösung (Gleichung 4-2) ein hinreichend gutes Ergebnis für die Rissspitzenzähigkeit. In Abbildung 4-8f ist ein vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 4-8a gezeigt, in welchem die gute Übereinstimmung der beiden Formeln zu erkennen ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Rissspitzenzähigkeit an Hand des Rissöffnungsprofils, ist das Auftragen der gemessenen Rissöffnung,  $2\delta$ , gegen eine berechnete Rissöffnung,  $2\delta_{\text{ber}}$ . Die Berechnung der Rissöffnung erfolgt nach Gleichung 4-2 mit einem Spannungsintensitätsfaktor von  $K=1 \text{ MPam}^{1/2}$ . Exemplarisch ist dies an Variante MgLa in Abbildung 4-9 gezeigt. Es sind bei dieser Auftragung der Daten zwei unterschiedliche Steigungen zu sehen. Einen linearen Fit durch den Anfangsbereich,  $0 < 2\delta < 0,09$  liefert die Steigung 1,95. Aus der Steigung kann direkt auf den Spannungsintensitätsfaktor, in diesem Fall  $K=1,95 \text{ MPam}^{1/2}$ , an der Rissspitze geschlossen werden.

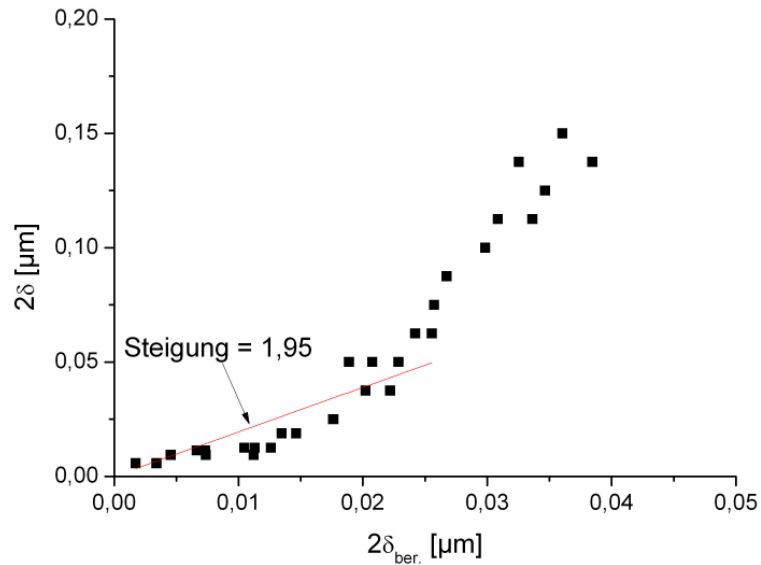


Abbildung 4-9: Gemessene Rissöffnung vs. berechnete Rissöffnung mit  $K=1 \text{ MPam}^{1/2}$

In einem weiteren Schritt wurde ebenfalls mit Hilfe von COD- Messungen die intrinsische Bruchzähigkeiten der Siliciumnitridkörner bestimmt. Dazu wurden von Paul F. Becher vom Oak Ridge National Laboratory (USA) anhand würfelförmiger Prüfkörper Risse in übersättigten oxinitridischen Gläsern erzeugt und anschließend Aufnahmen der Risse, welche in den Siliciumnitridkörnern endeten, mit einem REM aufgenommen. Das Vermessen und auswerten erfolgte nach der oben beschriebenen Methode. In Abbildung 4-10a) ist ein Riss gezeigt, welcher in einem Winkel von  $55^\circ$  zur Längsachse (c- Achse) in das Korn eingetreten ist.

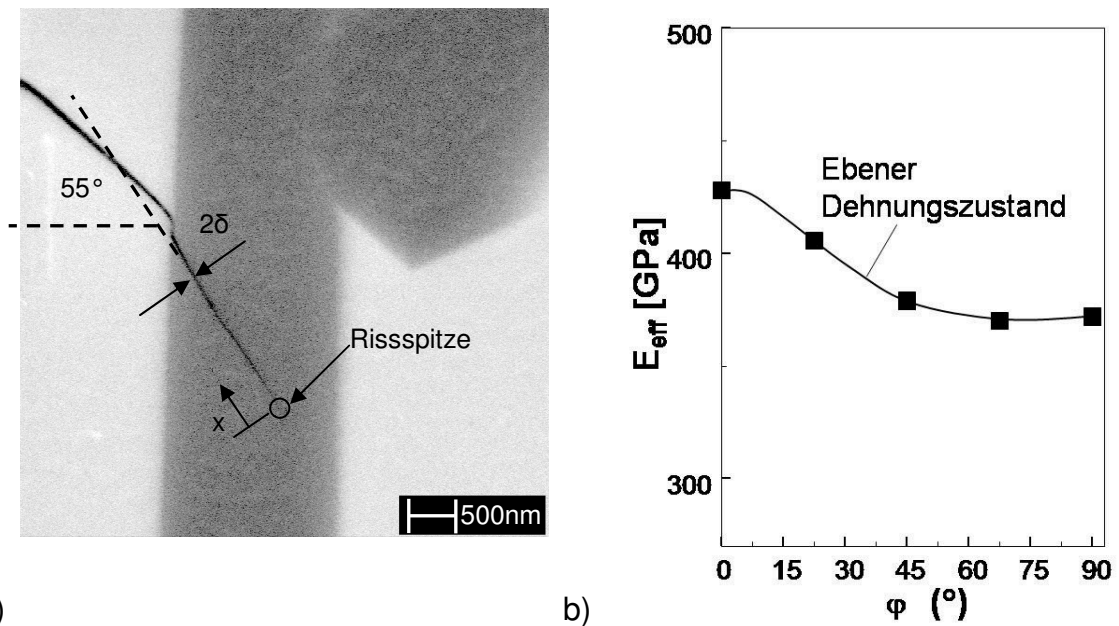


Abbildung 4-10: a) Riss in einem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Korn zur Bestimmung der Bruchzähigkeit b) Effektiver E-Modul der anisotropen Siliciumnitridkörner in Abhängigkeit des Winkels zur c-Achse des Kornes

Da die Gleichung 4-6 nur zur Beschreibung des Rissöffnungsprofils im Nahfeld der Risspitze und für isotrope Materialien gilt, musste wegen der Anisotropie der Elastizitätskonstanten der  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner [Hay-98], [Oga-04] ein effektiver E-Modul,  $E_{\text{eff}}$ , bestimmt werden. Dazu wurde in Kooperation mit dem Institut für Technische Mechanik des Karlsruher Institut für Technologie in einer FEM Simulation ein Riss in einem Siliciumnitridkorn eingebracht und anschließend der Steifigkeitstensor des Siliciumnitridkorns winkelabhängig geändert. Bei jedem einzelnen Winkelschritt wurde das Korn mit dem Riss belastet und das Rissuferverschiebungsprofil berechnet. Zur Normierung des E-Moduls waren begleitende Simulationen an isotropem Material, in diesem Fall an einem oxinitridischen Glas, nötig. Mit Hilfe von Gleichung 4-7 und den berechneten Rissuferverschiebungen  $\delta_{\text{Glas}}$ ,  $\delta_{\text{SN}}$  und dem isotropen E-Modul des Glases konnte der effektive E-Modul des Siliciumnitridkorns,  $E'_{\text{eff,SN}}$  bestimmt werden.

$$E'_{\text{eff,SN}} = \frac{\delta_{\text{Glas}}}{\delta_{\text{SN}}} E'_{\text{Glas}} \quad 4-7$$

Gleichung 4-7 leitet sich aus der Irwin-Gleichung 4-6 ab, indem in der Simulation gleiche Probengeometrien und Randbedingungen (z.B. die angelegte Spannung), für das Glas und das Siliciumnitridkorn verwendet wurden. Dadurch

sind die Spannungsintensitätsfaktoren an der Risspitze in beiden Fällen identisch. Der E- Modul des Glases betrug für den ebenen Dehnungszustand 155 GPa [Sat-02].

Der winkelabhängige effektive E- Modul,  $E_{\text{eff}}$ , für das Siliciumnitridkorn ist in Abbildung 4-10b) über dem Winkel  $\varphi$  dargestellt. Die fünf Stützpunkte sind anhand der Simulationen bestimmt worden.

Aus diesen Berechnungen ergab sich eine maximale Bruchzähigkeit senkrecht zur c- Achse des Kornes von ungefähr  $11,5 \text{ MPam}^{1/2}$  und eine minimale Bruchzähigkeit parallel zur c- Achse von ca.  $4,0 \text{ MPam}^{1/2}$ . Trifft ein Riss in einem Winkel zwischen den beiden Extremen auf ein Korn, dann ruft die Anisotropie des Kornes einen Mode-II Spannungsintensitätsfaktor hervor, welcher jedoch mit einem Anteil von ca. 4% des Mode-I Spannungsintensitätsfaktors vernachlässigt werden kann.

#### 4.3.5 R- Kurven (1- dimensionale Risse)

Die R- Kurvenmessung an 1- dimensionalen Rissen erfolgte an gekerbten Biegestäbchen. Der steife Rahmen und das halbautomatische, schnelle Entlasten der Probe erlaubten stabiles Risswachstum in den Varianten MgY, MgLa, MgLu und AlY. Bei der Variante SiY war stabiles Risswachstum nicht möglich. In Abbildung 4-11 sind die vier R- Kurven nach der Korrektur der Kraft- und Verschiebungswerte gezeigt. Der Spannungsintensitätsfaktor,  $K_{\text{R}}$ , wurde mittels optisch gemessener Risslänge nach Gleichung 2-5 berechnet.

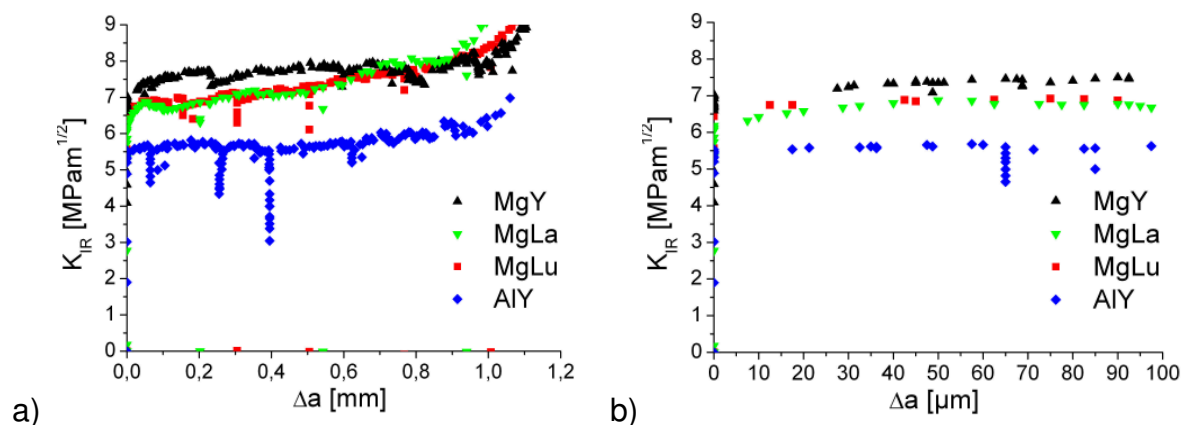


Abbildung 4-11: a) R- Kurven über eine Rissverlängerung von 1,2 mm und b) die ersten 100  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung

Die Datenpunkte, die bei ca. 100, 250 und 500  $\mu\text{m}$  parallel zur Ordinate verlaufen (deutlich bei der AIY Variante), wurden aus Kraftwerten, die während den Vollentlastungen zur Kraftkorrektur aufgenommen wurden, berechnet. Bei den Vollentlastungen konnte keine Rissverlängerung festgestellt werden.

In Abbildung 4-11b sind die ersten 100  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung der einzelnen R-Kurven dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die ersten gemessenen Risslängen im Bereich von 7,5 bis 20  $\mu\text{m}$  liegen. Der, aus dieser Risslänge berechnete,  $K_{\text{R}}$ - Wert liegt bei allen Zusammensetzungen nahezu am Plateauwert. Ein Anstieg der R- Kurve ausgehend von der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{10}$ , konnte nicht ermittelt werden. Die erhaltenen Plateauwerte liegen für die AIY- Variante mit ungefähr  $5,5 \text{ MPam}^{1/2}$  am niedrigsten und mit knapp  $8 \text{ MPam}^{1/2}$  für die MgY am höchsten. Die beiden yttriumdotierten Varianten zeigen ein relativ konstantes Plateauniveau. Bis zu einer Rissverlängerung von ca.  $500 \mu\text{m}$  zeigt die MgLu- Variante ebenfalls einen nahezu konstanten Verlauf des Plateauwerts bei ungefähr  $7 \text{ MPam}^{1/2}$  und steigt dann wieder leicht an. Die  $K_{\text{R}}$ - Werte der MgLa- Variante steigen konstant von ca.  $6,5$  bis  $8 \text{ MPam}^{1/2}$  an. Alle 4 Varianten zeigen einen steilen Anstieg der  $K_{\text{R}}$ - Werte bei Rissverlängerungen um 1 mm auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei großen  $a/H$  (Risslänge/Probenhöhe)- Verhältnissen die Geometriefunktion,  $Y$ , stark ansteigt. Hauptgrund dafür ist, dass das Spannungsfeld vor der Rissspitze von der Rückwand der Probe beeinflusst wird.

Um nun den Anstieg der R- Kurve sichtbar zu machen, wurden die Kraft-Durchbiegungswerte des Versuchs herangezogen. Bedingt durch den Versuchsaufbau und die Probengeometrien mussten diese Werte, zusätzlich zur Kraft- und Durchbiegungskorrektur, noch weitere, im Folgenden beschriebene, Korrekturschritte durchlaufen.

### **Kerbe- Riss- Konfiguration**

Die konventionelle Methode zur Berechnung der R- Kurve basiert auf den Kraft- und Rissverlängerungsmessungen unter Verwendung der „Langrisslösung“. Die Kerbe wird dabei als Riss angesehen (Abbildung 4-12a). Der Stern \* indiziert die konventionellen Methoden zur Berechnung der einzelnen Größen.



$$K^* = \sigma \sqrt{\pi(a)} F(W) \quad 4-8$$

Der Spannungsintensitätsfaktor in Formel 4-8 setzt sich aus der Spannung,  $\sigma$ , der zusammengesetzten Risslänge,  $a=a_0+l$ , und der Geometriefunktion,  $F$ , zusammen.

Der neue Ansatz zur Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors geht von einer Kerbe und einem Riss aus, welcher im Kerbgrund entspringt (Abbildung 4-12b). Die Größe,  $l$ , wurde eingeführt, um die Risslänge ausgehend von der Kerbe zu beschreiben.

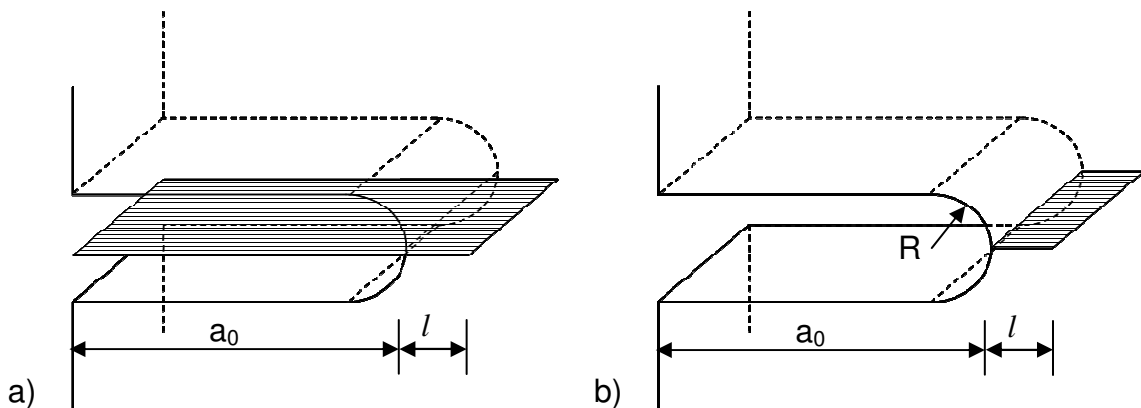


Abbildung 4-12: a) Lang-Riss Lösung und b) Kerbe mit Riss

Die sich unter der Annahme der Langrisslösung ergebene Nachgiebigkeitsänderung,  $\Delta C^*$ , ist wie folgt definiert:

$$\Delta C^* = \frac{9}{2} \frac{L^2 \pi}{BW^4 E'} \int_{a_0}^{a_0+l} F^2 a' d(a') \quad 4-9$$

In Gleichung 4-9 ist  $L=S_1-S_2=10\text{mm}$  der Auflagerabstand,  $B$  und  $W$  sind die Probenbreite bzw. Probenhöhe und  $a'$  die Integrationsvariable.

### Einfluss des Kerbeffekts

Der Einfluss des Kerbradius auf den Spannungsintensitätsfaktor wurde in der Literatur [Fet-95c], [Fet-06] bereits hinreichend behandelt, jedoch selten bei der Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors bei Rissen im Nahfeld des Kerbgrundes berücksichtigt.

Der Spannungsintensitätsfaktor,  $K^*$ , aus Gleichung 4-8 ist näherungsweise richtig, solange die Risslänge,  $\Delta a$ , deutlich größer als der Kerbradius,  $R$ , ist. Bei Risslängen,  $l$ , in der Größenordnung des Kerbradius,  $R$ , weicht der tatsächliche

Spannungsintensitätsfaktor,  $K$ , deutlich von dem bisherigen  $K^*$  ab. Der korrekte Spannungsintensitätsfaktor,  $K$ , kann unter Berücksichtigung folgender geometrischer Abhängigkeiten berechnet werden: der Riss muss von einer dünnen Kerbe ausgehen und des Weiteren muss der Kerbradius,  $R$ , vernachlässigbar klein zur Kerbtiefe,  $a_0$ , und anderen Probenmaßen sein. Dies wurde bei diesen Experimenten erfüllt. Die graphische Darstellung der Formel 4-10 ist in Abbildung 4-13 wieder gegeben.

$$\begin{aligned} K/K^* &\cong \tanh[A\sqrt{l/R}] \\ A &= 2,243 \end{aligned} \quad 4-10$$

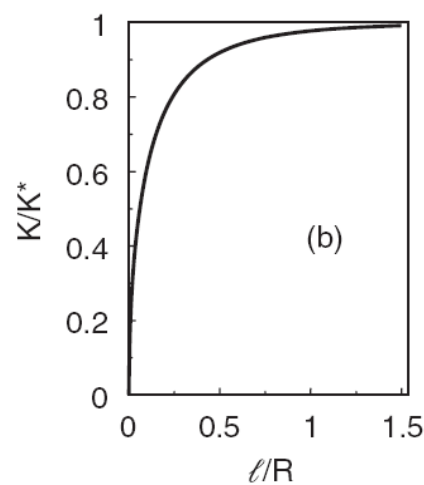


Abbildung 4-13: Beziehung zwischen dem wahren Spannungsintensitätsfaktor,  $K$ , und dem konventionell berechneten Spannungsintensitätsfaktor,  $K^*$ , für einen Riss vor einer Kerbe

Es ist klar zu erkennen, dass für  $l > 1,5R$  die Kerbeffekte von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Nachgiebigkeitsänderung,  $\Delta C$ , die von einem Riss vor einer dünnen Kerbe hervorgerufen wird, kann mittels Gleichung 4-11 berechnet werden.

$$\Delta C = \frac{9}{2} \frac{L^2 \pi}{BW^4 E'} \int_{a_0}^{a_0+l} F^2(a_0 + l') \tanh^2 \left[ A\sqrt{l'/R} \right] d(l') \quad 4-11$$

Eine analytische Näherung der Gleichung 4-11, kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta C \cong \left( 1 + \frac{2}{A^2} \frac{R}{l} \ln(\cosh[A\sqrt{l/R}]) - \frac{2}{A} \sqrt{R/l} \tanh[A\sqrt{l/R}] \right) \Delta C^* \quad 4-12$$

In Formel 4-12 ist  $\Delta C^*$  die konventionell berechnete Nachgiebigkeit nach Gleichung 4-9 und  $\Delta C$  entspricht der gemessenen Nachgiebigkeitsänderung.

Durch das Einsetzen der gemessenen Nachgiebigkeit,  $\Delta C$ , kann die Gleichung 4-11, unter der Beachtung des oberen Integrationslimits, nach  $l$  aufgelöst werden. Für diese Berechnung wurde das Modul „Find Root“ von Mathematica verwendet.

Zur Beschreibung der Rissverlängerung eines Risses, der aus einer Kerbe startet, wird davon ausgegangen, dass ein kleiner Riss der Länge,  $l_0$ , durch das Bearbeiten bereits entstanden ist. Dieser Startriss verlängert sich bei Belastung um einen Betrag von  $\Delta l$ . Es gilt:

$$l = l_0 + \Delta l \quad 4-13$$

Der Vorgang zur Berechnung der korrigierten Spannungsintensitätswerte,  $K_R$ , mit Hilfe der aus den Nachgiebigkeitsmessungen erhaltenen Risslängen,  $l_i$ , wird schematisch an der Variante MgLa gezeigt. Es werden dabei sowohl die Korrektur der „Lang- Riss- Lösung“, als auch die Korrektur des Einflusses des Kerbradius mit berücksichtigt. In Abbildung 4-14 ist die Kraft-Durchbiegungskurve (a) und die Kraft- Nachgiebigkeitsänderungskurve (b) für den Bereich um 96 N dargestellt. In diesem Bereich kam es bei der MgLa Variante mit einer Kerblänge von 2,63 mm durch Rissverlängerung zur ersten messbaren Nachgiebigkeitsänderung.

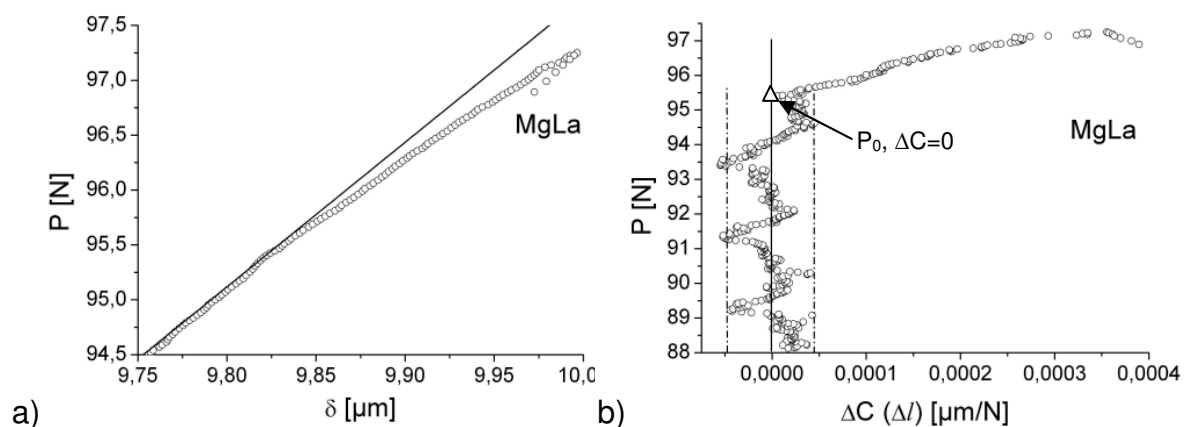


Abbildung 4-14: a) Kraft- Durchbiegungswerte mit einer Fit- Geraden für die  $\Delta C$ -Berechnung, b) zeigt die Messdaten über der Nachgiebigkeitsänderung

Die Startrisslänge,  $l_0$ , kann mit der Gleichung 4-14 näherungsweise durch das Vergleichen von  $K_{I0}$  (Kapitel 3.3.2) und der Kraft bei der ersten Rissverlängerung  $P_0 \rightarrow \sigma_0$  bestimmt werden.

$$l_0 \cong \frac{R}{A^2} \left( \tanh^{-1} \left[ \frac{K_{I0}}{\sigma_0 F(a_0/B) \sqrt{\pi a_0}} \right] \right)^2 \quad 4-14$$

Für die MgLa Zusammensetzung mit einer Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , von  $1,95 \text{ MPam}^{1/2}$ , ist die effektive Startrisslänge  $l_0 = 0,19 \mu\text{m}$ .

Zur Berechnung der Nachgiebigkeitsänderung bei Rissverlängerung wurde im linearen Bereich zwischen 89 bis 95N eine Fit- Gerade erzeugt. Diese Fit Gerade ist in Abbildung 4-14a abgebildet. Für jeden Datenpunkt ( $\delta_i$ ,  $P_i$ ) wurde die Durchbiegungsänderung zur Fit- Gerade bestimmt  $\Delta\delta_i = \delta_i - \delta_{\text{fit}}$ . Die Nachgiebigkeitsänderung ergibt sich durch:

$$\Delta C_i(\Delta l) = \frac{\Delta\delta_i}{P_i} \quad 4-15$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 4-14b) zu sehen, wobei die gestrichelten Linien den Streubereich der Daten wiedergeben.

Anhand der einzelnen Nachgiebigkeitsänderungen,  $\Delta C_i$ , kann dann Gleichung 4-11 nach den jeweiligen Risslängen,  $l_i$ , aufgelöst werden. Diese Risslängen  $l_i$  werden darauffolgend in Gleichung 4-8 zur Bestimmung von  $K^*_i$  verwendet. Der erhaltene Spannungsintensitätsfaktor,  $K^*_i$ , und die Risslänge,  $l_i$ , dienen anschließend in Gleichung 4-10 der Berechnung des „korrekten“ Spannungsintensitätsfaktors,  $K_i$ .

Alle R- Kurven wurden mit diesen Korrekturschritten überarbeitet. Die korrigierten R- Kurven sind in Abbildung 4-15 dargestellt, wobei der Anfangsbereich ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) der R- Kurven aus den „korrigierten“ Kraft-Durchbiegungswerten bestimmt wurde. Der weitere Verlauf der R- Kurve besteht aus den Daten, die mit der konventionellen Methode, dem Lichtmikroskop, ermittelt wurden.

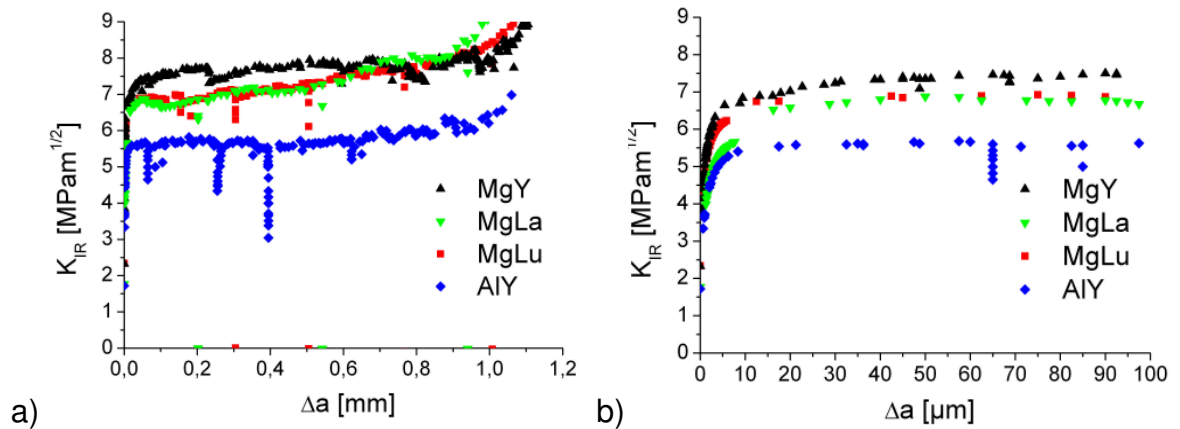


Abbildung 4-15: R- Kurven mit korrigiertem Anfangsbereich, b) Ausschnitt aus a)

Die AlY- Variante zeigt den flachsten Anstieg der  $K_{R-}$  Werte zum Plateau bei  $5,5 \text{ MPam}^{1/2}$ . Die MgLa- Variante weist einen etwas steileren Anstieg, als die der AlY auf. Bei dieser Variante ist der Übergang von der „berechneten“ zur gemessenen R- Kurve bei ca.  $15 \mu\text{m}$  Rissverlängerung am deutlichsten sichtbar. Es ergibt sich ein „Sprung“ in den  $K_{R-}$  Werten von  $5,6 \text{ MPam}^{1/2}$  auf  $6,4 \text{ MPam}^{1/2}$ . Die MgLu und MgY Zusammensetzungen zeigen bis zu einem  $K_{R-}$  Wert von ca.  $5,5 \text{ MPam}^{1/2}$  einen vergleichbaren Anstieg, wobei die MgLu Variante ab diesem Wert einen flacheren Anstieg aufweist und bei ca.  $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$  in ihren Plateauwert übergeht. Im Gegensatz zur MgLu Variante steigt die MgY Variante noch bis zu einem Wert von  $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$  mit der primären Steigung weiter an und geht erst dann in das Plateau über.

#### 4.3.6 Brückenspannungsbestimmung

Die Bestimmung der Brückenspannungen erfolgt direkt aus den Daten der R- Kurven nach einer Methode von Fett et al. [Fet-95a]. Eine R- Kurve kann dabei wie folgt beschrieben werden:

$$K_R = K_{I0} - K_{sh}, \quad K_{sh} = K_{Br} < 0 \quad 4-16$$

Der „shielding“ Spannungsintensitätsfaktor,  $K_{sh}$ , in Gleichung 4-16 wird künftig als Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{Br}$ , bezeichnet, da in Siliciumnitrid das Abschirmen (shielding) der Riss Spitze über Rissflankeneffekte erfolgt, welche die Rissflanken „überbrücken“.

Die Brückenspannungsberechnung der Variante SiY war durch die fehlende R- Kurve nicht möglich.

Die Berechnung der Brückenspannung erfolgt über einen iterativen Lösungsweg. Um diesen Lösungsweg zu veranschaulichen werden die beiden durchzuführenden Berechnungsschleifen separat behandelt.

### Äußere Schleife

Da das Brückenspannungsgesetz,  $\sigma_{Br} = f(\delta)$ , nicht bekannt ist, konnte kein Brückengesetz, wie in Kapitel 2.2 gezeigt, verwendet werden. Daher wird eine Reihenentwicklung in Abhängigkeit von  $\delta$  und unbekanntem Koeffizienten,  $A_n$ , zur Beschreibung des Brückenspannungsgesetzes herangezogen. Die verwendete Reihenentwicklung ist in Formel 4-17 dargestellt. Die totale Rissöffnungsverschiebung,  $\delta$ , setzt sich hierbei aus der angelegten Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{appl}$ , und der Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{Br}$ , hervorgerufen durch die am Riss wirkenden Brückenspannungen, zusammen.

$$\sigma_{Br} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \delta^n \cong \sum_{n=0}^N A_n \delta^n = A_0 + A_1(\delta_{appl} + \delta_{Br}) + A_2(\delta_{appl} + \delta_{Br})^2 + \dots \quad 4-17$$

Das obere Reihenlimit wird auf eine endliche Anzahl von Koeffizienten ( $N \sim 4$ ) beschränkt, um dadurch den Rechenaufwand zu beschränken.

Um die unbekanntem Koeffizienten,  $A_n$ , bestimmen zu können, sind mindestens  $N+1$  Gleichungssysteme notwendig. Aus diesem Grund gibt man das Brückenspannungsgesetz (Formel 4-17) an mindestens  $N+1$  „inneren Schleifen“ weiter. Die „inneren Schleifen“ unterscheiden sich dabei nur durch unterschiedlich vorgegebene Risslängen,  $a_i$ . Die Risslängen werden dabei so gewählt, dass die aus den folgenden Berechnungen erhaltenen  $K_{R-}$  Werte mit den gemessenen  $K_{R-}$  Werten der R- Kurve verglichen werden können. Dabei liegt der Bereich des größten Interesses im Anstieg der R- Kurve.

Aus jeder der „inneren Schleifen“ werden die  $\sigma_{Br}$  ( $x, \delta$ )-,  $\delta_{Br}$ - und  $K_{Br}$ - Werte an die „äußere Schleife“ ausgegeben. Die jeweiligen  $K_{Br}$ - Werte können anschließend zu den zugehörigen  $K_{R-}$  Werten mit Hilfe von Gleichung 4-16 verrechnet werden.

In der ersten Iteration werden in der „äußeren Schleife“ die Koeffizienten,  $A_n$ , frei gewählt und mit den Risslängen,  $a_i$ , an die „inneren Schleifen“ übergeben. Nach der ersten Iteration und Rückgabe der Werte aus den „inneren Schleifen“ an die „äußere“ werden die erhaltenen  $K_{R-}$  Werte mit den gemessenen verglichen.

Anschließend werden die Koeffizienten,  $A_n$ , variiert und wieder zurück in die „inneren Schleifen“ übergeben. Die Risslängen unterliegen keiner Variation. Ziel ist dabei einen Koeffizientensatz,  $A_n$ , zu erhalten, mit welchem die berechnete R-Kurve (aus den  $N+1$   $K_R$ - Werten) mit der experimentell erhaltenen R- Kurve übereinstimmt. Die tolerierte Abweichung zwischen gemessener und gerechneter R- Kurve sollte unter 1% liegen.

### Innere Schleife

Jede „innere Schleife“ erhält von der „äußeren“ eine Risslänge,  $a_i$ , und den Koeffizientensatz,  $A_n$ . Die geometrischen Zusammenhänge sind in Abbildung 4-16 dargestellt, wobei die Kerbtiefe mit  $a_0$ , die Risslänge mit  $a$  und die Laufkoordinaten mit  $x$  und  $a'$  bezeichnet sind.

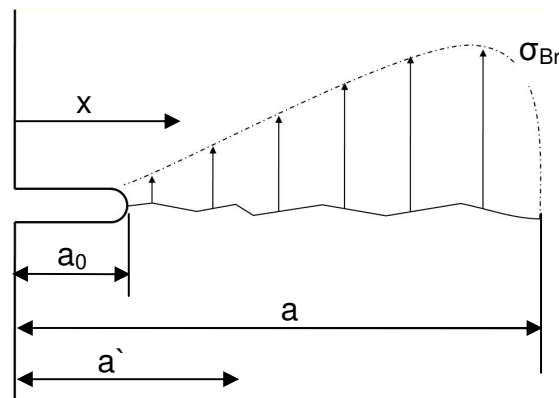


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung der geometrischen Abhängigkeiten

Die „anliegende“ Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{appl}$ , wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\delta_{appl} = \frac{1}{E'} \int_x^a h(x, a') K_{appl} da' = \frac{1}{E'} \sigma_0 \int_x^a h(x, a') da' \int_0^a \left(1 - \frac{2x}{W}\right) dx' \quad 4-18$$

Durch den Biegeversuch ist die Spannungsverteilung zur Berechnung des anliegenden Spannungsintensitätsfaktors,  $K_{appl}$ , wie folgt definiert:

$$\sigma_{appl} = \sigma_0 \left(1 - \frac{2x}{W}\right); K_{appl} = K_{tip} = K_{I0} - K_{Br} \quad K_{Br} < 0 \quad 4-19$$

$W$  entspricht dabei der Probenhöhe. Die Gewichtsfunktion [Fet-97] in Gleichung 4-18 hat die Form

$$h = \sqrt{\frac{2}{\pi a}} \frac{1}{\sqrt{1-\rho}} \left[ 1 + \sum_{v,\mu} \frac{A_{v\mu} \alpha^\mu}{(1-\alpha)^{3/2}} (1-\rho)^{v+1} \right], \quad \rho = \frac{x}{a}, \quad 0 \leq \alpha = \frac{a}{W} \leq 0,85 \quad 4-20$$

und kann mit den Koeffizienten,  $A_{v\mu}$ , der nachfolgenden Tabelle berechnet werden.

v	$\mu=0$	1	2	3	4
0	0,4980	2,4463	0,0700	1,3187	-3,067
1	0,5416	-5,0806	24,3447	-32,7208	18,1214
2	-0,19277	2,55863	-12,6415	19,7630	-10,986

Tabelle 4-3: Koeffizienten  $A_{v\mu}$  für Gewichtsfunktion  $h$

Des Weiteren wird für die „innere Schleife“ die Berechnung der Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{Br}$ , benötigt, die an Hand der Formel 4-21 unter Verwendung der Gewichtsfunktion in Gleichung 4-20 bestimmt werden kann.

$$\delta_{Br} = \frac{1}{E'} \int_x^a h(x, a') da' \int_0^{\dot{a}} h(x', a') \sigma_{Br}(x') dx' = \delta - \delta_{appl} \quad 4-21$$

Im ersten Iterationsschritt wird  $\delta_{Br} = 0$  gesetzt und man erhält dadurch aus Gleichung 4-19  $K_{appl} = K_{I0}$ . Dieser anliegende Spannungsintensitätsfaktor,  $K_{appl}$ , dient zur Berechnung der anliegenden Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{appl}$ , aus Gleichung 4-18. Da  $\delta_{Br} = 0$  ist, kann aus Gleichung 4-17 die Brückenspannungsverteilung bestimmt werden und anschließend auch der Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{Br}$ . Der erste Iterationsschritt der „inneren Schleifen“ ist abgeschlossen.

Im nächsten Iterationsschritt, wird nun ein „neues“  $K_{appl}$  aus Gleichung 4-19 und dem aus der ersten Iteration berechneten  $K_{Br}$  bestimmt. Nachfolgend kann dann ein weiteres  $\delta_{appl}$  nach Gleichung 4-18 berechnet werden. Die Brückenspannungsverteilung aus dem vorherigen Iterationsschritt dient des Weiteren zur Bestimmung der Rissöffnungsverschiebung,  $\delta_{Br}$ , unter Verwendung von Gleichung 4-21. Durch die „neuen“ Rissöffnungsverschiebungen,  $\delta_{Br}$ , und  $\delta_{appl}$  kann eine weitere Brückenspannungsverteilung aus Gleichung 4-17 abgeleitet werden. Diese Iterationen werden solange wiederholt, bis sich  $\sigma_{Br}$ ,  $\delta_{Br}$



bzw.  $K_{Br}$  nicht mehr ändern. Die „innere Schleife“ konvergiert jedoch nur bei realistisch gewählten Anfangskoeffizienten,  $A_n$ .

Nachdem die Werte der „inneren Schleifen“ konvergierten, werden sie an die „äußere Schleife“ übergeben. In der „äußeren Schleife“ wird dann aus den jeweiligen Risslängen und  $K_{Br}$ - Werten die R- Kurve nachgebildet. Diese berechnete R- Kurve wird nun mit der gemessenen verglichen. Die Differenz zwischen berechneter und experimentell bestimmter R- Kurve wird verkleinert, indem die Koeffizienten,  $A_n$ , angepasst und in die „inneren Schleifen“ zurück übergeben werden. Die Berechnung der „inneren“ und „äußeren“ Schleifen werden solange durch geführt, bis die berechnete der gemessenen R –Kurve entspricht. Um die Konvergenz zwischen berechneter und gemessener R- Kurve zu erleichtern, empfiehlt es sich die gemessene R- Kurve mit der Gleichung 4-22 zu fitten (Abbildung 4-17a).

$$K_R = K_{I0} + C_0 [1 - \exp(-C_1 \Delta a)] + C_2 [1 - \exp(-C_3 \Delta a)] + C_4 [1 - \exp(-C_5 \Delta a)] \quad 4-22$$

Zur Berechnung der jeweiligen Fit- Kurven, werden die Rissspitzenähigkeiten,  $K_{I0}$ , aus Kapitel 3.3.2 verwendet.

Die erhaltene Brückenspannungsverteilung kann nun mit Hilfe eines Brückenspannungsgesetzes gefittet werden. Durch den Fit- Vorrang erhält man die typischen Parameter  $\sigma_0$  und  $\delta_0$  des Brückenspannungsgesetzes. Für den Bereich  $\delta \leq 0,3 \mu\text{m}$  können die Kurven mit Gleichung 4-23 angenähert werden.

$$\sigma_{Br} \approx \sum \sigma_n \frac{\delta}{\delta_n} \exp\left[-\frac{\delta}{\delta_n}\right] \quad 4-23$$

In Abbildung 4-17a ist die gemessene R- Kurve und die zugehörige FIT- Kurve der Variante MgLa nach Gleichung 4-22 gezeigt. Des Weiteren sind für alle vier Keramiken die gefitteten Brückenspannungen über der Rissöffnungsverschiebung,  $\delta$  dargestellt (Abbildung 4-17b).

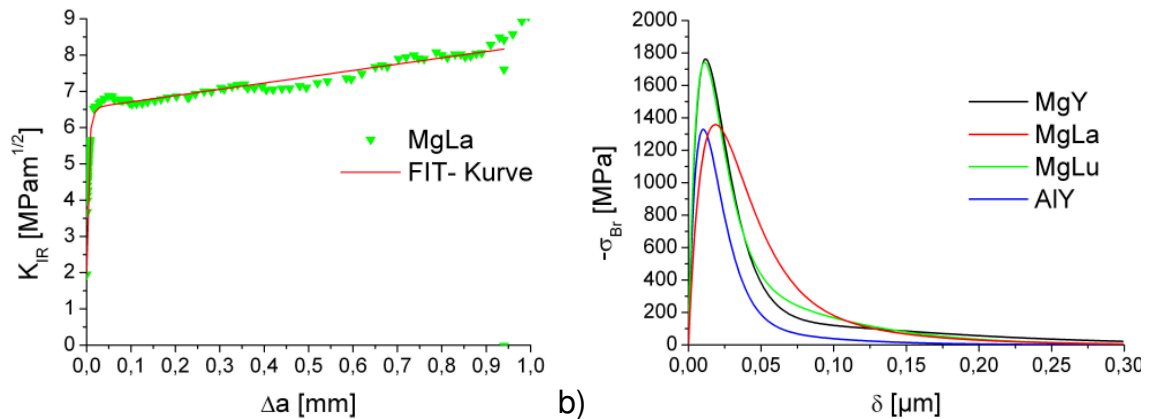


Abbildung 4-17: a) Gemessene und nach Gleichung 4-22 gefittete R- Kurve, b) Brückenspannungsverteilung über der Rissöffnungsverschiebung (FIT- Funktion)

Die FIT- Parameter ( $\sigma_n$ ,  $\delta_n$ ) für die Brückenspannungen sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Material	$-\sigma_0$ [MPa]	$\delta_0$ [ $\mu$ m]	$-\sigma_1$ [MPa]	$\delta_1$ [ $\mu$ m]
MgY	4670	0,0116	325	0,072
MgLa	3375	0,0176	450	0,0476
MgLu	4370	0,0105	700	0,044
AlY	3500	0,0100	200	0,037

Tabelle 4-4: Koeffizienten für die Berechnung des Brückenspannungsgesetzes nach Gleichung 4-23

Die Varianten MgLu und MgY zeigen fast identische Peakspannungen mit ca. 1750 MPa bei einer Rissöffnungsverschiebung von ca. 12 nm. Im Bereich der Rissöffnungsverschiebungen von 50 bis ca. 120 nm zeigt die MgLu Zusammensetzung etwas größere Brückenspannungen als die MgY Variante. Dies kann über den leichten Anstieg der R- Kurve bei größeren Rissverlängerungen der MgLu Variante erklärt werden. Mit einer Peakhöhe von ca. 1300 MPa sind die Varianten MgLa und AlY nahezu übereinstimmend. Jedoch unterscheiden sich die Peaklage und die Peakbreite deutlich. Die MgLa Zusammensetzung zeigt ihren Peak bei Rissöffnungen um 19 nm, die AlY bei ca. 10 nm. Weiterhin weist die MgLa Variante den breitesten Peak aller 4 Varianten auf.

## 4.3.7 R Kurven (2-dimensionale Risse)

Bei der Bestimmung der R-Kurve von 2-dimensionalen Rissen, d.h. Risse die in zwei Dimensionen (z.B. Probenhöhe und -breite) wachsen können, wurde die Risstiefe,  $a$ , in Abhängigkeit der Eindruckkraft,  $P$ , bestimmt. Die Risse wurden mit einem Knoopprüfkörper für vier Eindruckkräfte (20 N, 50 N, 100 N, 200 N) erzeugt und anschließend mittels Zielpräparation freigelegt. Die Risstiefe,  $a$ , wurde mit dem REM vermessen, um eine maximale Auflösung zu erreichen (Abbildung 4-18a). In Abbildung 4-18b sind die geometrischen Abhängigkeiten des halb elliptischen Risses und der Eigenspannungszone schematisch nach Marshall [Mar-83] dargestellt.

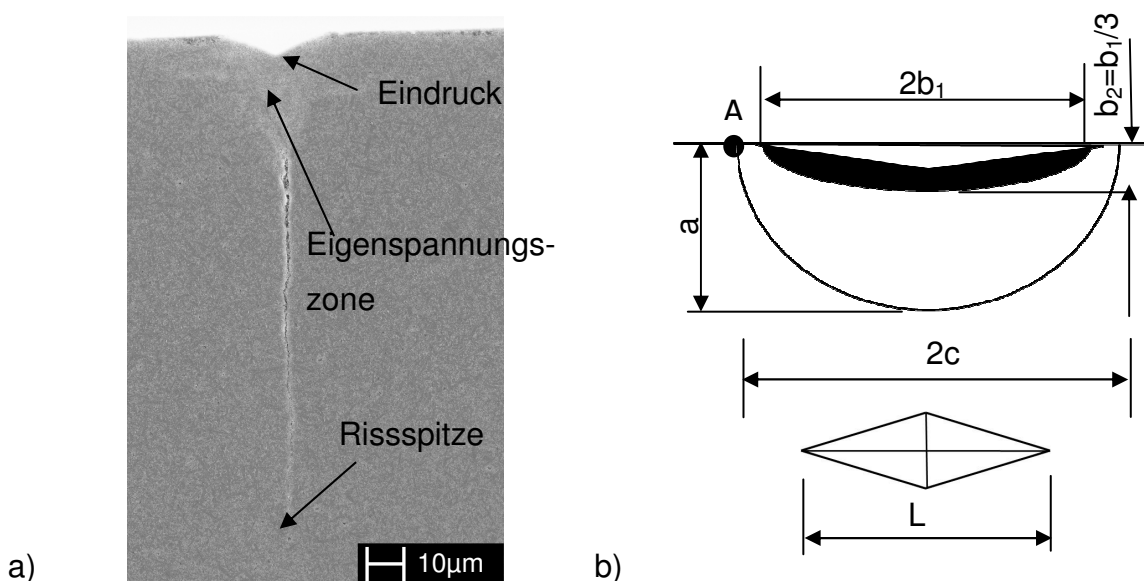


Abbildung 4-18: a) Knoopriss nach der Zielpräparation in der Variante MgY bei einer Eindruckkraft von 200N. b) Schematische Darstellung des halb elliptischen Risses und der Eigenspannungszone nach Marshall [Mar-83]

Die Eigenspannungszone, hervorgerufen durch die plastische Deformation der Keramik unterhalb des Eindringkörpers, hat die Länge  $2b_1$  und die Tiefe nach einem Vorschlag von Keer et al. [Kee-86] mit  $b_2=b_1/3$ . Der Riss an der Oberfläche besitzt die Länge,  $2c$ , und der Eindruck des Knoopprüfkörpers hat die Länge,  $L$ . Unter Berücksichtigung der Eigenspannungen kann der Spannungsintensitätsfaktor für den höchstbelasteten Punkt A mit der nachfolgenden Gleichung berechnet werden:

$$K_A = \chi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{(\pi a)^{3/2}} F_A = \chi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{(\pi c)^{3/2}} \left( \frac{c}{a} \right)^{3/2} F_A \quad 4-24$$

Der Kalibrierungsfaktor,  $\chi$ , kann aus Referenzmessungen der Risslängen an Materialien ohne, bzw. mit flacher R- Kurve bestimmt werden. Die weiteren Größen sind der E- Modul, E, und die Knoop Härte, H, in GPa. Der Geometriefaktor,  $F_A$ , kann wie folgt mit  $\lambda=c/b_1$  angenähert werden.

$$F_A \cong 1,831 \frac{a}{c} - 0,505 + \left( 0,624 + 0,385 \frac{a}{c} \right) \exp \left[ - \left( 1,584 + 0,5388 \frac{a}{c} \right) \sqrt{\lambda - 0,97} \right] \quad 4-25$$

für  $\lambda > 1$

Die Größe der Eigenspannungszone konnte nicht ermittelt werden, weswegen auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen wurde. Lube [Lub-01] konnte, an gasdruckgesintertem Siliciumnitrid mit 3ma% MgO als Sinteradditiv, die Eigenspannungszone mit einer Größe von  $b_1/b_2 \approx 3 \pm 0,5$  bestimmen. Weiterhin war eine Abschätzung des Verhältnisses der Länge der Eigenspannungszone,  $2b_1$ , zur Eindruckslänge, L, mit  $2b_1/L=0,8$  möglich.

### **Abschätzung des Kalibrierungsfaktors $\chi$**

Der unbekannte Kalibrierungsfaktor,  $\chi$ , kann mit Materialien, die keine R- Kurve aufweisen, bestimmt werden. Bei solchen Materialien sollte der Kalibrierungsfaktor unabhängig von der Risslänge sein. Eine Möglichkeit  $\chi$  zu ermitteln, ist die Messung der Risslänge für unterschiedliche Eindruckkräfte in Glas. Das Materialverhalten von Glas ist jedoch nicht charakteristisch für hoch zähe Keramiken. Aus diesem Grund wurde die MgLu- Variante, mit ihrer sehr steil ansteigenden R- Kurve und dem anschließenden fast waagerechten Plateau, zur Kalibrierung herangezogen. Für die kürzesten erzeugten Knooprisse, von ca. 50  $\mu\text{m}$ , ist die 1-dimensionale R- Kurve der MgLu- Zusammensetzung schon lange auf ihrem Plateauwert ( $K_R$ - Wert = 7 MPam<sup>1/2</sup>) und zeigt somit keine Bruchzähigkeitssteigerung bei weiterer Rissverlängerung. Aus dieser Überlegung ergibt sich folgender Wert für  $\chi$ :

$$\chi \cong 0,108 \quad 4-26$$

Die R- Kurvenbestimmung für 2 dimensionale Risse war für die Zusammensetzung SiY nicht möglich. Es entstanden während der Zielpräparation Ausbrüche von einigen 100  $\mu\text{m}$  an der Oberfläche, wodurch die Messung der Risstiefe nicht möglich war.

Für die anderen vier Varianten wurden die Parameter  $2b_1/L = 0,8$  und  $a/c = 0,85$  für eine besser Vergleichbarkeit verwendet. In Abbildung 4-19 zeigt die linke Ordinate die Größe  $P/(\pi a)^{3/2} (E/H)^{1/2} F_A$  ohne den Kalibrierungsfaktor,  $\chi$ , und die rechte Ordinate die zugehörigen  $K_{R,A}$ -Werte, die durch Gleichung 4-24 und dem Kalibrierungsfaktor aus Gleichung 4-26 bestimmt wurden.

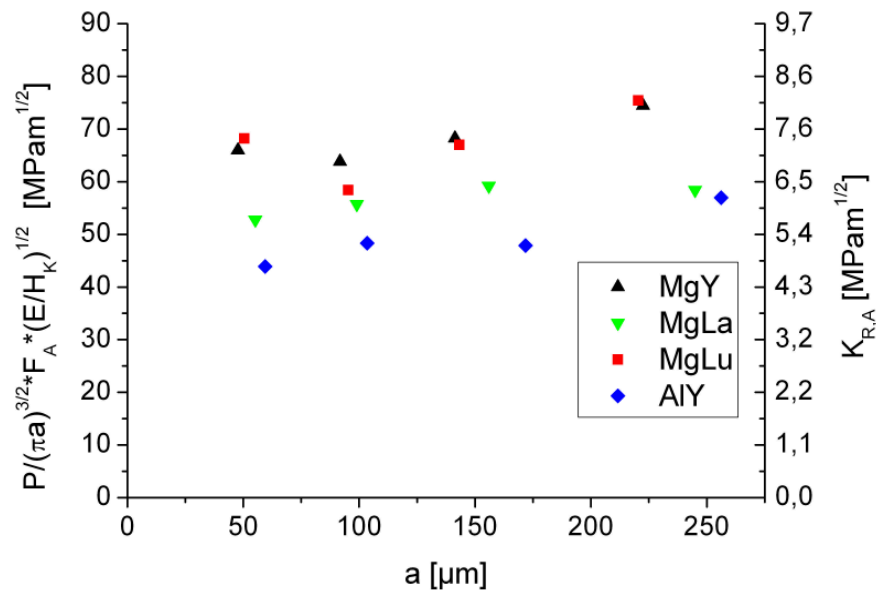


Abbildung 4-19: 2- dimensionale R- Kurven erzeugt von Knoopeindrücken für alle vier Siliciumnitridvarianten

Alle vier Siliciumnitridvarianten zeigen für die vier Eindruckskräfte einen nahezu horizontalen Verlauf der R- Kurve. Die Anstiege der R- Kurven ausgehend von den intrinsischen Rissspitzenzähigkeiten,  $K_{I0}$ , konnte nicht festgestellt werden. Die Zusammensetzungen MgY und MgLu weisen ein sehr ähnliches Niveau des Plateauwerts von  $7,3 \text{ MPam}^{1/2}$  auf. Einen etwas niedrigeren Plateauwert mit ungefähr  $6,2 \text{ MPam}^{1/2}$  hat das Material MgLa. Den niedrigsten Plateauwert hat die Variante AlY mit einem Wert um  $5,3 \text{ MPam}^{1/2}$ .



## 5 Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen der mechanischen Eigenschaften diskutiert. Hauptaugenmerk der Diskussion liegt dabei auf dem Erklärungsversuch der steilen R- Kurven und den daraus resultierenden hohen Brückenspannungen.

Die gemessenen und ausgewerteten R- Kurven zeigen alle einen sehr kurzen Anstiegsbereich von ca. 20  $\mu\text{m}$ , in welchem sie bereits über 80% ihres Plateauwerts erreichen. Am Beispiel der MgLu- Variante ist dies ein Anstieg von  $K_{I0} = 2,34 \text{ MPam}^{1/2}$  auf  $6,8 \text{ MPam}^{1/2}$  in 20  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung. Bisherige Untersuchungen zu R- Kurvenmessungen an Siliciumnitrid konnten diesen Anstieg mess- und auswertetechnisch nicht auflösen. Dieser steile Anstieg der R- Kurve spiegelt sich auch in den hohen Brückenspannungen von bis zu 1750 MPa wieder. Die Brückenspannungen wirken im gleichen Bereich (bis  $\sim 20 \mu\text{m}$  hinter der Riss Spitze), welchen die R- Kurve für ihren Anstieg benötigt. Berücksichtigt man die Mikrostruktur, dann sind nur wenige Kornlagen am Anstieg der R- Kurve beteiligt. Eine Erklärung dieses steilen Anstiegs durch konventionelle Verstärkungsmechanismen, wie Rissablenkung oder Reibbrücken ist nur bedingt möglich. Reibbrücken benötigen funktionsbedingt eine möglichst große Rissöffnung, um darüber einen hinreichend großen Reibweg zu erhalten. Im interessanten Bereich der Rissverlängerungen von 20  $\mu\text{m}$  liegt die Rissöffnung nach Gleichung 4-6 in der Größenordnung von ca. 100 nm.

Im Folgenden wird eine Erklärung gegeben, mit welcher das R- Kurvenverhalten und die hohen Brückenspannungen der gemessenen Siliciumnitridvarianten beschrieben werden kann.

### **Erklärung für steile R- Kurven und hohe Brückenspannungen**

Als Grundlage zur Beschreibung der steilen R- Kurven und den hohen Brückenspannungen dient sowohl die Grenzflächenfestigkeit zwischen  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  Korn und der Sekundärphase, als auch die Mikrostruktur. Ein Maß für die

Grenzflächenfestigkeit ist der kritische Einfallswinkel und die Ablöselänge (Debondinglänge), welche in Kapitel 2.1.2 erläutert wurden.

Die Grenzflächenfestigkeiten für die Varianten MgLa und MgLu wurden von Satet [Sat-02] an oxinitridischen Gläsern gemessen und sind in Abbildung 5-1a dargestellt. Der kritische Einfallswinkel,  $\Theta_{\text{krit}}$ , der Lutetium dotierten Variante ist mit  $40^\circ$  um  $20^\circ$  geringer, als der kritische Einfallswinkel der Lanthan dotierten. Die Ablöselängen von bis zu  $5\ \mu\text{m}$  sind bei der lanthandotierten Zusammensetzung deutlich länger als bei der lutetiumdotierten Variante. Demnach ist die Grenzflächenfestigkeit der lanthandotierten Variante, aufgrund der größeren Ablöselänge und dem größeren kritischen Einfallswinkel geringer, als die der lutetiumdotierten.

Untersuchungen zur Grenzflächenfestigkeit von Al und Y dotierten Gläsern, mit unterschiedlichen Al/Y- Verhältnissen und Stickstoffgehalten, wurde von Becher et al. [Bec-96] durchgeführt. Jedoch wurde nicht, wie bei Satet [Sat-02], gezielt versucht die Glaszusammensetzung der AlY Variante herzustellen. Aus diesem Grund gibt es keine Messung zur Grenzflächenfestigkeit der AlY Zusammensetzung. Dennoch hat die Glaszusammensetzung mit 20 Equivalentprozent Stickstoff (Abbildung 5-1b) eine sehr große Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der AlY- Variante. Der kritische Einfallswinkel,  $\Theta_{\text{krit}}$ , betrug in diesem Fall  $50^\circ$ . Für die gleiche Zusammensetzung maß Sun et al. einen Einfallswinkel von  $55^\circ$  [Sun-99]. Bei der weiteren Betrachtung wird der kritischer Einfallswinkel für die AlY Variante auf  $\Theta_{\text{krit}} = 50^\circ$  fest gesetzt. Es ist zu beachten, dass die  $\beta$ - Siliciumnitridkörner beim Wachstum in einer Al und Y dotierten oxinitridischen Schmelze von einer SiAlON Schicht umgeben sind und diese auch nach der Herstellung der Gläser weiterhin vorliegt. Dies erschwert den direkten Vergleich der Grenzflächenfestigkeit mit den magnesiumdotierten Zusammensetzungen, welche keine SiAlON Schicht aufweisen.



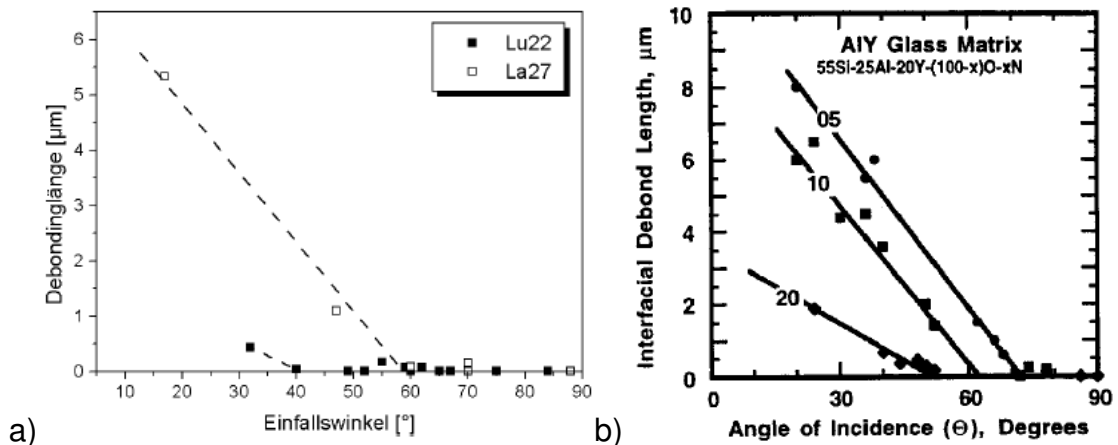


Abbildung 5-1: Ergebnisse von Grenzflächenfestigkeitsmessungen an a) MgLa und MgLu dotierten Gläsern [Sat-02] und b) an Gläsern mit Al/Y als Sinteradditiv und unterschiedlichen Äquivalentprozenten von Stickstoff [Bec-96].

Zur Grenzflächenfestigkeit der MgY Variante gibt es ebenfalls keine Messdaten, jedoch schlussfolgerte Satet [Sat-02] für magnesiumdotierte Gläser, dass mit steigendem Ionenradius der kritische Einfallswinkel zunimmt und somit die Grenzflächenfestigkeit abnimmt. Der Ionenradius von Yttrium ( $0,89 \text{ \AA}$ ) liegt zwischen Lutetium ( $0,85 \text{ \AA}$ ) und Lanthan ( $1,06 \text{ \AA}$ ) [Sat-02]. Für die weitere Diskussion wird für die MgY dotierte Zusammensetzung ein kritischer Einfallswinkel,  $\Theta_{\text{krit}}$ , von  $50^\circ$  angenommen.

Messungen zur Grenzflächenfestigkeit der SiY Zusammensetzung sind nicht bekannt. Das liegt unter anderem daran, dass ohne Zugabe von Mg oder Al kein glasbildender Zusammensetzungsbereich existiert. Da bei dieser Variante die Bestimmung der R- Kurven von 1- dimensionalen und 2- dimensionalen Rissen nicht möglich war, wird sie bei der folgenden Betrachtung nicht weiter berücksichtigt.

In Abhängigkeit des kritischen Einfallswinkels lässt sich der prozentuale Anteil an länglichen Körnern abschätzen, die bei Interaktion mit einem Riss brechen ohne davor eine Ablösung der Grenzfläche zu zeigen. Dies lässt sich in Bezug zum  $\Theta_{\text{krit}}$  mit einem sanduhrförmigen Raum innerhalb des kugelförmigen Raums der statistischen Verteilung aller Körner zur Rissebene erklären. Dies ist in Abbildung 5-2a dargestellt, wobei die waagrecht Linie die Rissebene wiedergibt.

Der prozentuale Anteil lässt sich wie folgt berechnen:

$$p = 1 - \sin \Theta_{krit}$$

5-1

Daraus folgt, dass bei der MgLa- Variante ( $\Theta_{krit}=60^\circ$ ) ca. 14% aller stängelförmigen Körner ohne Debonding brechen, bei der MgLu- Variante mit  $\Theta_{krit}=40^\circ$  ca. 36%. Bei einem angenommenen kritischen Einfallswinkel von  $50^\circ$  ergibt sich ein prozentualer Anteil von 24% für die MgY- Variante. Da die AlY- Variante ebenfalls einen kritischen Einfallswinkel von  $50^\circ$  aufweist, brechen auch bei ihr ca. 24% der stängelförmigen Körner ohne zuvor ein Ablösen der Grenzfläche zu zeigen.

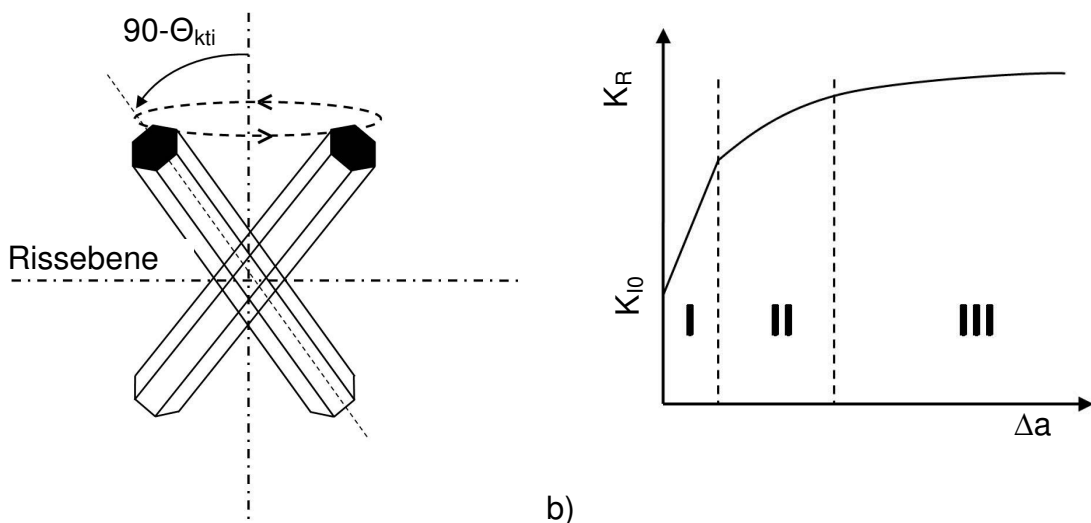


Abbildung 5-2: a) Sanduhrförmiger Raum der Kornorientierung zur Rissebene in dem kein Ablösen der Grenzfläche auftritt. b) Einteilung der R- Kurve in 3 Bereiche in Abhängigkeit der Verstärkungseffekte.

Im Folgenden wird nun der Anstieg der R- Kurve, von der intrinsischen Risszähigkeit bis zum Plateauwert, an Hand von drei Stadien in abstrahierter Weise erklärt. Die drei Stadien sind schematisch in Abbildung 5-2b gezeigt. Um das K- Konzept für die Beschreibung verwenden zu können, werden zur Vereinfachung die E- Moduli der Körner und der Matrix gleich gesetzt. Diese Vereinfachung ist nur notwendig, wenn die Risspitze direkt mit Phasen unterschiedlicher E- Moduli in Kontakt ist. Das wäre einerseits der Fall beim Übergang des Risses von der Sekundärphase in das Korn oder umgekehrt und andererseits wenn ein Riss entlang eines Siliciumnitridkorns wächst.

### Stadium I

Das erste Stadium ist durch die höchste Rate an Risszähigkeitszuwachs pro Rissverlängerung definiert. Im ersten Stadium spielen nur die stängeligen  $\beta$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner eine Rolle, die keine Grenzflächenablösung zeigen. Um eine vereinfachte Beschreibung zu gewährleisten wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Körner, die in diesen Bereich fallen, genau senkrecht zur Rissebene stehen. Alle anderen Körner und die Sekundärphase bilden eine Matrix, wobei die Risszähigkeit der Matrix deutlich kleiner ist, als die der senkrecht stehenden Körner,  $K_{IC, \beta\text{-Korn}} > K_{IC, \text{Matrix}}$ . Abbildung 5-3 zeigt eine schematische Darstellung eines von einer Kerbe ausgehenden Risses und senkrecht zur Rissebene stehenden Siliciumnitridkörner.

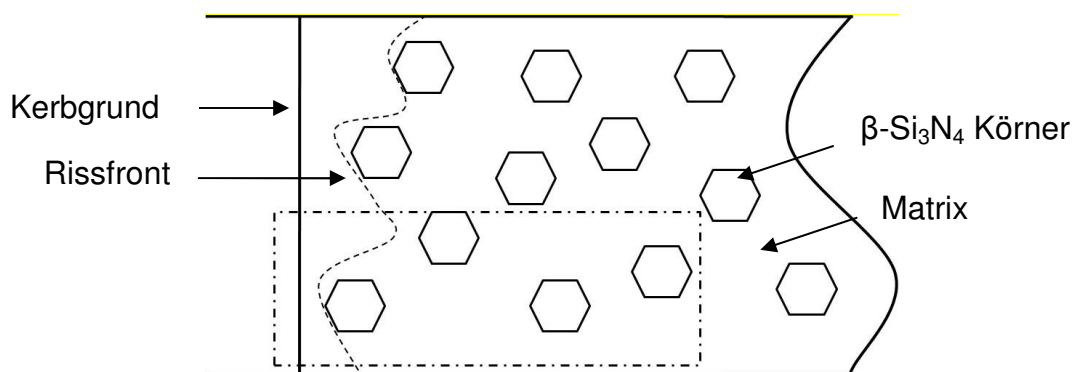


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung einer Kerbe, Rissfront und Körner die senkrecht zur Rissebene stehen.

Im Folgenden wird für die bessere Darstellung nur der markierte Bereich in Abbildung 5-3 gezeigt. Das jeweils obere Bild zeigt die Draufsicht auf die Rissebene und das untere die Seitenansicht in der Ebene A-A.

	<p>Am Anfang bewegt sich die Rissfront in der Matrix von der Kerbe aus nach Rechts, dies ist bedingt durch die geringere Bruchzähigkeit der Matrix. An den senkrecht stehenden Körnern wird die Rissfront konkav ausgebuchtet. In Bereichen, in denen der Riss vor eilen kann, liegt die Rissfront konvex vor.</p>
	<p>Wird nun <math>K_{appl}</math> weiter erhöht, verbinden sich die konvexen Ausbuchtungen der Rissfront und es entstehen um die senkrecht stehenden Körner Ringrisse. Die primäre Rissfront kann sich dabei weiter von der Kerbe weg bewegen.</p>
	<p>Die von den Ringrissen umgebenden senkrechtstehenden Körner fungieren nun als Brückenelemente. Bei weiterem Erhöhen von <math>K_{appl}</math> bewegt sich die primäre Rissfront weiter. Die Rissöffnung wird dadurch vergrößert und somit steigt zusätzlich die Belastung an den als Brückenelementen dienenden Körnern. Die Körner brechen, sobald ihre Bruchzähigkeit erreicht ist.</p>

Abbildung 5-4: Detailzeichnung von Abbildung 5-3. Schematische Darstellung des Rissfortschritts im ersten Stadium

Es entsteht eine konstante Schleppe mit der Länge,  $\lambda$ , aus sich bildenden und brechenden Brückenelementen. Die maximalen Brückenspannungen, die durch

die senkrecht stehenden Körner übertragen werden können, ist durch die Bruchzähigkeit der  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner bestimmt. Anders ausgedrückt kann kein größerer Spannungsintensitätsfaktor angelegt werden, als die Bruchzähigkeiten der  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Bruchzähigkeit der  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Körner die Höhe der R- Kurve limitiert.

Durch die Bedingung, dass kein größerer Spannungsintensitätsfaktor an der Probe angelegt werden kann, als die als Brückenelemente dienenden Siliciumnitridkörner ertragen können, ist der maximale Plateauwert der R- Kurve  $K_{R,\max} = 11,5 \text{ MPam}^{1/2}$  (Kapitel 4.3.4). Damit kann im Stadium I eine Bruchzähigkeit von  $11,5 \text{ MPam}^{1/2}$  als oberer Grenzwert für Siliciumnitridkeramiken angesehen werden.

## Stadium II

In Stadium I wurden nur die Körner als Verstärkungselemente berücksichtigt, die keine Ablösung zwischen Korn und Sekundärphase (debonding) zeigen. Dennoch tritt auch im ersten Stadium debonding ein. Der Verstärkungseffekt im Stadium II wird mit Hilfe von Spannungsintensitätsfaktoren erklärt. Trifft ein Riss beim Rissfortschritt auf ein Korn, das unter einem Winkel  $\Theta < \Theta_{\text{krit}}$  zur Rissebene geneigt ist (Abbildung 5-5a), wird der Riss am Korn abgelenkt. Unmittelbar nach dem Abknicken des Risses, d.h. bei einer debonding Länge,  $l_{\text{db}}$ , gegen Null, fällt der Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze schlagartig ab (Abbildung 5-5b). Der Abfall des Spannungsintensitätsfaktors,  $K_I$ , beim Abknicken eines Risses wurde von Noda und Oda [Nod-92] numerisch berechnet und liegt je nach Abknickwinkel und Rissgeometrie im einstelligen Prozentbereich. Um den Riss weiter entlang des Korns wachsen zu lassen, muss der Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze erhöht werden bis der  $K_{\text{IC}}$  der Grenzfläche erreicht wird. Durch die abgelenkte Rissgeometrie wurde die Struktur im Bereich des abgelenkten Risses „erweicht“. Dies führt zu einer größeren Nachgiebigkeit um dieses Korn. Die benachbarten Körner, die kein Grenzflächenablösen zeigen, sind steifer und müssen einen prozentual größeren Anteil der angelegten Spannungen ertragen. Dies führt dazu, dass der von außen angelegte Spannungsintensitätsfaktor, bzw. die angelegte Rissöffnungsverschiebung, erhöht werden muss, bis an der Rissspitze des abgelenkten Risses ein kritischer Spannungsintensitätsfaktor erreicht wird. Der

Riss wächst dabei solange am Korn weiter, bis entweder die Bruchzähigkeit des Korns an der Rissspitze erreicht wurde und der Riss durch das Korn wächst (Abbildung 5-5c) oder bis das Ende des Korns erreicht ist.

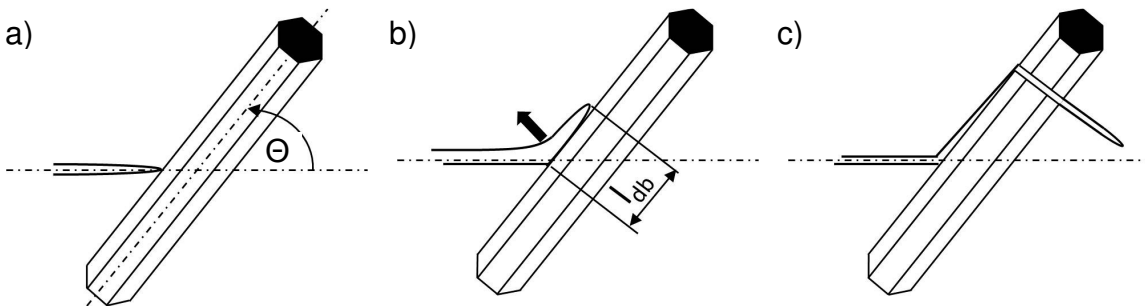


Abbildung 5-5: Ablösevorgang zwischen Korn und Sekundärphase bei Rissfortschritt

Durch das Abfallen des Spannungsintensitätsfaktors beim Abknicken des Risses und der zusätzlichen Entlastung der umgebenden Struktur, setzt der tatsächliche Verstärkungseffekt des Stadiums II erst bei größeren Rissuferverschiebungen ein, folglich bei größeren Rissverlängerungen.

### Stadium III

Im dritten und letzten Stadium der Ausbildung von Verstärkungsmechanismen kommt es zu den bekannten Rissflankeneffekten, wie Reibbrücken oder Pullout. Sie tragen, im Verhältnis zu den beiden ersten Stadien, nur einen geringen Anteil zur Verstärkung bei und setzen erst bei deutlich größeren Rissverlängerungen ein.

Eine Abgrenzung der einzelnen Stadien ist beim realen Materialverhalten nicht möglich. Alle Mechanismen der drei Stadien wirken zu jedem Zeitpunkt der Rissverlängerung, jedoch überwiegen die Mechanismen des jeweiligen Stadiums.

Stadium II und III sind umso stärker ausgeprägt, desto weniger Körner ohne eine Grenzflächenablösungen aufzuzeigen brechen, d.h. je größer der kritische Einfallswinkel,  $\Theta_{\text{krit}}$ , ist. Die beiden letzten Stadien zeigen, im Gegensatz zum ersten Stadium, ein größeres zyklisches Ermüdungspotential. In Stadium I ist die Ermüdung der Keramik über das Ermüdungsverhalten der Siliciumnitridkristalle bestimmt. Messungen von Asoo et al. [Asoo-00] zum Ermüdungsverhalten von Saphir zeigen tatsächlich keine zyklische Ermüdung. Es kann angenommen

werden, dass Siliciumnitrideinkristalle ebenfalls keine nennenswerte zyklische Ermüdung aufweisen. Die Verstärkungsmechanismen im dritten Stadium werden bei zyklischer Beanspruchung primär über den Verschleiß der sich relativ zueinander bewegenden Reibflächen degradieren. Im zweiten Stadium könnte man sich die Ermüdung über minimale Relativbewegungen der Rissflanken des abgeknickten Risses vorstellen. Dabei wäre je nach Winkel des abgeknickten Risses ein Teil der Relativbewegung in Schubrichtung und würde dadurch die Kontaktflächen polieren.

Allein mit der Hilfe dieser 3 Stadien lassen sich die gemessenen R- Kurven jedoch nicht erklären, da nicht nur die Grenzflächenfestigkeit für das R- Kurvenverhalten relevant ist, sondern auch die Mikrostruktur. Über die Grenzflächenfestigkeit lässt sich somit eine Aussage über die Steigung des Anstiegs der R- Kurve machen. Je größer die Grenzflächenfestigkeit, desto weniger langgestreckte Körner zeigen ein Ablösen der Grenzflächen (Debonding) und können dadurch im ersten Stadium eine größere Spannung übertragen. Die R- Kurve wird demzufolge steiler. Die Größe des Beitrags zum Niveau der R- Kurve nimmt vom ersten Stadium zum dritten deutlich ab. Die Höhe des Plateauwerts kann jedoch nicht ausschließlich über die Grenzflächenfestigkeit erklärt werden.

Zur Beschreibung der Höhe des Plateauwertes der R- Kurve gibt es zwei Erklärungsversuche, die nachfolgend vorgestellt und bewertet werden. Für beide Erklärungen gelten folgende Grundüberlegungen: Die Höhe des Plateauwerts wird durch die Mikrostruktur bestimmt und soll beispielhaft an den Varianten MgY und AlY dargestellt werden. Beide Varianten zeigen den gleichen kritischen Einfallswinkel von  $50^\circ$ , und folglich ist die Steigung des Anstiegs im Stadium I gleich. Der Unterschied zwischen den beiden Varianten liegt in deren Mikrostruktur, somit ist anzunehmen, dass darüber die Höhe des Plateauwerts vorgegeben wird.

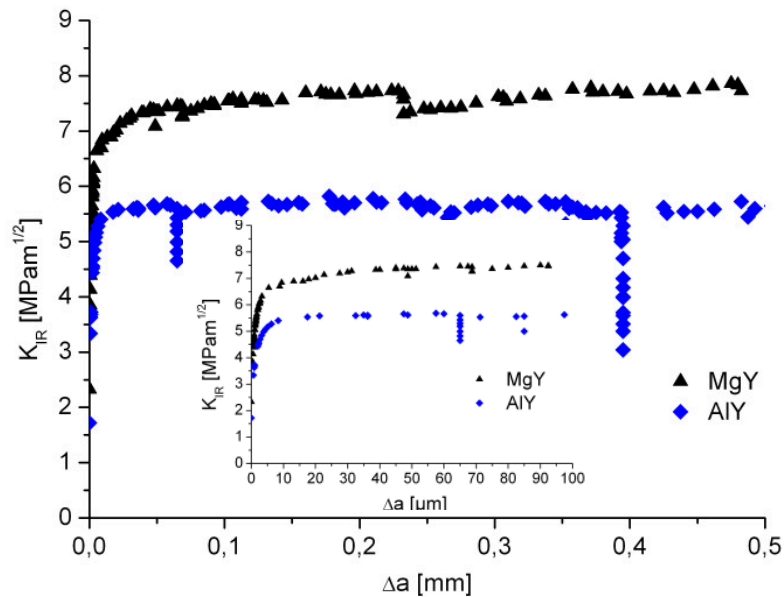


Abbildung 5-6: R- Kurven der Varianten MgY und AlY zeigen unterschiedliche Plateauwerte bei gleicher Steigung im Stadium I

In Abbildung 5-6 sind die R- Kurven im Bereich der ersten  $500 \mu\text{m}$  Rissverlängerung der beiden Varianten zusehen. Der Anstieg im ersten Stadium ist bei beiden Varianten sehr ähnlich, wobei die AlY Zusammensetzung bei  $5,5 \text{ MPam}^{1/2}$  ihren Plateauwert erreicht und die MgY Keramik erst bei ungefähr  $7,5 \text{ MPam}^{1/2}$ .

Die **erste** Erklärungsmöglichkeit bezieht sich auf die Festigkeit der einzelnen Körner. Beide Keramikvarianten besitzen vergleichbare Volumenanteile an Sekundärphase und eine statistische Verteilung der Körner. Dadurch kann folgende Annahme getroffen werden: Die Summe der Querschnittsflächen, der senkrecht stehenden Körner, ist bei beiden Keramiken gleich. Die MgY Zusammensetzung hat mit einem mittleren Korndurchmesser von  $110 \text{ nm}$ , beim Hauptpeak der Kornlängen- und Streckungsgradverteilung (Kapitel 4.2), etwa halb so dünne, langgestreckte Körner wie die AlY Variante mit einem mittleren Korndurchmesser von  $300 \text{ nm}$ . Der flächige Anteil an Körnern, die senkrecht zur Rissebene stehen ist dennoch bei beiden Zusammensetzungen gleich. Aufgrund des linear elastischen Verhaltens der Körner kann davon ausgegangen werden, dass die Festigkeit der Körner mit steigendem Volumen abnimmt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die dünneren Körner der MgY Variante eine höhere kritische Spannung ertragen können als die Körner der AlY Variante. Dies



spiegelt sich in einem weiteren Anstieg der R- Kurve in den Stadium I und II wieder.

Gegen diese erste Erklärung spricht allerdings, dass der von außen eingebrachte Fehler durch den anliegenden Riss, um mehr als eine Größenordnung größer ist, als die Defekte im Siliciumnitridkristall. Somit ist der von außen eingebrachte Fehler immer der bruchauslösende Defekt.

Die **zweite** Erklärung bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss um ein langgestrecktes Korn herum wachsen kann, ohne es zu brechen. Der Streckungsgrad der beiden Keramiken ist mit Werten von 9 für die MgY Zusammensetzung und 3 für die AlY Variante sehr unterschiedlich. Die Kornlänge ist jedoch mit  $1\ \mu\text{m}$  nahezu identisch (Kapitel 4.2). Wird ein symmetrischer Körper in einem Zugversuch beansprucht, bildet sich ein homogener Spannungszustand im Körper aus. An den Enden, bei der Krafteinleitung, entsteht jedoch ein inhomogener Spannungszustand. Dies ist durch die schematischen Zeichnungen in Abbildung 5-7 dargestellt, wobei in a) zwei gleich lange Körner mit unterschiedlichem Korndurchmesser und in b) die Verteilung der Schubspannungskomponente für ein Korn gezeigt sind. Die in b) abgebildeten Schubspannungskomponenten wirkt entlang des Kornes und sind aus Symmetriegründen in der Mitte des Kornes Null. An den Kornenden steigen die Schubspannungen an und führen dazu, dass ein Riss, der in diesem Bereich senkrecht auf ein Korn trifft, zu den Kornenden hin abgelenkt wird und innerhalb der Grenzflächen weiter wachsen kann. Den Bereich in dem es zu einem schubspannungsbedingten Abknicken eines Risses kommen kann, beträgt etwa ein Kornradius.

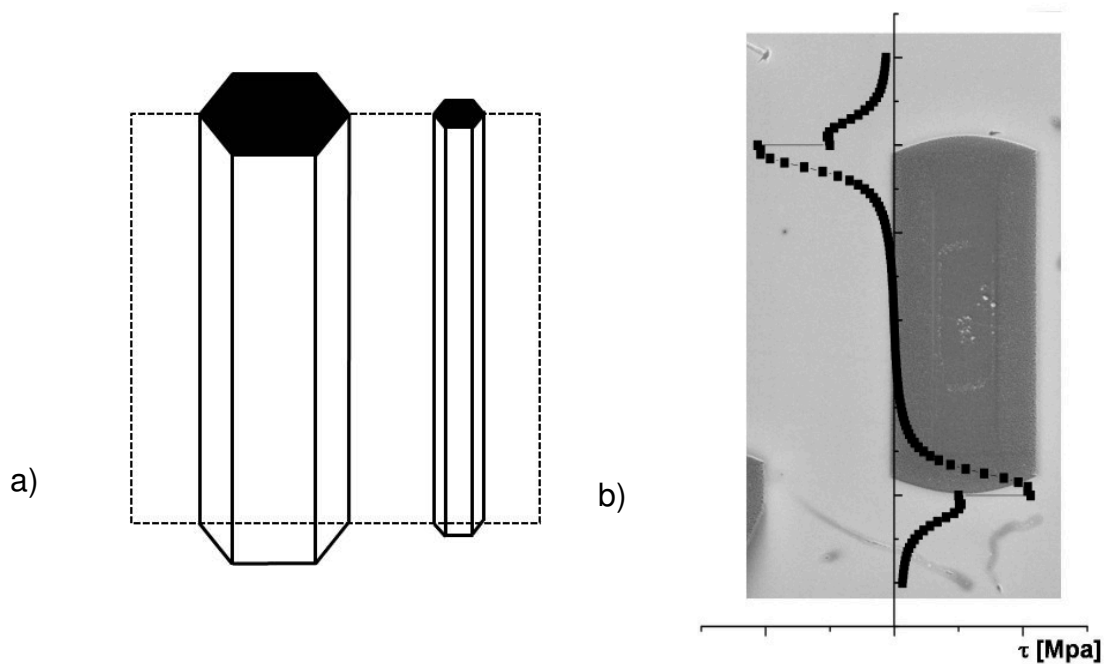


Abbildung 5-7: a) Schematische Darstellung zweier gleichlanger aber unterschiedlich dünner Körner, b) Schubspannungsverlauf entlang eines Siliciumnitridkorns

Somit kann mit den geometrischen Eigenschaften der Körner (Durchmesser und Länge) eine Aussage getroffen werden, über die Höhe der Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss um das Korn laufen kann oder nicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss **nicht** um ein Korn laufen kann, sei folgendermaßen definiert:

$$P \approx \frac{l - 2\frac{d}{2}}{l} = 1 - \frac{d}{l} = 1 - \frac{1}{SG} \quad 5-2$$

In der Wahrscheinlichkeitsberechnung Formel 5-2 entspricht  $l$  der Kornlänge,  $d$  dem Korndurchmesser und  $SG$  dem Streckungsgrad. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss nicht um ein Korn wachsen kann alleine vom Streckungsgrad abhängig. Am Beispiel der beiden Varianten MgY und AlY ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten:  $P_{MgY} = 89\%$  und  $P_{AlY} = 67\%$ . Im Fall der MgY Variante existieren 33% mehr Körner als in der AlY Zusammensetzung, die nicht vom Riss umwachsen werden können und somit den in Stadium I beschriebenen Beitrag zur R- Kurve bringen. Das Verhältnis der beiden Wahrscheinlichkeiten zueinander beträgt  $P_{MgY}/P_{AlY} = 1,33$  und entspricht dem Verhältnis der Plateauwerte  $K_{R,max,MgY}/K_{R,max,AlY} = 1,36$ .

Die zweite Erklärung liefert anschauliche Werte, die direkt durch einen Vergleich der Plateauwerte überprüfbar sind. Die Plausibilität dieser zweiten Erklärung wird auch durch den Vergleich der AlY zur MgLu Zusammensetzung bestätigt. Die Verhältnisse  $P_{\text{MgLu}}/P_{\text{AlY}}$  mit 1,28 und das der Plateauwerte  $K_{\text{R,max,MgLu}}/K_{\text{R,max,AlY}}$  mit 1,27 zeigen ebenfalls eine hohe Übereinstimmung.

Mit Hilfe dieser Überlegung lässt sich die Höhe des Plateauwerts bei allen 4 Zusammensetzungen erklären. Für die magnesiumdotierten Varianten liegt eine vergleichbare Mikrostruktur vor, wodurch alle Unterschiede der R- Kurven durch die 3 Stadien beschrieben werden können. Die MgLa- Zusammensetzung hat die geringste Grenzflächenfestigkeit und demnach den flachsten primären Anstieg (Stadium I). Durch die geringere Korngrenzfestigkeit erhöht sich der Beitrag des zweiten und dritten Stadiums zum R- Kurvenanstieg. Die MgLa Zusammensetzung zeigt einen deutlichen Anstieg der R- Kurve in den beiden letzten Stadien. Im Bereich von 20  $\mu\text{m}$  bis 1 mm Rissverlängerung steigt sie von  $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$  bis auf über  $8 \text{ MPam}^{1/2}$  an.

Die MgLu und MgY Varianten, mit ihrer höheren Grenzflächenfestigkeit, zeigen einen ausgeprägteren ersten Anstieg und anschließend einen flacheren Verlauf der R- Kurve, als die MgLa Zusammensetzung. Dieser prinzipielle Verlauf der R- Kurve konnte im Experiment bestätigt werden. Die MgLu Zusammensetzung sollte, mit ihrer etwas größeren Grenzflächenfestigkeit, den steilsten Anstieg und einen flachen Verlauf in den Stadien II und III aufzeigen. Dies konnte in den Experimenten zur R- Kurvenmessung bei 1- dimensionalen Rissen nicht beobachtet werden. Überraschenderweise zeigt die MgY Variante den steilsten Anstieg im ersten Stadium und beendet diesen ca.  $0,5 \text{ MPam}^{1/2}$  höher, bei  $6,8 \text{ MPam}^{1/2}$ , als die MgLu Zusammensetzung. Der leicht steilere Anstieg der R- Kurve der MgY Variante kann darüber erklärt werden, dass die Grenzflächenfestigkeit, nicht wie zuvor postuliert, kleiner als die der MgLu Variante ist. Die Vermutung, dass die Grenzflächenfestigkeit mit steigendem Ionenradius abnimmt, konnte in diesem Experiment nicht bestätigt werden. Es kann daraus gefolgert werden, dass der kritische Einfallswinkel der MgY Variante nicht größer, sondern kleiner als der, der MgLu Variante sein muss. Der niedrigere Plateauwert der MgLu Variante kann über die Mikrostruktur erklärt werden. Bei Betrachtung der Mikrostrukturauswertung ergibt sich ein

Streckungsgrad von 7 für die MgLu Variante und einer von 9 für MgY Zusammensetzung. Unter Verwendung der zweiten Hypothese ergeben sich für die Varianten MgY und MgLu folgende Verhältnisse  $P_{\text{MgY}}/P_{\text{MgLu}} = 1,03$  und  $K_{\text{R,max,MgY}}/K_{\text{R,max,MgLu}} = 1,07$ .

Man kann nur spekulieren, aus welchem Grund kein stabiles Risswachstum bei der SiY Variante möglich war. Durch die Bruchzähigkeitsmessung ist bekannt, dass der Plateauwert im Bereich von 2,7 bis 3,6 MPam<sup>1/2</sup> liegen muss, wenn die Zusammensetzung bei Rissverlängerungen bis 1 mm ein Plateau aufweist. Mit der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{\text{I0}}$ , von 2,44 MPam<sup>1/2</sup> ist der Anstieg der R- Kurve auf ca. 1,2 MPam<sup>1/2</sup> begrenzt und fällt im Vergleich zur AlY Zusammensetzung, mit einem Brückenspannungsintensitätsfaktor von ca. 4 MPam<sup>1/2</sup>, sehr gering aus. Die Grenzflächenfestigkeit dieser Zusammensetzung wurde bisher nicht bestimmt und es kann somit nur spekuliert werden, wie groß der kritische Einfallswinkel,  $\Theta_{\text{krit}}$ , ist. Beachtet man die charakteristische Festigkeit von 621 MPa und setzt voraus, dass die Defektgröße vergleichbar mit den magnesiumdotierten Zusammensetzungen ist, muss die R- Kurve im Stadium I steil ansteigen, damit sich diese Festigkeit ergibt.

Da die Brückenspannungen eine direkte Ableitung der R- Kurve darstellen, kann daraus schlussgefolgert werden, je steiler und höher die R- Kurve im Anfangsbereich (Stadium I) ist, desto höher fallen die Brückenspannungen aus. Die beiden magnesiumdotierten Varianten MgY und MgLu zeigen den steilsten Anstieg der R-Kurve und erreichen  $K_{\text{R}}$ - Werte von 6,5 MPam<sup>1/2</sup> nach nur 10-20  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung. Damit die R- Kurve so schnell von ihrem Startwert,  $K_{\text{I0}}$ , ansteigen kann, müssen hohe Spannungen über die Verstärkungsmechanismen übertragen werden. Die erreichten hohen Brückenspannungen von 1750 MPa der beiden Varianten MgY und MgLu bedingen sich durch den steilen Anstieg der R- Kurve bei sehr kurzen Rissverlängerungen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass bei den Berechnungen der Brückenspannung in Kapitel 4.3.6 keine Annahmen zum Verlauf der Brückenspannungen, bzw. kein Brückenspannungsgesetz vorgegeben wurde. Die im Vergleich zu Literaturangaben sehr hohen Brückenspannungen haben verschiedene Ursachen.

Einerseits gibt es nur sehr wenige, bzw. keine Experimente zu R-Kurvenmessungen an Siliciumnitrid, die den Anfangsbereich (Stadium I) der ersten 10  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung auflösen konnten. R-Kurvenmessungen von Pezzotti et al. [Pez-99][Pez-01] zeigen erste Messpunkte bei Rissverlängerungen von ca. 100  $\mu\text{m}$ . Die Brückenspannungen die parallel, zu den R-Kurvenmessungen mittels Raman-Spektroskopie gemessen wurden, zeigten jedoch ebenfalls Spitzenwerte von bis zu 1 GPa. Durch die Größe des Laserbrennflecks bei der Ramanspektroskopie kommt es zu einer Mittelwertbildung und dadurch zu geringeren Spannungen.

Andererseits wird der Brückenspannungsintensitätsfaktor zur Bestimmung der Brückenspannungen benötigt. Der Brückenspannungsintensitätsfaktor lässt sich nach Gleichung 4-16 aus dem  $K_R$ -Wert und der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , bestimmen. Ist die Rissspitzenzähigkeit nicht bekannt und es wird auf den niedrigsten, bzw. ersten Wert der R- zurückgegriffen, dann wird der Brückenspannungsintensitätsfaktor unterschätzt. Demzufolge fallen die so bestimmten Brückenspannungen zu niedrig aus. Experimente zu R-Kurvenmessungen an Siliciumnitridkeramiken von Maniette [Man-91], zeigen einen R-Kurvenverlauf über eine Rissverlängerung von ca. 1 mm mit einem Startwert von  $4,3 \text{ MPam}^{1/2}$  und einen Plateauwert von  $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$ . Die daraus berechneten Brückenspannungen weisen eine Peakspannung von 90 MPa auf. Dennoch zeigt das Brückenspannungsgesetz einen ähnlichen Verlauf, wie die in dieser Arbeit bestimmten Brückenspannungen.

Hätte man bei der Brückenspannungsberechnung der 4 Siliciumnitridvarianten ebenfalls die niedrigsten  $K_R$ -Werte der korrigierten R-Kurven verwendet und nicht die Rissspitzenzähigkeit, so wären die Brückenspannungen nur ca. halb so groß. Die niedrigsten  $K_R$ -Werte lagen nach der Korrektur der Kraft- und Durchbiegungswerte im Bereich von 3,3 bis  $4,5 \text{ MPam}^{1/2}$ .

### **Vorhersagen von R- Kurven**

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben, ist das Brückenspannungsgesetz das einzige Materialgesetz, welches von der Geometrie (Probe und Riss) und der Belastung unabhängig ist. Es lässt sich jedoch nicht direkt auf einen Belastungsfall anwenden, um daraus ein Materialverhalten vorhersagen zu

können. Dies ist allerdings möglich, indem man das Brückenspannungsgesetz verwendet, um R- Kurven für einen Belastungsfall vorher zu sagen. Das Vorhersagen einer R-Kurve wird hier anhand der Brückenspannungen der R-Kurve von 1- dimensionalen Rissen beschrieben. Die R- Kurve lässt sich mit Formel 4-16 beschreiben, wobei die Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , als unabhängig vom Belastungsfall angesehen wird. Somit wird der Verlauf der R- Kurve durch den Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{br}$ , bestimmt. Dieser lässt sich über die Brückenspannungen und die Gewichtsfunktion,  $h(x,a)$ , berechnen. Da die Brückenspannungen vom Belastungsfall unabhängig sind, lassen sich die R- Kurven über die Verwendung der jeweiligen Gewichtsfunktion vorhersagen. Dies soll hier am Beispiel von 2- dimensionalen Rissen gezeigt werden. Risse, die in 2 Dimensionen wachsen können, geben das R- Kurvenverhalten bei Rissverlängerung von natürlichen Rissen besser wieder, als R- Kurven, die an Makrorissen (Kerben mit 1- dimensionalem Risswachstum) bestimmt wurden. Der notwendige Brückenspannungsintensitätsfaktor,  $K_{br}$ , kann mit Hilfe der Gleichung 2-12 unter Verwendung der zuvor bestimmten Brückenspannungen und der Gewichtsfunktion für 2- dimensionale Risse bestimmt werden. Eine Gewichtsfunktion für 2- dimensionale, halbkreisförmige Risse, kann wie folgt beschrieben werden [Fet-97]:

$$h_{\text{halbkreis}} = \frac{2r[1 + c(1 - r/a)]}{\sqrt{\pi a(a^2 + r^2)}} \quad \text{mit} \quad c = \frac{0,04 + 0,104(1 - \sin \varphi)^2}{1 - \frac{\pi}{4}} \quad 5-3$$

Die geometrischen Abhängigkeiten sind in Abbildung 5-8a dargestellt, wobei  $r$ , den Abstand eines beliebigen Punktes,  $\varphi$  dem Winkel und  $a$  der Risstiefe, bzw. dem Rissradius entspricht.

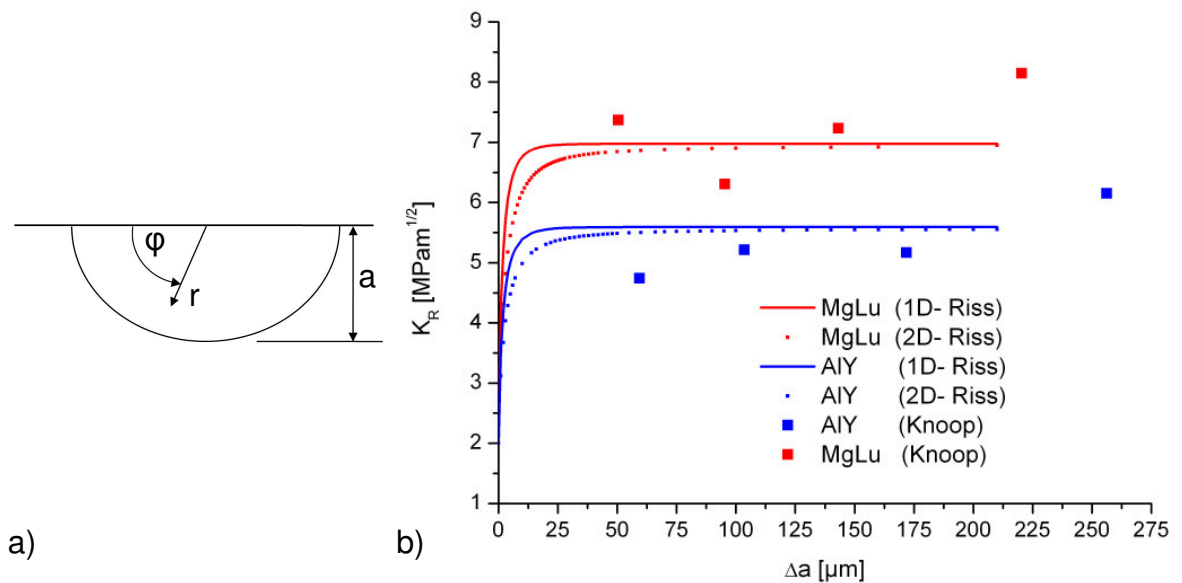


Abbildung 5-8: a) Geometrische Abhängigkeiten eines halbkreisförmigen Risses  
b) Vergleich der R- Kurven von 1- dimensionalen und 2- dimensional Rissen

Die berechneten R- Kurven für die Varianten MgLu und AlY sind in Abbildung 5-8b gezeigt (Punktlinie). Zum Vergleich sind die gefitteten R- Kurven der 1-dimensionalen Risse mit eingeblendet (Volllinie). Der Fit der 1-dimensionalen R- Kurven wurde mit Hilfe von Gleichung 4-22 berechnet. Die beiden 2-dimensionalen R- Kurven zeigen einen flacheren Anstieg zum Plateauwert als die 1-dimensionalen R- Kurven. Dieser wird nach 75 bis 125  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung erreicht. Ergebnisse aus der Literatur zu 1-dimensionalen R- Kurven und halbkreisförmigen Rissen (natürliche Risse) zeigen bei Aluminiumoxid einen viel deutlicheren Unterschied zwischen den beiden R- Kurven [Fet-92a]. Dies ergibt sich über den prinzipiellen Verlauf der R- Kurve. Es gilt, je steiler die R- Kurven von 1-dimensionalen Rissen, desto schneller steigen die R- Kurven der 2-dimensionalen Risse an. Die von Fett et al. [Fet-92a] gemessene R- Kurve an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt einen sehr flachen Verlauf der R- Kurve von 1-dimensionalen Rissen, somit steigt die R- Kurve der natürlichen Rissen noch langsamer an. Bei den hier gemessenen R- Kurven an Siliciumnitrid steigen die R- Kurven sehr schnell an, weshalb die Abweichungen der beiden R- Kurven zu einander sehr gering sind.

Die experimentellen Ergebnisse der R- Kurven von 2-dimensionalen Rissen (Knoop) sind ebenfalls in Abbildung 5-8b zu sehen und zeigen ein ähnliches Niveau, wie die vorhergesagten R- Kurven. Die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse zu den berechneten können verschiedene Ursachen

haben. Einerseits ist die Messung der Risslängen bei den Knooprißen äußerst schwierig, da diese im Gegensatz zu den Vickersrißen, nicht die maximale Rissöffnung durch das Eigenspannungsfeld aufweisen. Die Rissöffnung nach dem Eindruck beträgt nur ca.1/3 der Öffnung während der Risswachstumsphase. Andererseits konnte bei den 4 verwendeten Siliciumnitridvarianten die Eigenspannungszone ( $b_1$  &  $b_2$ ), sowie das Rissverhältnis  $a/c$  der Knooprisse nicht bestimmt werden. Auch unter Verwendung von Farbeindringmitteln (Methylenblau oder Met-L-Check 2000, Helling) konnte die Risskontur nicht dargestellt werden. Aus diesen Gründen wurde zur Berechnung der Spannungsintensitätsfaktoren der Knooprisse auf Werte aus der Literatur zurück gegriffen, welche jedoch nicht vollständig das Werkstoffverhalten, der hier verwendeten Keramiken, widerspiegeln müssen.

### **Rissspitzenähigkeit**

Die Rissspitzenähigkeiten der einzelnen Varianten liegen im Bereich von 1,86 bis 2,44 MPam<sup>1/2</sup>. Die Auswertung des Rissuferverschiebungsfelds erfolgte bei den jeweiligen Zusammensetzungen an jeweils einem Riss. Eine statistische Absicherung durch das Vermessen von mehreren Rissen wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt. Somit ist eine klare Aussage darüber, welche Variante tatsächlich die höchste oder die niedrigste Rissspitzenähigkeit hat nicht möglich.

Das gemessene Rissuferverschiebungsfeld, wie in Kapitel 4.3.6 beschrieben, ist von den Brückenspannungen beeinflusst. Besitzt eine Keramik eine R- Kurve, dann verkleinert sich die angelegte Rissöffnung,  $2\delta_{\text{appl}}$ , durch die wirkenden Brückenspannungen. Dies ist schematische in Abbildung 5-9a dargestellt, wobei  $r$  den Abstand zur Rissspitze wiedergibt und  $\delta$  die tatsächlich gemessene Rissöffnungverschiebung.



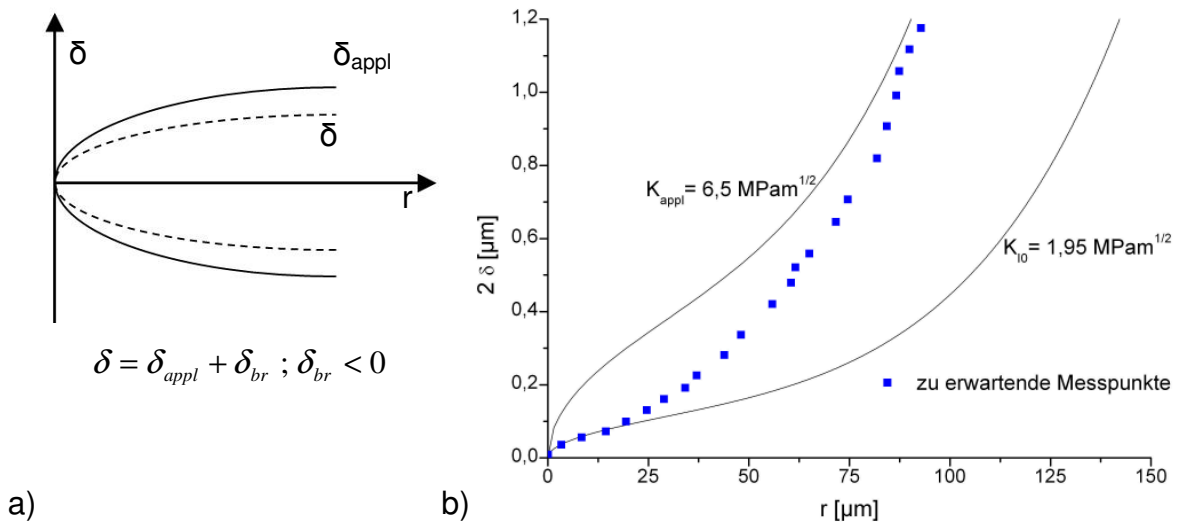


Abbildung 5-9: a) Allgemeine Darstellung der Rissöffnung in Abhängigkeit der Entfernung zur Risspitze, b) totale Rissöffnung bei Vickersrissen für  $K_{I0}$  und  $K_{max}$ , sowie zu erwartender Verlauf der Messpunkte

Das Rissöffnungsverschiebungsfeld von Vickersrissen weicht durch die wirkenden Eigenspannungen vom parabelförmigen Verlauf (Abbildung 5-9a) ab. Außerdem beeinflusst der R-Kurveneffekt auch die Rissöffnung von Vickersrissen. Der Einfluss der R-Kurve auf die Rissuferverschiebung ist in Abbildung 5-9b schematisch an der Variante MgLa gezeigt. Die beiden Volllinien geben den Verlauf der totalen Rissöffnung,  $2\delta$ , über dem Abstand zur Risspitze, für konstante Spannungsintensitätsfaktoren wieder und wurden mit Hilfe der Gleichung 4-2 berechnet. Die untere Kurve zeigt den Verlauf mit der Rissspitzenzähigkeit ( $1,95 \text{ MPam}^{1/2}$ ) und der obere mit einem Spannungsintensitätsfaktor nahe dem Plateauwert ( $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$ ). Das reale Verschiebungsprofil bei Keramiken mit R-Kurvenverhalten, liegt zwischen den beiden Extremen und folgt zuerst bei  $r \rightarrow 0$  der unteren Kurve und nähert sich bei größeren Abständen zur Risspitze der oberen Kurve an. Dies ist schematisch durch die Punkte in Abbildung 5-9 gezeigt.

Die Rissuferverschiebung nahe der Risspitze,  $r \rightarrow 0$ , ist jedoch von den Brückenspannungen nicht betroffen, d.h. die Kurven für  $K_{I0}$  und die der gemessenen Messpunkte sind anfänglich identisch. Das hat zur Folge, dass die Rissspitzenzähigkeit mit der Irwingleichung 4-6 bestimmt werden kann, solange genügend Messpunkte im Nahfeld der Risspitze vorhanden sind. Bei den vermessenen Siliciumnitrid-Varianten waren die Abstände zur Risspitze, in dem die Irwingleichung anwendbar war, kleiner  $2\mu\text{m}$ .

### **Festigkeit – R- Kurve**

Die Tatsache, dass die R- Kurve und die Defektgröße (Startriss) die Festigkeit von spröden Materialien bestimmen, wurde in Kapitel 2.2.1 gezeigt und erklärt. Im Folgenden sollen die Festigkeiten der fünf Siliciumnitrid- Varianten in Abhängigkeit der R- Kurve und Defektgröße diskutiert werden.

Die Defektgrößen wurden einerseits auf den Bruchflächen vermessen und andererseits mit Hilfe der R- Kurven und den Bruchfestigkeiten berechnet. Hierfür wurden alle gemessenen R- Kurven von 1- dimensionalen Rissen mit Gleichung 4-22 gefittet. Für die Berechnungen der natürlichen Defektgrößen wären die R- Kurven für 2- dimensionale Risse besser geeignet, jedoch liegen für diese R- Kurven keine Messergebnisse im Anstiegsbereich vor. Aus diesem Grund wurde auch nicht auf die berechnete R- Kurve (R- Kurvenvorhersage) zurück gegriffen.

Um die Variante SiY mit in die Diskussion einbinden zu können, wurde die R- Kurve dieser Variante mit Hilfe der Formel 2-20 berechnet. Darin enthalten ist die gemessene Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0} = 2,44 \text{ MPam}^{1/2}$ , und  $K_{\text{max}}$  wurde mit der Bruchzähigkeit,  $K_{IC} = 3,95 \text{ MPam}^{1/2}$ , gleich gesetzt. Der Wert des Faktors zur Normierung der Risslänge,  $\lambda$ , wurde mit  $20 \mu\text{m}$  angenommen, wodurch der Anstieg der R- Kurve in  $20 \mu\text{m}$  erfolgte.

Die Defektgröße aller Varianten wurde für jeweils 2 ausgewählte, repräsentative Bruchspannungen, den 90%- Konfidenzintervallsgrenzen der Festigkeitsverteilungen, und den zugehörigen R- Kurven über die Tangentenbedingung bestimmt. Die obere Konfidenzintervallsgrenze ist mit  $\sigma_o$  und die untere mit  $\sigma_u$  bezeichnet. Die Berechnung und graphische Darstellung der Defektgrößenbestimmung wurde mit dem Programm „Mathematica“ durchgeführt. Der Verlauf des Spannungsintensitätsfaktors,  $K_{\text{appl}}$ , wurde unter Verwendung von Gleichung 2-5 mit den beiden Bruchspannungen  $\sigma_u$  und  $\sigma_o$  berechnet. Zum einfacheren Vergleichen der Ergebnisse wurde bei allen Varianten und für beide Spannungen ( $\sigma_o$  &  $\sigma_u$ ) ein halbkreisförmiger Oberflächenriss mit einem Geometriefaktor,  $Y = 1,3$ , angenommen. Abbildung 5-10a-e zeigt die graphische Auswertung der Defektgrößenbestimmung, in Tabelle 5-1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

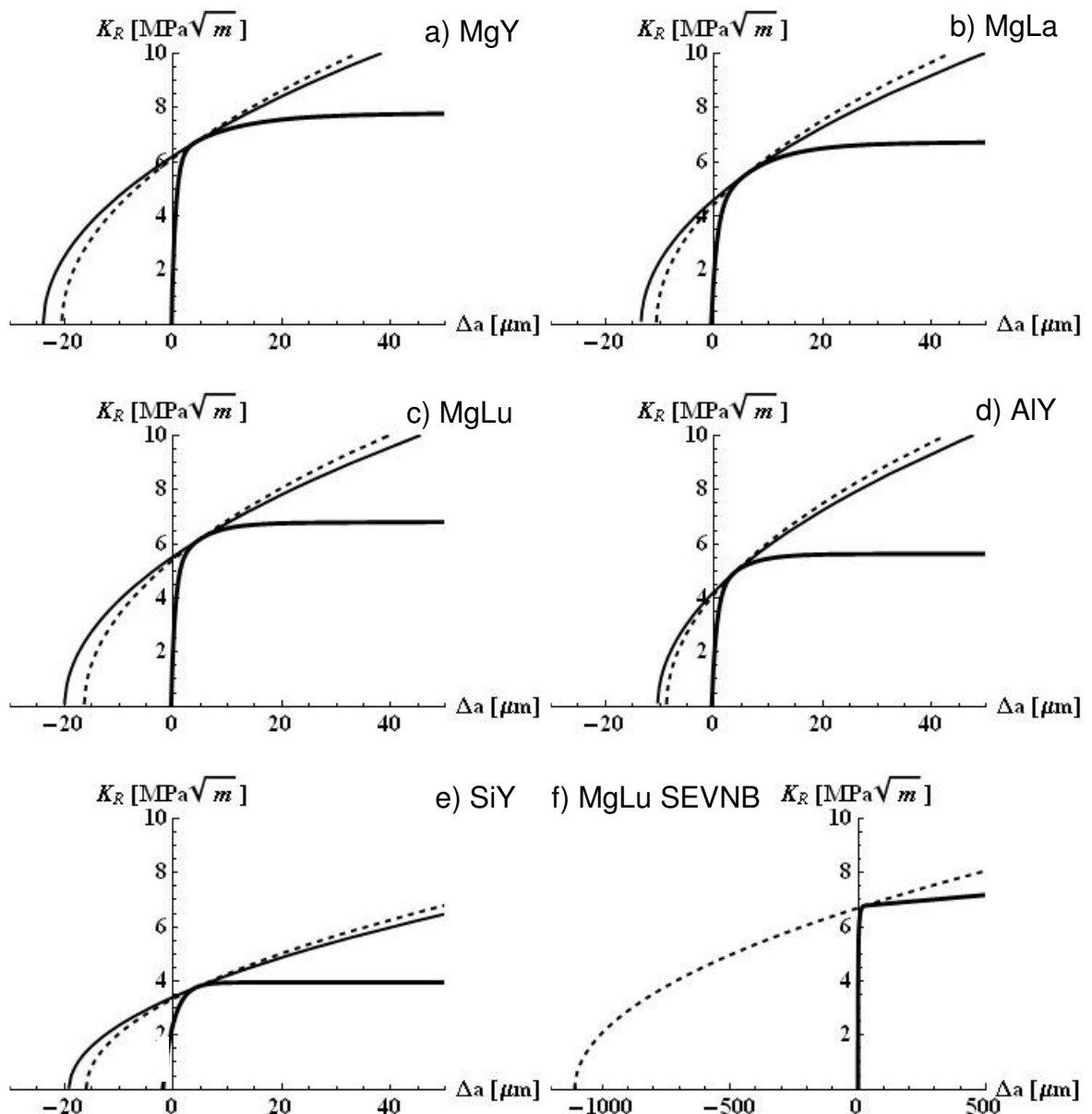


Abbildung 5-10: a)-d) gefitteten  $R$ -Kurven und der Spannungsintensitätsfaktorverlauf der 90%-Konfidenzintervallsgrenzen (die Volllinie ist  $\sigma_u$  und die gestrichelte  $\sigma_o$ ); e) Die berechnete  $R$ -Kurve der SiY Variante und den zugehörigen Bruchspannungen. f) Die  $R$ -Kurve der MgLu-Variante mit der Spannung der Bruchzähigkeitsbestimmung (SEVNB)

Die Verläufe der anliegenden Spannungsintensitätsfaktoren,  $K_{\text{appl}}$ , in Abbildung 5-10a-e sind jeweils in einer Volllinie für die untere und gestrichelt für die obere Konfidenzintervallsgrenze gehalten.

In Tabelle 5-1 sind für jede Zusammensetzung und den zugehörigen Bruchspannungen die  $K_R$ -Werte des Schnittpunktes von  $K_{\text{appl}}$  mit der  $R$ -Kurve, die Anfangsriszlängen (Defektgröße),  $a_0$ , und die stabilen Rissverlängerungen,  $\Delta a$ , angegeben.

		MgY	MgLa	MgLu	AlY	SiY
$\sigma_u$	$K_R$ [MPam <sup>1/2</sup> ]	6,7	5,6	6,21	4,9	3,8
	$a_0$ [μm]	23,9	13,4	20,0	10,4	19,2
	$\Delta a$ [μm]	4,2	6,24	5,2	3,8	4,5
$\sigma_o$	$K_R$ [MPam <sup>1/2</sup> ]	6,7	5,41	6,12	4,9	3,8
	$a_0$ [μm]	20,5	10,6	16,4	8,8	16,0
	$\Delta a$ [μm]	3,8	5,1	4,5	3,4	4,2

*Tabelle 5-1: Ergebnisse der Tangentenbedingung der R- Kurven mit dem  $K_{appl}$ -Verlauf der 90%- Konfidenzintervallsgrenzen*

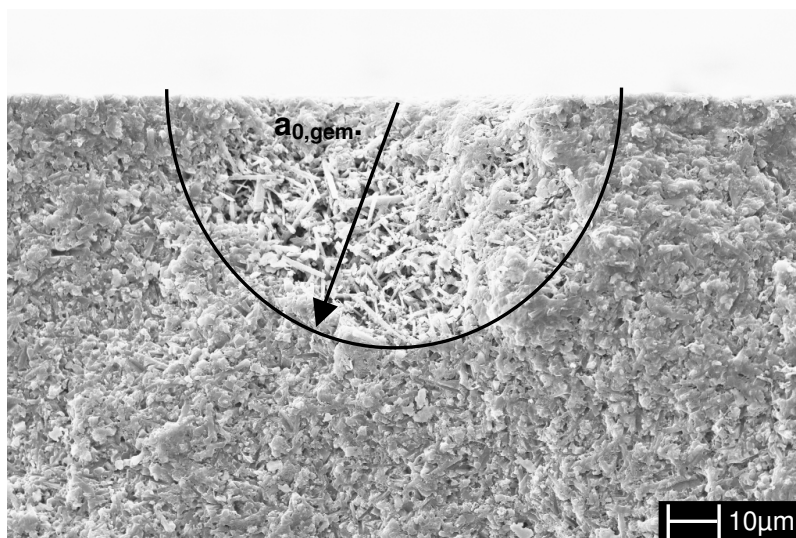
Bezogen auf die untere Bruchspannung,  $\sigma_u$ , ist die Anfangsrissgröße (Defektgröße) für die Varianten MgY, MgLu und SiY mit ungefähr 21 μm sehr ähnlich, wobei die Defektgröße der Variante MgLa mit 13,4 μm deutlich kleiner ist und in der Größenordnung der Defektgröße der kommerziellen Variante AlY liegt. Bei der Spannung der oberen Konfidenzintervallsgrenze verhält es sich ähnlich wie beim unteren, nur dass die Defektgrößen etwas kleiner aus fallen. Interessant ist bei dieser Darstellung der Verknüpfung von Bruchfestigkeit und R- Kurve, dass die stabile Rissverlängerung,  $\Delta a$ , mit ca. 5μm bei allen Varianten sehr gering ist.

Die am IKM hergestellten Varianten bieten hinsichtlich ihrer Anfangsrissgröße noch Entwicklungspotential. Würde man durch einen optimierten Herstellungsprozess die Defektgröße auf das Niveau der kommerziellen Variante bringen können, so könnten die Bruchfestigkeiten drastisch erhöht werden. Am Beispiel der MgY Variante würde die Bruchspannung der unteren Konfidenzintervallsgrenze von 980 MPa auf ungefähr 1350 MPa ansteigen und die der oberen von 1044 MPa auf ca. 1500 MPa.

In Abbildung 5-10f ist der Spannungsverlauf für einen Bruchzähigkeitstest mit der SEVNB- Methode für die Zusammensetzung MgLu gezeigt. Hierbei wurde die Bruchspannung des Experiments mit 103 MPa und den zugehörigen Geometriefaktor mit  $Y = 1,95$  vorgegeben. Die Anfangsrisslänge,  $a_0$ , die durch die Berechnung der Tangentenbedingung erhalten wurde, liegt mit 1107 μm nur ca. 47 μm über der gemessenen Kerbtiefe. Der Fehler liegt somit unter 5%.

Interessant ist auch hier, dass der Tangentenpunkt schon nach ca. 24  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung erreicht wurde.

Zur Bestimmung der Werte in Tabelle 5-1 und der Graphen in Abbildung 5-10a-e wurde die Annahme getroffen, dass die bruchauslösenden Defekte halbkreisförmige Oberflächenrisse sind. Volumendefekte mit Saumriss oder oberflächennahe Defekte wurden nicht berücksichtigt. Die Berechnung des jeweils am Riss anliegenden Spannungsintensitätsfaktors ist äußerst kompliziert. Zudem würde dies den Vergleich der einzelnen Varianten untereinander erschweren. Um dennoch die Annahme zu überprüfen, wurde eine Bruchfläche der Variante MgLu mit oberflächennahem Defekt ausgewertet. In Abhängigkeit der Bruchspannung (706 MPa) wurde die „Anfangsrissergröße“,  $a_{0, \text{ber.}}$ , mit der zuvor beschriebenen Methode berechnet. Die, auf der Bruchfläche gemessene Anfangsrissergröße,  $a_{0, \text{gem.}}$ , ist mit ca. 40  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  kleiner als die Berechnete. Der bruchauslösende Defekt ist in Abbildung 5-11 mit den gemessenen und berechneten Defektgrößen gezeigt.



$$\sigma_c = 706 \text{ MPa}$$

$$a_{0, \text{ber.}} = 42 \mu\text{m}$$

$$a_{0, \text{gem.}} \approx 40 \mu\text{m}$$

Abbildung 5-11: Bruchauslösender Defekt in der Variante MgLu



## 6 Zusammenfassung

Siliciumnitrid ist eine Strukturkeramik, welche bei großen mechanischen Belastungen, wie dem Drahtwalzen oder in Kugellagern eingesetzt wird. Zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften für die jeweiligen Anwendungen, ist eine genaue Kenntnis des Werkstoffverhaltens notwendig. In dieser Arbeit wurden 5 Siliciumnitrid Varianten hinsichtlich ihrer mechanischen Kenngrößen untersucht. Die jeweiligen Bezeichnungen der Keramiken leiten sich von den verwendeten Sinteradditiven ab. Die Varianten MgY, MgLa, MgLu und SiY wurden mit einem Sinter/HIP Verfahren am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) hergestellt, wobei die Variante AlY eine kommerzielle Keramik der Firma CeramTec AG mit der Bezeichnung SL200 BG ist. Das Hauptaugenmerk der Versuche lag auf dem R- Kurvenverhalten der jeweiligen Keramiken. Die R- Kurven konnten bei den Varianten MgY, MgLa, MgLu und AlY für 1- dimensionale und 2- dimensionale Risse gemessen werden. Die Variante SiY besitzt ein sehr sprödes Werkstoffverhalten und es war nicht möglich deren R- Kurven zu messen.

Die vier übrigen Siliciumnitrid- Zusammensetzungen zeigen einen sehr steilen Anstieg der R- Kurven von der Rissspitzenzähigkeit,  $K_{I0}$ , bis hin zum Plateauwert, sowohl bei den 1- dimensional, als auch bei den 2- dimensional Rissen. Nach nur 10 bis 20  $\mu\text{m}$  Rissverlängerung wurde bei allen Varianten über 80% des Anstiegs zum Plateauwert bei R- Kurven von 1 dimensional Rissen zurückgelegt. Die Experimente zur Bestimmung der R- Kurve für 1- dimensionale Risse wurden in einem sehr steifen Lastrahmen mit einer 4 Punktbiegevorrichtung und gekerbten Proben durchgeführt. Das Darstellen des Anstiegs war mit der konventionellen Methode, welche die Risslänge mit einem optischen Mikroskop bestimmt, nicht möglich.

Aus diesem Grund wurde eine Methode zur Korrektur der Kraft- und Durchbiegungswerte des Versuchs (Langrisslösung & Kerbeeinfluss) zur Berechnung der Risslängen entwickelt und angewandt. Dadurch konnte der „tatsächlich“ anliegende Spannungsintensitätsfaktor berechnet werden und der Anstieg der R- Kurve abgebildet werden. Diese hochauflösende Abbildung des Anstiegs der R- Kurve war bisher bei Siliciumnitrid nicht möglich Nach

Rissverlängerungen von mehr als  $20\ \mu\text{m}$  ( $\sim 2 \times \text{Kerbradius}$ ) konnte die konventionelle Methode zur Bestimmung der R- Kurve wieder verwendet werden. Die erreichten Plateauwerte lagen zwischen  $5,5\ \text{MPam}^{1/2}$  für die AlY Variante und  $8\ \text{MPam}^{1/2}$  für die MgY Zusammensetzung.

Der Startwert der R- Kurve wurde anhand von Rissöffnungsmessungen (COD) berechnet. Hierfür wurden Risse in den Keramiken mit einem Vickersprüfkörper erzeugt. Anhand dieser Risse wurde die Rissöffnung in Abhängigkeit des Abstandes zur Rissspitze bestimmt und daraus die Rissspitzenzähigkeit berechnet. Die Werte für die Rissspitzenzähigkeit lagen zwischen  $1,86\ \text{MPam}^{1/2}$  und  $2,44\ \text{MPam}^{1/2}$ .

Der sehr steile Anstieg der R- Kurve kann nur erfolgen, wenn die Brückenspannungen hohe Werte zur Abschirmung der Rissspitze von der äußeren Belastung aufweisen. Die Brückenspannungen wurden direkt aus den korrigierten R- Kurven, ohne Vorgabe eines Brückenspannungsgesetzes, berechnet. Die typischen Brückenspannungsparameter,  $\sigma_0$  und  $\delta_0$ , konnten durch einen Fit der zuvor berechneten Spannungsverteilung ermittelt werden. Im Gegensatz zu den R- Kurven ist das Brückenspannungsgesetz von der Belastung, der Geometrie der Probe und des Risses unabhängig. Die erreichten maximalen Brückenspannungen lagen zwischen  $1300\ \text{MPa}$  für die MgLa Variante und  $1750\ \text{MPa}$  für die MgLu Zusammensetzung.

Die Brückenspannungen wurden des Weiteren verwendet um eine R- Kurve, unter Verwendung einer der Belastung entsprechenden Gewichtsfunktion, vorherzusagen. In diesem Fall wurde eine R- Kurve für 2- dimensionale Risse berechnet und mit Experimenten an Rissen von Knoopecindrücken überprüft. Es konnte eine gute Übereinstimmung des Plateauwerts festgestellt werden, jedoch konnte in diesen Versuchen der Anstieg der R- Kurve experimentell nicht verifiziert werden.

Des Weiteren wurde ein neuer Erklärungsversuch für die sehr steil ansteigenden R- Kurven an Hand von drei Stadien gegeben. Als Grundlage der Beschreibung diente die Grenzflächenfestigkeit zwischen dem Siliciumnitridkorn und der Korngrenzphase (Sekundärphase). Das erste Stadium trägt am meisten zum Anstieg bei und ist dominiert durch Siliciumnitridkörner, die senkrecht zur



Rissebene stehen und ohne ein Ablösen der Grenzfläche (Debonding) zu zeigen die Rissflächen überbrücken. Im zweiten Stadium werden die Siliciumnitridkörner als Verstärkungsmechanismen aktiviert, die im Stadium I ein Ablösen der Grenzfläche aufzeigten. Das dritte Stadium weist die bekannten Verstärkungsmechanismen wie Reibbrücken oder Pull-out auf. Der Winkel des Anstiegs im ersten Stadium ist über die Grenzflächenfestigkeit bestimmt. Je größer die Grenzflächenfestigkeit, desto mehr Körner zeigen kein Ablösen der Grenzflächen und können somit als Brücken dienen.

Die Höhe des Plateauwerts kann jedoch nicht alleine über die drei Stadien erklärt werden. Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Höhe des Plateauwerts liefert die Mikrostruktur, d.h. vor allem die Streckungsgradverteilung. Bei Siliciumnitridkörnern mit gleicher Kornlänge aber unterschiedlichem Streckungsgrad, sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss um ein Korn wachsen kann ohne es zu brechen (Stadium I) mit steigendem Streckungsgrad. Je größer der Streckungsgrad bei gleicher Kornlänge, desto mehr Körner tragen zum Stadium I bei.

Es konnte des Weiteren aufgezeigt werden, dass es für Siliciumnitridkeramiken einen oberen Grenzwert für die Bruchzähigkeit gibt. Wie zuvor beschrieben, hängt die Höhe des Plateauwerts einerseits vom Streckungsgrad der Körner ab, und andererseits auch von der Bruchzähigkeit der Siliciumnitridkörner im ersten Stadium. Es kann kein größerer Spannungsintensitätsfaktor an der Probe angelegt werden, als die einzelnen Körner, die als Brückenelemente dienen, ertragen können. Mittels COD- Messungen an Vickersrissen, die in Siliciumnitridkörnern endeten, konnte die Bruchzähigkeit der Körner in Abhängigkeit ihrer Orientierung bestimmt werden. Die maximale Bruchzähigkeit wurde senkrecht zur c- Achse mit  $11,5 \text{ MPam}^{1/2}$  bestimmt und dient somit als obere Grenze der zu erreichenden Bruchzähigkeit im ersten Stadium in Siliciumnitridkeramiken.

Über den maximal erreichbaren Plateauwert der R- Kurve von  $11,5 \text{ MPam}^{1/2}$  und einer Defektgröße im Bereich der AIY Variante ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) lässt sich eine obere Festigkeitsgrenze von 2200 MPa für Siliciumnitrid abschätzen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine steile R- Kurve mit hohem Plateauwert in der Siliciumnitridkeramik erwünscht ist. Dies kann über eine starke Grenzflächenfestigkeit und Siliciumnitridkörner mit hohem Streckungsgrad erreicht werden kann.

## A. Anhang

Die Berechnung der Brückenspannungen aus den R- Kurven erfordert einen großen Rechenaufwand und ist zudem äußerst komplex. Eine Möglichkeit zur Abschätzung der Brückenspannungen, genauer gesagt deren prinzipiellen Verlauf und die ungefähre Peakhöhe, ist eine Näherung Erster- und Zweiter Ordnung. Die Näherung nach der **Ersten Ordnung** beinhaltet dabei folgende Rechenschritte:

Durch die Ableitung der Gleichung 4-16 nach der Risslänge,  $a$ , erhält man folgende Formel, worin  $r$  den Abstand von der Risspitze darstellt.

$$\begin{aligned} \frac{dK_{br}}{da} &= -\frac{dK_R}{da} \\ &= h(r, a)\sigma_{br}(r, a)\Big|_{r=\Delta a} + \int_{a_0}^a \frac{\partial h(r, a)}{\partial a} \sigma_{br}(r, a) dr + \int_{a_0}^a h(r, a) \frac{\partial \sigma_{br}(r, a)}{\partial a} dr \end{aligned} \quad \text{A-1}$$

Die Brückenspannungen ergeben sich dann durch umformen der Gleichung A-1

$$\begin{aligned} \sigma_{br}\Big|_{r=\Delta a} &= \\ &= -\frac{1}{h\Big|_{r=\Delta a}} \frac{dK_R}{da} - \frac{1}{h\Big|_{r=\Delta a}} \int_{a_0}^a \frac{\partial h(r, a)}{\partial a} \sigma_{br}(r, a, \Delta a) dr - \frac{1}{h\Big|_{r=\Delta a}} \int_{a_0}^a h(r, a) \frac{\partial \sigma_{br}(r, a, \Delta a)}{\partial a} dr \end{aligned} \quad \text{A-2}$$

Durch die Verwendung von  $\sigma_{br}(r) = \sigma_{br}\Big|_{r=\Delta a}$  ergibt sich aus Gleichung A-2 die Lösung der Ersten Ordnung. Die Näherung nach der Ersten Ordnung ist dann durch die folgende Formel gegeben.

$$\sigma_{br}^{(1)}(r) = -\frac{1}{h\Big|_{\Delta a=r}} \frac{dK_R}{da}\Big|_{\Delta a=r} \quad \text{A-3}$$

Der Index  $\Delta a=r$  in Gleichung A-3 bedeutet hierbei, dass bei der Berechnung der Brückenspannung im Abstand  $r$  von der Risspitze, die Ableitung der R- Kurve an der Stelle  $\Delta a=r$  erfolgen muss und die Gewichtsfunktion an der Stelle  $\Delta a=r$  einzufügen ist. Es ist zu beachten, dass bei der Näherung nach der ersten Ordnung, die Brückenspannungen nur vom Abstand zur Risspitze,  $r$ , abhängen.

Die Näherung der **Zweiten Ordnung** verwendet zusätzlich zum ersten Term der Gleichung A-2 auch das erste Integral. Dadurch wird der Einfluss der Risslänge,

a, auf die Gewichtsfunktion mit berücksichtigt. Zur Lösung der Zweiten Ordnung ist ein iterativer Rechenvorgang nötig. Unter Verwendung der Brückenspannungsverteilung der Ersten Ordnung (A-3),  $\sigma_{br}^{(1)}$  ergibt sich für die erste Iteration folgende Gleichung.

$$\sigma_{br}^{(2,1)}(r) = \sigma_{br}^{(1)}(r) - \frac{1}{h|_{r=\Delta a}} \int_{a_0}^a \frac{\partial h(r', a)}{\partial a} \sigma_{br}^{(1)}(r') dr' \quad \text{A-4}$$

Die einzelnen Iterationen verwenden jeweils die zuvor berechneten Brückenspannungen und nur beim Start der Berechnung wird auf die Lösung der Näherung nach der Ersten Ordnung zurück gegriffen.

## Literaturverzeichnis

- [Aso-00] Asoo, B.; McNaney, J. M.; Mitamura, Y. & Ritchie, R. O.  
Cyclic fatigue-crack propagation in sapphire in air and simulated  
physiological environments  
*J. BIOMED. MATER. RES. Part A*, **2000**, *52*, 488-491
- [AST-01] Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth  
Rates  
*The American Society for Testing and Materials; ASTM E647*, **2001**
- [Bal-84] Ballarini, R.; Shah, S. P. & Keer, L. M.  
Crack Growth in Cement- based Composites  
*Eng. Fract. Mech.*, **1984**, *20*, 433-445
- [Bec-96] Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Alexander, K. B.; Hwang, S.  
L.; Waters, S. B. & Westmoreland, C. G.  
Debonding of interfaces between beta-Silicon Nitride whiskers and  
Si-Al-Y oxynitride glasses  
*Acta mater.*, **1996**, *44*, 3881-3893
- [Bec-98] Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Plucknett, K. P.; Alexander, K. B.; Hsueh,  
C. H.; Lin, H. T.; Waters, S. B.; Westmoreland, C. G.; Kang, E. S.;  
Hirao, K. & Brito, M. E.  
Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture  
Toughness: I, Effect of Grain Shape and Size  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 2821-2830
- [Bec-05] Becher, P. F.; Painter, G. S.; Lance, M. J.; Li, S. & Ikuhara, Y.  
Direct Observation of Debonding of Reinforcing Grains in Silicon  
Nitride Ceramics Sintered with Yttria Plus Alumina Additives  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, *88*, 1222-1226
- [Bec-08] Becher, P. F.; Painter, G.; Shibata, N.; Waters, S. & Lin, H. T.  
Effects of Rare Earth (RE) Intergranular Adsorption on the Phase  
Transformation, Microstructure Evaluation and Mechanical Properties  
in Silicon Nitride with RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO Additives: RE = La, Gd, Lu  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, *91*, 2328-2336
- [Bel-08] Belmonte, M.; de Pablos, A.; Osendi, M. I. & Miranzo, P.  
Effects of seeding and amounts of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on grain  
growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics  
*Mater. Sci. Eng.*, **2008**, *A 475*, 185-189
- [Cha-81] Chantikul, P.; Anstis, G. R.; Lawn, B. R. & Marshall, D. B.  
A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring  
Fracture-Toughness .2. Strength Method  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1981**, *64*, 539-543
- [Chi-00] Ching, W. Y.; Ouyang, L. & Gale, J. D.  
Full ab initio geometry optimization of all known crystalline phases of  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
*Physical Review B*, **2000**, *61*, 8696-8700

- [Col-55] Collins, J. F. & Gerby, R. W.  
New Refractory Uses For Silicon Nitride Reported  
*Journal of Metals*, **1955**, 7, 612-615
- [Dau-92] Dauskardt, R. H.; James, M. R.; Porter, J. R. & Ritchie, R. O.  
Cyclic Fatigue- Crack Growth in a SiC- Whisker- Reinforced Alumina  
Ceramic Composite: Long- and Small- Crack Behavior  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 759-771
- [Dee-61] Deeley, G. G.; Herbert, J. M. & Moore, N. C.  
Dense Silicon Nitride  
*Powder Metallurgy*, **1961**, 8, 145-151
- [DIN-95] Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik- Mechanische  
Eigenschaften bei Raumtemperatur -Teil 1: Bestimmung der  
Biegefestigkeit  
*Normenausschuss Materialprüfung; DIN Deutsches Institut für  
Normung e.V.; DIN EN 843-1, 1995*
- [DIN-04] Hochleistungskeramik- Prüfverfahren zur Bestimmung der  
Bruchzähigkeit von monolithischer Keramik- Teil 5: Verfahren für  
Biegeproben mit VKerb (SEVNBVerfahren)  
*Normenausschuss Materialprüfung; DIN Deutsches Institut für  
Normung e.V.; DIN CEN/TS 14425-5, 2004*
- [DIN-05] Hochleistungskeramik- Mechanische Eigenschaften monolithischer  
Keramik bei Raumtemperatur- Teil4: Härteprüfung nach Vickers,  
Knoop und Rockwell  
*Normenausschuss Materialprüfung; DIN Deutsches Institut für  
Normung e.V.; DIN EN 843-4, 2005*
- [Döb-06] Döblinger, M.; Winkelmann, G. B.; Dwyer, C.; Marsh, C.; Kirkland, A.  
I.; Cockayne, D. J. H. & Hoffmann, M. J.  
Structural and compositional comparison of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with  
different fracture modes  
*Acta Metall.*, **2006**, 54, 1949-1956
- [Dwy-06] Dwyer, C.; Ziegler, A.; Shibata, N.; Winkelman, G. B.; Satet, R. L.;  
Hoffmann, M. J.; Cinibulk, M. K.; Becher, P. F.; Painter, G. S.;  
Browning, N. D.; Cockayne, D. J. H.; Ritchie, R. O. & Pennycook, S.  
J.  
Interfacial structure in silicon nitride sintered with lanthanide oxide  
*J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 4405-4412
- [Fet-91] Fett, T.; Martin, G.; Munz, D. & Thun, G.  
Determination of da/dN- $\Delta K_I$  curves for small cracks in alumina in  
alternating bending tests  
*J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 3320-3328
- [Fet-92a] Fett, T. & Munz, D.  
Why can microcracks in ceramics propagate at extremely low stress  
intensity factors?  
*J. Mater. Sci. Lett.*, **1992**, 11, 257-260

- [Fet-92] Fett, T. & Munz, D.  
Subcritical Crack Growth of Macrocracks in Alumina with R- curve Behavior  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 958-963
- [Fet-93] Fett, T. & Munz, D.  
Evaluation of R- curve effects in ceramics  
*J. Mater. Sci.*, **1993**, 28, 742-752
- [Fet-95] Fett, T. & Munz, D.  
Estimation of Bridging Interactions for Natural Cracks from Bending Strength of Coarse- Grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 188-192
- [Fet-95a] Fett, T.; Munz, D.; Thun, G. & Bahr, H. A.  
Evaluation of Bridging Parameters in Aluminas from R-Curves by Use of the Fracture Mechanical Weight Function  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 949-951
- [Fet-95b] Fett, T. & Munz, D.  
Bridging Stress Relations for Ceramic Materials  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **1995**, 15, 377-383
- [Fet-95c] Fett, T.  
Notch effects in determination of fracture toughness and compliance  
*Int. J. Fracture*, **1995**, 72, R27-R30
- [Fet-96] Fett, T.; Munz, D.; Seidel, J.; Stech, M. & Rödel, J.  
Correlation between Long and Short Crack R-curves in Alumina using the Crack Opening Displacement and Fracture Mechanical Weight Function Approach  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 1189-1196
- [Fet-97] Fett, T. & Munz, D.  
Stress Intensity Factors and Weight Functions  
*Computational Mechanics Publications*, **1997**
- [Fet-00] Fett, T.; Munz, D.; Dai, X. & White, K. W.  
Bridging stress relation from a combined evaluation of the R- curve and post- fracture tensile tests  
*Int. J. Fracture*, **2000**, 104, 375-385
- [Fet-02] Fett, T.  
Crack- tip toughness from wide- range COD measurements  
*International Journal of Fracture*, **2002**, 114, L29-L32
- [Fet-05] Fett, T.; Munz, D.; Nijwa, A. B. K.; Rödel, J. & Quinn, G. D.  
Bridging stresses in sintered reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from COD measurements  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 29-36
- [Fet-05a] Fett, T.; Nijwa, A. B. K. & Rödel, J.  
Crack opening displacements of Vickers indentation cracks  
*Eng. Fract. Mech.*, **2005**, 72, 647-659

- [Fet-06] Fett, T. & Munz, D.  
Influence of narrow starter notches on the initial crack growth resistance curve of ceramics  
*Archive of Applied Mechanics*, **2006**, 76, 667-679
- [Gey-98] Geyer, A.  
Potential des Sinter- HIP- Verfahrens in der Entwicklung von Siliziumnitridwerkstoffen für den Hochtemperaturbereich  
*Doktorarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), IKM 25, 1998*
- [Gil-95] Gilbert, C. J.; Dauskardt, R. H. & Ritchie, R. O.  
Behavior of Cyclic Fatigue Cracks in Monolithic Silicon Nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 2291-2300
- [Gil-96] Gilbert, C. J.; Cao, J. J.; Moberlychan, W. J.; Dejonghe, L. C. & Ritchie, R. O.  
Cyclic fatigue and resistance- curve behavior of an in situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions  
*Acta mater.*, **1996**, 44, 3199-3214
- [Gil-97] Gilbert, C. J.; Dauskardt, R. H. & Ritchie, R. O.  
Microstructural Mechanisms of Cyclic Fatigue- Crack Propagation in Grain- Bridging Ceramics  
*Ceram. Int.*, **1997**, 23, 413-418
- [Gri-20] Griffith, A. A.  
The Phenomena of Rupture and Flow in Solids  
*Philosophical Transactions*, **1920**, 221, 163-198
- [Ham-81] Hampshire, S. & Jack, K.  
Taylor, D. & Popper, P. (ed.)  
The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics  
*Special Ceramics. 7. Proc. Brit. Ceram. Soc. , Hrsg. , 1981*, 37 - 49
- [Ham-07] Hampshire, S.  
Silicon nitride ceramics - review of structure, processing and properties  
*JAMME*, **2007**, 24, 43-50
- [Ham-08] Hampshire, S.  
Oxynitride glasses  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**, 28, 1475-1483
- [Har-57] Hardie, D. & Jack, K. H.  
Crystal Structures of Silicon Nitride  
*Nature*, **1957**, 180, 332-333
- [Hay-98] Hay, J. C.; Sun, E. Y.; Pharr, G. M.; Becher, P. F. & Alexander, K. B.  
Elastic Anisotropy of  $\beta$ - Silicon Nitride Whiskers  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 2661-2669



- [Hof-95] Hoffmann, M. J.  
Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics  
*Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 939-946
- [Hof-95a] Hoffmann, M. J.  
High-Temperature Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics  
*MRS Bulletin*, **1995**, *20*, 28-32
- [Hof-99] Hoffmann, M. J.; Geyer, A. & Oberacker, R.  
Potential of the Sinter-HIP-technique for the Development of High-temperature Resistant Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ceramics  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, *19*, 2359-2366
- [Irw-56] Irwin, G. R.  
Onset of fast crack propagation in high strength steel and aluminum alloys  
*Naval Research Laboratory*, **1956**
- [Jel-07] Jelitto, H.; Felten, F.; Swain, M. V.; Balke, H. & Schneider, G. A.  
Measurement of the Total Energy Release Rate for Cracks in PZT Under Combined Mechanical and Electrical Loading  
*J. Appl. Mech.*, **2007**, *74*, 1197-1211
- [Kee-86] Keer, L. M.; Farris, T. N. & Lee, J. C.  
Knoop and Vickers Indentation in Ceramics Analyzed as a Three-Dimensional Fracture  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*, 392-396
- [Kin-58a] Kingery, W. D.  
Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory  
*J. Appl. Phys.*, **1958**, *30*, 301-306
- [Kin-58b] Kingery, W. D. & Narasimhan, M. D.  
Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental  
*J. Appl. Phys.*, **1958**, *30*, 307-310
- [Kit-06] Kitayama, M.; Hirao, K. & Kanzaki, S.  
Effect of Rare Earth Oxide Additives on the Phase Transformation Rates of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*, 2612-2618
- [Kle-93] Kleebe, H. J.; Cinibulk, M. K.; Cannon, R. M. & Rühle, M.  
Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride Ceramics  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*, 1969-1977
- [Krä-93] Krämer, M.; Hoffmann, M. J. & Petzow, G.  
Grain growth kinetics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> during  $\alpha/\beta$  - transformation  
*Acta Metall. Mater.*, **1993**, *41*, 2939-2947

- [Kru-03] Kruzic, J. J. & Ritchie, R. O.  
Determining the Toughness of Ceramics from Vickers Indentations Using the Crack- Opening Displacements: An Experimental Study  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86*, 1433-1436
- [Kru-04] Kruzic, J. J.; Cannon, R. M. & Ritchie, R. O.  
Crack-size effects on cyclic and monotonic crack growth in polycrystalline alumina: Quantification of the role of grain bridging  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *87*, 93-103
- [Kru-05] Kruzic, J. J.; Cannon, R. M.; III, J. W. A. & Ritchie, R. O.  
Fatigue threshold R-curves for predicting reliability of ceramics under cyclic loading  
*Acta mater.*, **2005**, *53*, 2595-2605
- [Kru-08] Kruzic, J. J.; Satet, R. L.; Hoffmann, M. J.; Cannon, R. M. & Ritchie, R. O.  
The utility of R- Curves for Understanding Fracture Toughness-Strength Relations in Bridging Ceramics  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, *91*, 1986-1994
- [Küb-97] Kübler, J.  
Fracture Toughness of Ceramics Using The Sevn Method: First Result Of A Joint Vamas/ Esis Round Robin  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **1997**, *18*, no.4, 155-162
- [Küh-93] Kühne, A.  
Herstellung von dichtem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit geringem Additivgehalt durch optimierte Sinter/HIP Konsolidierung  
*Doktorarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), IKM 11*, **1993**
- [Leh-06] Lehner, W.; Kleebe, H. J. & Ziegler, G.  
Variation of sintering parameters at an early stage of densification affecting  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- microstructure  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, *26*, 201-208
- [Li-95] Li, C. W.; Lui, S. C. & Goldacker, J.  
Relation between Strength, Microstructure, and Grain- Bridging Characteristics in In- Situ Reinforced Silicon Nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*, 449-459
- [Lof-04] Lofaj, F.; Satet, R.; Hoffmann, M. J. & de Arellano Lopez, A. R.  
Thermal expansion and glass transition temperature of the rare-earth doped oxynitride glasses  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**, *24*, 3377-3385
- [Lub-01] Lube, T.  
Indentation crack profiles in silicon nitride  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, *21*, 211-218
- [Man-91] Maniette, Y.; Inagaki, M. & Saki, M.  
Fracture Toughness and Crack Bridging of a Silicon Nitride Ceramic  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **1991**, *7*, 255-263

- [Mar-83] Marshall, D. B.  
Controlled Flaws in Ceramics: A Comparison of Knoop and Vickers Indentation  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1983**, *66*, 127-131
- [Mar-88] Marshall, D. B. & Swain, M. V.  
Crack resistance Curves in Magnesia- Partially- Stabilized Zirconia  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, *71*, 399-407
- [Mes-78] Messier, D. R.; Riley, F. L. & Brook, R. J.  
The  $\alpha/\beta$  silicon nitride phase transformation  
*Journal of Materials Science*, **1978**, *13*, 1199-1205
- [Müc-94] Mücklich, F.; Hartmann, S.; Hoffmann, M. J.; Schneider, G. A.; Ohser, J. & Petzow, G.  
Quantitative Description of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Microstructures  
*Key. Eng. Mat.*, **1994**, *89-91*, 465-470
- [Müc-99] Mücklich, F.; Ohser, J.; Blank, S.; Katrakova, D. & Petzow, G.  
Stereological Analysis of Grain Size and Grain Shape Applied to Silicon Nitride Ceramics  
*Z. Metallkd.*, **1999**, *90*, 557-561
- [Mun-99] Munz, D. & Fett, T.  
Ceramics; Failure, Material Selection, Design  
*Springer, Berlin*, **1999**
- [Mun-07] Munz, D.  
What can we learn from R- Curve Measurements?  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, *90*, 1-15
- [Nis-96] Nishida, T.; Pezzotti, G.; Mangialardi, T. & Paolini, A. E.  
Fracture mechanics evaluation of ceramics by stable crack-propagation in bend bar specimens  
*Fract. Mech. Ceram.*, **1996**, *11*, Eds. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, D. Munz, M. Sakai, V.Y. Shevchenko, 107-114
- [Nod-92] Noda, N. & Oda, K.  
Numerical solutions of the singular integral equations in the crack analysis using the body force method  
*Int. J. Fracture*, **1992**, *58*, 285-304
- [Oga-04] Ogata, S.; Hirosaki, N.; Kocer, C. & Shibutani, Y.  
A comparative ab initio study of the "ideal" strength of single crystal  $\alpha$ - and  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
*Acta mater.*, **2004**, *52*, 233-238
- [Pai-04] Painter, G. S.; Becher, P. F.; Shelton, W. A.; Satet, R. L. & Hoffmann, M.  
First- principles study of rare- earth effects on grain growth and microstructure in  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics  
*Phys. Rev.*, **2004**, *B 70*, 1-4

- [Pet-02] Petzow, G. & Hermann, M.  
Jansen, M. (ed.)  
Silicon Nitride Ceramics  
*High Performance Non-Oxide Ceramics II*, **2002**, 102, 47-167
- [Pez-99] Pezzotti, G.; Muraki, N.; Maeda, N.; Satou, K. & Nishida, T.  
In Situ Measurement of Bridging Stresses in Toughened Silicon Nitride Using Raman Microprobe Spectroscopy  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 1249-1256
- [Pez-01] Pezzotti, G.; Ichimaru, H.; Ferroni, L. P.; Hirao, K. & Sbaizero, O.  
Raman Microprobe Evaluation of Bridging Stresses in Highly Anisotropic Silicon Nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, 84, 1785-1790
- [Plu-05] Plucknett, K. P. & Lin, H. T.  
Sintering Silicon Nitride Ceramics in Air  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 3538-3541
- [Qui-07] Quinn, G. D. & Bradt, R. C.  
On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, 90, 673-680
- [Ram-91] Ramachandran, N. & Shetty, D. K.  
Rising Crack- Growth- Resistance (R- Curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon Nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 2634-2641
- [Ril-00] Riley, F. L.  
Silicon Nitride and Related Materials  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 82, 245-265
- [Röd-92] Rödel, J.  
Crack Closure Forces in Ceramics: Characterization and Formation  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **1992**, 9, 323-334
- [Sal-07] Salmang, H. & Scholze, H.  
Telle, R. (ed.)  
Keramik, *Springer, Berlin*, **2007**
- [Sat-02] Satet, R. L.  
Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf die Gefügeausbildung und das mechanische Verhalten von Siliciumnitrid-Keramiken  
*Doktorarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), IKM 38*, **2002**
- [Sat-04] Satet, R. L. & Hoffmann, M. J.  
Grain growth anisotropy of  $\beta$ -silicon nitride in rare-earth doped oxynitride glasses  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**, 24, 3437-3445
- [Sat-05] Satet, R. L. & Hoffmann, M. J.  
Influence of the rare-earth element on the mechanical properties of RE-Mg bearing silicon nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 2485-2490

- [Sch-96] Schmitt, R.; Fett, T. & Munz, D.  
Cyclic Fatigue of Zirconia  
*Fatigue Fract. Eng. M.*, **1996**, *19*, 1411-1420
- [Sch-06] Schneider, G. A. & Fett, T.  
Computation of the Stress Intensity Factor and COD for Submicron Sized Indentation Cracks  
*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2006**, *114*, 1044-1048
- [She-89] Shetty, D. K. & Wang, J. S.  
Crack Stability and Strength Distribution of Ceramics That Exhibit Rising Crack- Growth- Resistance (R- Curve) Behavior  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, *72*, 1158-1162
- [Shi-05] Shibata, N.; Painter, G. S.; Satet, R. L.; Hoffmann, M. J.; Pennycook, S. J. & Becher, P. F.  
Rare- earth adsorption at intergranular interfaces in silicon nitride ceramics: Subnanometer observations and theory  
*Phys. Rev.*, **2005**, *B 72*, 1-4
- [Ste-88] Steinbrech, R. W. & Schmenkel, O.  
Crack resistance curves for surface cracks in alumina  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, *71*, C271-C273
- [Ste-90] Steinbrech, R. W.; Reichl, A. & Schaarwächter, W.  
R- curve Behavior of Long Cracks in Alumina  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, *73*, 2009-2015
- [Ste-98] Stemmer, S.; Roebben, G. & van der Biest, O.  
Evolution of grain boundary films in liquid phase sintered silicon nitride during high- temperature testing  
*Acta Metall.*, **1998**, *46*, 5599-5606
- [Sue-97] Suematsu, H.; Mitomo, M.; Mitchell, T. E.; Petrovic, J. J.; Fukunaga, O. & Ohashi, N.  
The  $\alpha$ -  $\beta$  Transformation in Silicon Nitride Single Crystals  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 615-620
- [Sun-98] Sun, E. Y.; Becher, P. F.; Plucknett, K. P.; Hsueh, C. H.; Alexander, K. B.; Waters, S. B.; Hirao, K. & Brito, M. E.  
Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness:II, effects of yttria and alumina additives  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 2831-2840
- [Sun-99] Sun, E. Y.; Becher, P. F.; Hsueh, C. H.; Painter, G. S.; Waters, S. B.; Hwang, S. L. & Hoffmann, M. J.  
Debonding behavior between  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers and oxynitride glasses with or without an epitaxial  $\beta$ -  $\text{SiAlON}$  interfacial layer  
*Acta mater.*, **1999**, *47*, 2777-2785
- [Swa-87] Swanson, P. L.; Fairbanks, C. J.; Lawn, B. R.; Mai, Y. W. & Hockey, B. J.  
Crack- Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**, *70*, 279-289

- [Tho-67] Thompson, D. S. & Pratt, P. L.  
Stewart, G. H. (ed.)  
The structure of Silicon Nitride  
*Science of Ceramics*, **1967**, 3
- [Uen-96] Ueno, A.; Kishimoto, H.; Kawamoto, H. & Asakura, M.  
Crack propagation behavior of sintered silicon nitride under cyclic loads of high stress ratio and high frequency  
*Eng. Fract. Mech.*, **1991**, 40, 913-920
- [Usa-86] Usami, S.; Kimoto, H.; Takahashi, I. & Shida, S.  
Strength of Ceramic Materials Containing Small Flaws  
*Eng. Fract. Mech.*, **1986**, 23, 745-761
- [Wad-01] Wada, S.; Hattori, T. & Yokoyama, K.  
Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics in Air Atmosphere Furnace  
*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**, 109, 281-283
- [Wad-04] Wada, S.; Chaiyapak, P.; Jinawath, S.; Wasanapiarnpong, T. & Yano, T.  
Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics in Air Atmosphere Furnace(Part 2)- Agglomeration of Packing Powder and Deterioration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crucible  
*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2004**, 112, 234-237
- [Wan-96] Wang, C. M.; Pan, X.; Hoffmann, M. J.; Cannon, R. M. & Rühle, M.  
Grain Boundary Films in Rare-Earth-Glass-Bases Silicon Nitride  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 788-792
- [Win-05] Winkelmann, G. B.; Dwyer, C.; Hudson, T. S.; Nguyen-Manh, D.; Döblinger, M.; Satet, R. L.; Hoffmann, M. J. & Cockayne, D. J. H.  
Three- dimensional organization of rare- earth atoms at grain boundaries in silicon nitride  
*Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 1-3
- [Wit-91] Wittmann, F. H. & Hu, X.  
Fracture process zone in cementitious materials  
*Int. J. Fracture*, **1991**, 51, 3-18
- [Yu-90] Yu, C. S. & Shetty, D. K.  
Transformation yielding, plasticity and crack- growth- resistance (R- curve) behavior of CeO<sub>2</sub>- TZP  
*J. Mater. Sci.*, **1990**, 25, 2025-2035
- [Zer-99] Zerr, A.; Miehe, G.; Serghiou, G.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fueß, H.; Kroll, P. & Boehler, R.  
Synthesis of cubic silicon nitride  
*Nature*, **1999**, 400, 340-342



ISSN 1436-3488

ISBN 978-3-86644-470-6

