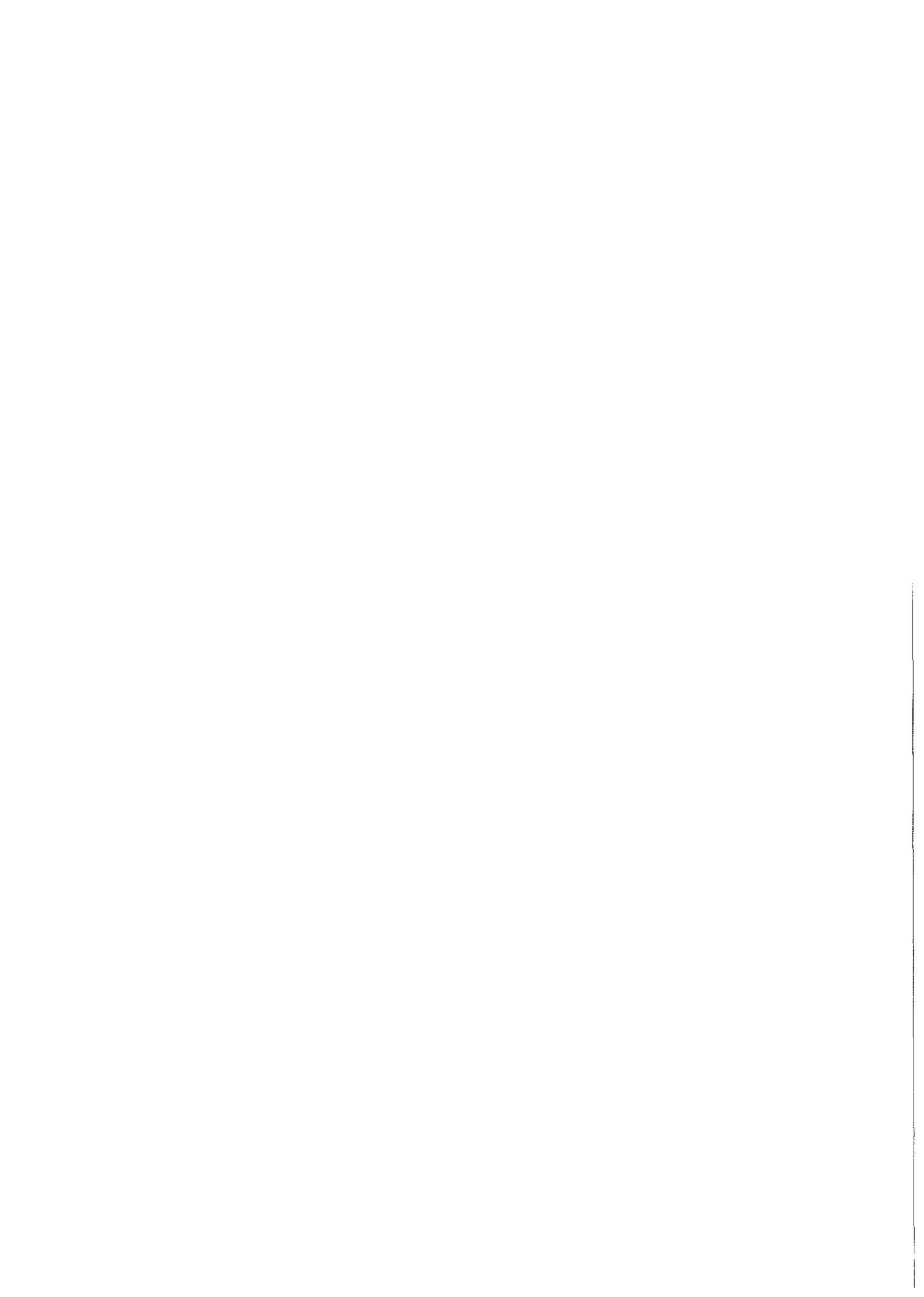


KfK 2771
März 1979

**Der Einfluß von
Verfahrensparametern und
Sinterhilfsmitteln auf die
Verdichtbarkeit, das
Kriechverhalten und die
Festigkeit von heißgepreßtem
Siliziumnitrid**

R. Becker
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2771

Der Einfluß von Verfahrensparametern und Sinterhilfsmitteln
auf die Verdichtbarkeit, das Kriechverhalten und die Festig-
keit von heißgepresstem Siliziumnitrid *

R. Becker

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

A b s t r a c t

BECKER, RUDOLF:

DER EINFLUSS VON VERFAHRENSPARAMETERN UND SINTERHILFSMITTELN
AUF DIE VERDICHTBARKEIT, DAS KRIECHVERHALTEN UND DIE FESTIG-
KEIT VON HEISSGEPRESSTEM SILIZIUMNITRID

Eine Herstellmethode von Formteilen aus Si_3N_4 ist das Heiß-pressen von aus Si_3N_4 -Pulvern gefertigten Grünlingen. Nach dem Stand der Technik wird zur vollständigen Verdichtung ein Fls-sigphasen bildender Zusatz (z. B. MgO) benötigt. In dieser Ar-beit werden Wege aufgezeigt, wie auch ohne konventionelle Sinter-hilfsmittel dichtes HPSN hergestellt werden kann. Dabei wird das an Si_3N_4 -Partikeloberflächen immer vorhandene SiO_2 als Flußmittel eingesetzt. Auf der Basis eines solchen, für heutige Begriffe hochreinen HPSN werden die Auswirkungen von MgO , Mg_3N_2 , Al_2O_3 und AlN als Sinterhilfsmittel auf die resultierenden Material-eigenschaften: Verdichtbarkeit, Kriechen und Festigkeit in de-taillierter Art und Weise herausgearbeitet. Dabei zeigt sich, daß Sinterhilfsmittel, die die Verdichtung schon bei geringen Zugabe-mengen stark beschleunigen, äußerst abträglich für die Kriechbe-ständigkeit und die Hochtemperaturfestigkeit sind. Der Grund liegt in der Bildung eines Mg-Silikates, welches im Korngrenzenbereich verbleibt und bei ca. 1300 K erweicht. Die Kaltfestigkeit ist wegen einer günstigen Gefügeausbildung hier gut. In analoger Weise erreicht man mit Al_2O_3 und AlN wegen des erfolgenden Einbaus ins Si_3N_4 -Gitter zwar bessere Hochtemperatureigenschaften, die aber mit Einbußen in der Verpressbarkeit und der Kaltfestigkeit er-kaufte werden müssen. Zusatzfreie Sorten geben im Vergleich dazu ein einheitliches Bild mit guten Allroundeigenschaften. Aus den Experimenten geht hervor, daß aus dem Gesagten nicht die Forde-rung nach einem völlig glasfreien HPSN abgeleitet werden kann. Solches Material versagt in allen Belangen. Aufgrund der Versuchs-ergebnisse kann geschlossen werden, daß HPSN als eine Dispersion von kristallinem Si_3N_4 in einer amorphen Matrix (Glasgehalt ca. 4-10 vol %) anzusehen ist (Sand - Binder - Modell). Dabei werden die unterschiedlichen Materialeigenschaften weitgehend von der Menge und der Zusammensetzung der Binderphase (Silikatglas) be-stimmt. Diese Glasphase ist demnach der Hauptansatzpunkt fr weitere werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen.

A b s t r a c t

BECKER, RUDOLF:

THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS AND ADDITIVES ON THE DENSIFICATION, CREEP PROPERTIES AND STRENGTH OF HOT PRESSED SILICON NITRIDE

One method of production of Si_3N_4 parts is the hot pressing of powder compacts. According to the current technological know how, a liquid phase building additive (e.g. MgO) is essential for the complete densification of Si_3N_4 . In this work it has been shown, how dense Si_3N_4 may be produced without the conventional additives. The SiO_2 -coating of Si_3N_4 particles here results in the liquid phase formation. On the basis of the above concept, the effect of MgO , Mg_3N_2 , Al_2O_3 and AlN -additions to a pure Si_3N_4 powder have been studied in detail and the resulting material properties: densification, creep and high temperature strengths have been determined. It has been shown, that the additives, which in small amounts strongly accelerate the densification process, are also derogatory for the creep and high temperature strengths, because of the formation of a Mg-silicate along the grain boundaries. This silicate softens around 1300°K . At low temperatures this material has good properties because of the special microstructure formation. Analogically, in case of Al_2O_3 and AlN addition, the solution of alumina in the Si_3N_4 lattice results in better high temperature properties, at the cost of reduced compressibility and low temperature strengths. In comparison, HPSN without additions, shows good all-round properties. The experiments indicate that the demand for a glass-free HPSN can not be diverted. The properties of such a material are totally unsatisfactory. Based on the results, it may be concluded, that HPSN is a dispersion of crystalline Si_3N_4 in an amorphous matrix (glass content between 4 - 10 vol %). Depending on the amount and composition of the boundary phase (silicate glass) widely varying material properties may be obtained. This glass phase is thus the starting block for further research on these materials.

Inhaltsübersicht

	Seite
1.	Einleitung 3
1.1.	Aufgabenstellung 9
1.2.	Grundsätzliches zur Durchführung 9
2.	Verfahrensentwicklung zur Probenherstellung 10
2.1.	Stand der Technik und zur Verfügung stehende Ausgangspulver 10
2.2.	Pulverpräparation 12
2.2.1.	Mahlen der Ausgangspulver 12
2.2.1.1.	Problematik der Mahlung 12
2.2.1.2.	Problemlösung 13
2.2.2.	Grünlingsherstellung 17
2.3.	Heißpressen 19
2.3.1.	Problematik des Heißpressens 19
2.3.2.	Problemlösung 21
2.4.	Zusammenfassende Verfahrensbeschreibung 22
3.	Einfluß verschiedener Verfahrens- und Materialparameter auf das Heißpreßverhalten und die Gefügeausbildung von HPSN 23
3.1.	Verfahren zur Gefügebeschreibung 24
3.1.1.	Dichtemessung 24
3.1.2.	Keramographische Untersuchung 24
3.1.2.1.	Schliffe, geätzt und ungeätzt 25
3.1.2.2.	REM-Aufnahmen von Bruchflächen 27
3.1.3.	Fremdphasenanalysen 27
3.1.3.1.	Röntgenographie 27
3.1.3.2.	Elektronenstrahlmikrosonde 28
3.2.	Heißpreßverhalten und Gefügeausbildung 29
3.2.1.	Messung und Beschreibung der Sinterkinetik 29
3.2.2.	Einfluß der spezifischen Oberfläche des Ausgangspulvers 31
3.2.3.	Einfluß des SiO_2 -Gehaltes des Ausgangspulvers 33
3.2.4.	Einfluß des MgO -Eintrags beim Mahlen auf die erzielbare Dichte von HPSN 37
3.2.5.	Einfluß der Sintertemperatur und des Preßdrucks 38
3.2.5.1.	HPSN mit 3 % MgO 38
3.2.5.2.	HPSN ohne Zusatz 39
3.2.6.	HPSN mit verschiedenem MgO -Zusatz 40
3.2.7.	HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Zusatz 46
3.2.8.	HPSN mit verschiedenem Al_2O_3 -Zusatz 49

	Seite	
3.2.9.	HPSN mit verschiedenem AlN-Zusatz	51
4.	Kriechversuche	54
4.1.	Prinzipielles zum Biegekriechversuch	54
4.2.	Kriechversuche im Vakuum	58
4.3.	Kriechkurvenverlauf bei HPSN	60
4.3.1.	Kriechkurvenverlauf unter konstanter Temperatur und Spannung	62
4.3.2.	Kriechkurvenverlauf unter konstanter Spannung mit Temperaturwechseln	65
4.3.3.	Kriechkurvenverlauf bei konstanter Temperatur mit Spannungswechseln	66
4.4.	Einfluß der verschiedenen Zusätze auf das Kriechverhalten von HPSN	67
4.4.1.	HPSN ohne sinterfördernde Zusätze mit unterschiedlichem SiO ₂ -Gehalt	68
4.4.2.	HPSN mit MgO-Zusatz	70
4.4.3.	HPSN mit Mg ₃ N ₂ -Zusatz	73
4.4.4.	HPSN mit Al ₂ O ₃ -Zusatz	75
4.4.5.	HPSN mit AlN-Zusatz	78
4.4.6.	Atmosphäreneinfluß auf das Kriechverhalten von HPSN	80
5.	Festigkeitsuntersuchungen und Bruchverhalten	83
5.1.	Raumtemperatur und Heißbiegefestigkeit verschiedener HPSN-Sorten	86
5.2.	Bruchverhalten in Biegefestigkeits- und Kriechversuchen	89
6.	Diskussion der Ergebnisse	95
6.1.	Wirkungsweise der Zusätze auf das Verdichtungsverhalten und die Gefügeausbildung	95
6.2.	Einfluß der Zusammensetzung und der Gefügeausbildung auf das Kriechverhalten	100
6.2.1.	Kriechmechanismus	100
6.2.2.	Kriechgeschwindigkeit	110
6.3.	Atmosphäreneinfluß	112
6.4.	Einfluß der Zusammensetzung und der Gefügeausbildung auf die Festigkeit und das Bruchverhalten	113
7.	Zusammenfassung und Folgerungen	116
	Literaturverzeichnis	121

1. Einleitung

Unter dem Eindruck einer drohenden Rohstoffverknappung werden in letzter Zeit mehr und mehr werkstoffwissenschaftliche Arbeiten mit dem Ziel des Ersatzes herkömmlicher (knapper) Werkstoffe durch völlig neue Materialien, deren Quellen als gesichert angesehen werden, von staatlicher Seite gefördert /1/.

Dabei sind Werkstoffe von besonderem Interesse, welche zusätzlich zu dem erwähnten Gesichtspunkt eine weitgehende Verbesserung bekannter Maschinen und Apparate und eine Schaffung oder Konstruktion einer neuen, überlegenen Maschinengeneration ermöglichen. Auf der Liste solcher Maschinen sind ganz oben solche zu finden, welche Verbrennungsenergie in mechanische Arbeit umwandeln. Diese Energie nämlich wird heute noch vorwiegend aus fossilen Energieträgern erzeugt, wovon das Erdöl als Brennstoff zum Betrieb von Wärmekraftmaschinen eine besondere Rolle einnimmt. Die zur Verfügung stehenden Vorräte fossiler Energieträger (hier insbesondere das Erdöl) sind jedoch schon heute so knapp, daß bei unverändertem Verbrauch eine weitgehende Erschöpfung dieser abzusehen ist.

Daher ist es unerlässlich, eben durch die Entwicklung neuartiger Werkstoffe, den Bau von im thermischen Wirkungsgrad erheblich verbesserten Wärmekraftmaschinen zu ermöglichen, die so maßgeblich zur Einsparung von knappen Energieträgern beitragen können.

Eine Gruppe von Werkstoffen, auf die in dieser Hinsicht größte Hoffnungen gesetzt wird, sind die Sonderkeramiken /3 - 8/. An einer Übersicht kann verdeutlicht werden, welche Vorteile sich, am Beispiel einer Verbrennungsgasturbine, durch den Ersatz von metallischen Werkstoffen durch keramische einstellen (Abb. 1).

Vom Potential her übertreffen Hochleistungskeramiken, wie aus der Darstellung ersichtlich, selbst die besten, zur Zeit angewendeten Hochtemperaturlegierungen erheblich.

Es ist jedoch nicht einfach, keramische Materialien in analoger Weise zu metallischen als Konstruktionswerkstoffe für moderne

Wärme­kraft­ma­schin­en ein­zu­set­zen. So wa­ren Ver­su­che, et­wa seit dem 2. Welt­krieg, der Hoch­leis­tungs­ker­a­mik Ein­gang in den Bau von Gas­tur­bi­nen zu ver­schaf­fen, bis­her nicht von durch­schla­gen­dem Er­folg. Grund da­für ist die Sch­wie­rig­keit der Bewäl­ti­gung der aus ih­ren be­son­de­ren phy­si­ka­lisch-chemi­schen Ei­gen­schaften re­sultie­ren­den Pro­ble­me, ins­be­son­de­re der inhä­ren­ten Spröd­ig­keit. Es wur­den in viel­fäl­ti­gen Ex­per­i­men­ten Oxide, Ni­tri­de, Kar­bi­de, Silizi­de und Cer­mets auf ih­re Tau­g­lich­keit un­ter­sucht und letz­tlich ver­wor­fen.

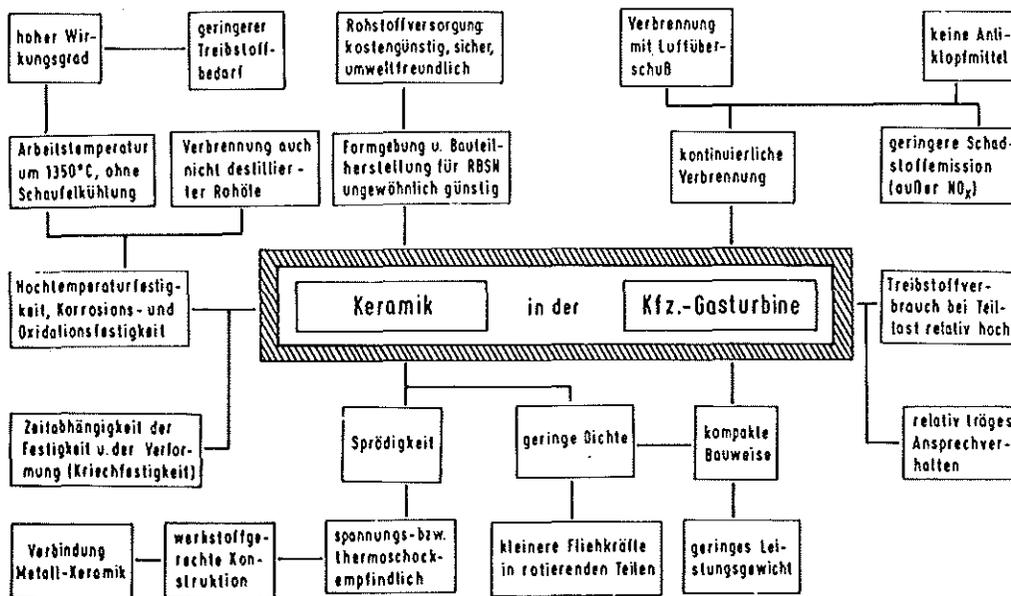


Abb. 1: Schaubild: Keramik in der Gasturbine /2/

Aus einer späteren, basalen Umschau aus etwa 250 verschiedenen Werkstoffen kristallisierten sich seit etwa 20 Jahren Siliziumkarbid und Siliziumnitrid als Verbindungen mit erfolgversprechenden Eigenschaften heraus /9 - 13/.

Sieht man einmal von dem ausgesprochen spröden Materialverhalten (sehr hoher E-Modul, sehr geringe Bruchdehnung) ab, zeichnet sich Siliziumnitrid (Si_3N_4) durch eine ausgezeichnete Kombination sehr günstiger Eigenschaften, sowohl auf dem physikalisch-chemischen, als auch dem mechanischen Bereich aus.

Diejenigen Probleme, welche von der Sprödigkeit des Werkstoffs

aufgeworfen werden, müssen durch einen Umdenkprozeß auf der konstruktiven Seite umgangen werden. So muß man sich darauf einstellen, daß mechanische oder thermische Spannungsüberhöhungen nicht, wie bei Metallen gewohnt, durch plastische Vorgänge im Bereich der Spannungsspitzen abgebaut werden können, sondern, zumindestens im Bereich unterhalb von 1273 K, Materialschädigungen oder katastrophales Bauteilversagen zur Folge haben.

Hier kann zwar bereits bei der Herstellung durch entsprechende Technologien das Auftreten von Inhomogenitäten und Gefügefehlern verhindert und so Einfluß auf die bei Keramiken (wegen der Sprödigkeit) im allgemeinen vorliegenden statistischen Verteilung (siehe Kap. 5) von mechanischen Materialdaten genommen werden. Jedoch bleibt die vollständige Umgehung der konstitutionsbedingten Schwierigkeiten eine Problemstellung für die keramikgerechte Konstruktion, die unter Vermeidung von hohen (Zug-) Spannungen entsprechende Global- und Detaillösungen anbieten muß (z. B. Berücksichtigung großer Sicherheitsfaktoren bzw. entsprechende werkstoffgerechte Verbindungen Keramik-Keramik, Keramik-Metall).

Den hier vorliegenden, durchaus lösbaren Problemen stehen jedoch bei weitem diejenigen Materialeigenschaften gegenüber, die in ihrer Kombination eine ausgezeichnete Thermoschockbeständigkeit bewirken und eine sehr hohe Einsatztemperatur, selbst in korrosiver Atmosphäre erlauben.

So erscheint Si_3N_4 bisher als der einzige Werkstoff, der sowohl die mechanischen, als auch die thermischen Beanspruchungen für eine Verbrennungsgasturbine von 20 - 600 kW, mit einer Drehzahl von $5 \cdot 10^4 - 11 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ und einer Gaseintrittstemperatur von 1573 K, in einer angemessenen Standzeit schadlos übersteht /9 - 13/.

In diesem Zusammenhang darf jedoch nicht übersehen werden, daß nicht beide, heute zur Verfügung stehenden Si_3N_4 -Sorten, nämlich das RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) und das HPSN (Hot Pressed Silicon Nitride), die gleichen Voraussetzungen für den Einsatz in einer solchen Turbine mitbringen. Anschaulich wird diese Tatsache, wenn man die Herstellung der beiden Produktvarianten und die aufgrund der Herstellung recht verschiedenen Eigenschaften betrachtet.

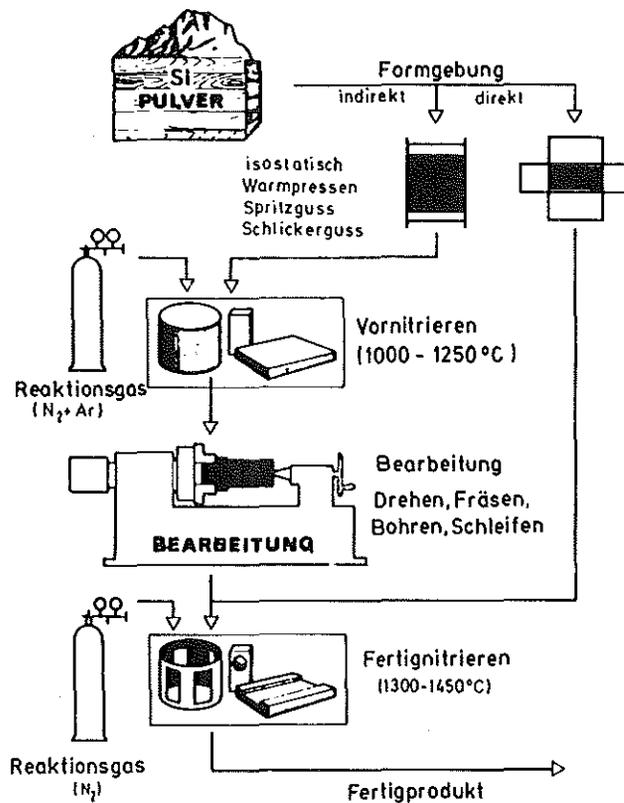


Abb. 2: Fließschema der Herstellung von RBSN /14/

Für die Herstellung von RBSN / 14 - 19/ (Abb. 2) ist das Ausgangsprodukt Siliziumpulver, welches in der zur Verfügung stehenden Kornverteilung und der vorliegenden Zusammensetzung speziell auf die Erzeugung von RBSN abgestimmt sein muß. Aus diesem Pulver wird durch ein Formgebungsverfahren (so z. B. Pressen, Schlicker- und Spritzgießen oder Strangpressen) ein poröses Siliziumformteil hergestellt, sei es als Halbzeug oder direkt in der endgültigen Geometrie. Dieses wird nun in einer Atmosphäre von Stickstoff und reduzierendem Wasserstoff gesintert. Dabei ist es notwendig, die Reaktion thermisch zu kontrollieren und zu steuern, da die Nitridation von Silizium stark exotherm ist und daraus resultierende Temperaturüberhöhungen über den Siliziumschmelzpunkt hinaus zu Materialfehlern führen.

Es ist möglich, den Sintervorgang in einem frühen Stadium zu unterbrechen und das Formteil, welches dann bereits eine ausreichende Festigkeit besitzt, spanend zu bearbeiten. Im Anschluß daran kann es, auch bei komplizierten Formen, maßhaltig fertig nitridiert werden.

Das entstehende Produkt besteht überwiegend aus der bei Temperaturen < 1600 K bevorzugt gebildeten α -Modifikation von Si_3N_4 und ist typischerweise porös. Das Porenvolumen beträgt ca. 15 - 20 %. Der Gehalt an Verunreinigungen ist bei gutem Material sehr gering. Hieraus resultieren zwar ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften, jedoch müssen, als Folge der großen Porosität, Einbußen in der Festigkeit hingenommen werden (Abb. 4).

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Formteilen aus HPSN dient α - Si_3N_4 -Pulver, welches in einem Nitridierprozeß, analog zur Erzeugung von RBSN, gewonnen wird /28 - 43/ (Abb. 3).

Dieses Pulver muß ebenfalls in der Kornverteilung und der Zusammensetzung den Anforderungen für das Heißpressen angepaßt werden. Da Si_3N_4 wegen des sehr geringen Diffusionskoeffizienten äußerst schlecht sintert, wird zur vollständigen Verdichtung im allgemeinen ein Sinterhilfsmittel benötigt, welches eine bei Sintertemperatur flüssige Phase bildet, über die der Materialtransport ermöglicht wird.

Durch Heißpressen erhält man Material von theoretischer Dichte, welches je nach den aufgebrachten Bedingungen (Temperatur, Zeit, Druck) eine mehr oder weniger vollständige, irreversible Umwandlung zur β -Modifikation von Si_3N_4 erfahren hat. Das (zumindest beim einachsigen Pressen) in nur einfachen Geometrien erhältliche Produkt zeichnet sich durch eine wesentlich höhere Festigkeit als RBSN aus. Diese Festigkeit geht jedoch bei Temperaturen oberhalb 1273 K bis unter das Niveau des reaktionsgesinterten Materials zurück (Abb. 4). Dies hat seine Ursache in einer in diesem Temperaturbereich beginnenden Erweichung der zum Heißpressen notwendigen Flußmittelphase.

Die Eigenschaften der Flußmittelphase werden im wesentlichen durch deren Zusammensetzung bestimmt.

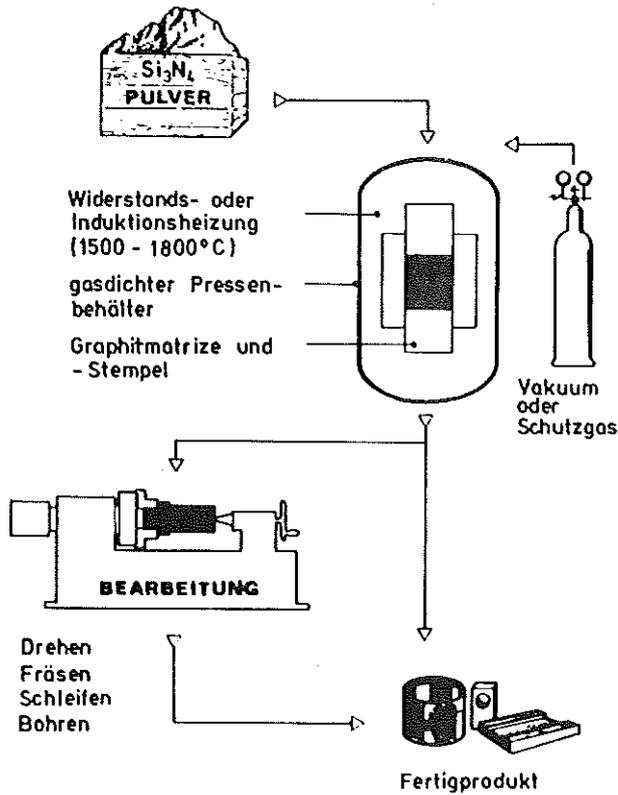


Abb. 3: Fließschema der Herstellung von HPSN /14/

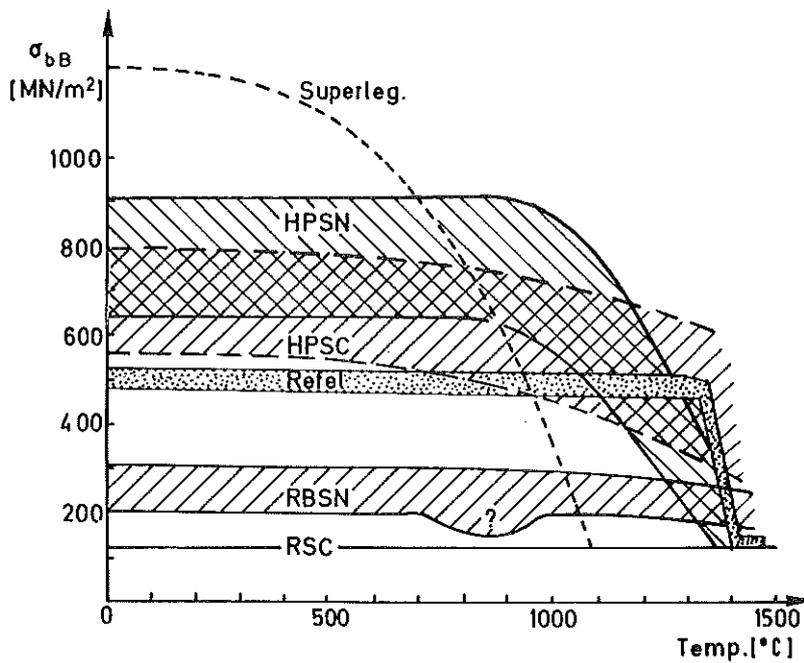


Abb. 4: Vergleich der Festigkeiten von verschiedenen keramischen Materialien mit einer im Turbinenbau gebräuchlichen Sonderlegierung /44/

1.1. Aufgabenstellung

Obwohl sich eine Reihe von Arbeiten in den letzten Jahren mit der Problematik des Drucksinterns von Si_3N_4 beschäftigt haben /20 - 43/, gibt es keine umfassenden Experimente, die den Einfluß verschiedener möglicher Sinterhilfen auf die Eigenschaften von HPSN im Detail beschreiben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Variation von Art und Gehalt verschiedener Zusätze (MgO , Mg_3N_2 , Al_2O_3 , AlN) deren Auswirkungen auf Stoff- und Gefügeparameter zu untersuchen. Als maßgebliche Charakterisierungsmethode für die besonders interessierenden Hochtemperatureigenschaften sollen 4-Punkt-Biege- und Kriechversuche für die verschiedenen modifizierten HPSN-Sorten durchgeführt werden.

Dabei soll Aufschluß über die Kriechkinetik gewonnen und festgestellt werden, ob für das Kriechen für HPSN die umgebende Atmosphäre einen Einfluß hat. Als Folgerung aus den Ergebnissen dieser und weiterer werkstoffkundlicher Untersuchungen (Warm- und Kaltfestigkeit), sollen Wege aufgezeigt werden, wie eine HPSN-Qualität mit stark verbessertem Kriechverhalten, aber auch sonst guten Eigenschaften (insbesondere: Festigkeit) hergestellt werden kann.

1.2. Grundsätzliches zur Durchführung

Zu diesem Zweck wurden 120 verschiedene HPSN-Qualitäten hergestellt, wobei zum einen der Einfluß von verschiedenen Sinterparametern auf die Verdichtung (Temperatur, Druck, Korngröße, Zusammensetzung des Ausgangspulvers), zum anderen gezielt, bei unter gleichen Bedingungen hergestellten Sorten, die Auswirkung der Zusammensetzung (Sinterhilfsmittel) auf wichtige Materialdaten, insbesondere das Kriechverhalten, untersucht werden konnte.

Hierzu wurden umfangreiche Kriechversuche, in einem Temperaturbereich von 1473 K bis 1748 K und Spannungen von 60 - 120 Nmm^{-2} durchgeführt, wobei die jeweiligen gemessenen Spannungs- und Temperaturabhängigkeiten zur Ermittlung der Kriechkinetik von HPSN herangezogen wurden.

Desweiteren wurde die Auswirkung der verschiedenen Sinterhilfsmittel auf die Kalt- und Warmfestigkeit untersucht.

Die in den Kriechversuchen und den Festigkeitsmessungen erhaltenen Ergebnisse erlauben, unter Berücksichtigung der verdichtungskinetischen Meßwerte sowie der Mikrostrukturanalyse, eine weitgehende Aufschlüsselung der Wirkungsweise der für die Eigenschaften von HPSN so wichtigen Flußmittelphase.

Dies ist umso genauer möglich, als im Verlauf der Arbeit die Herstellung eines sehr reinen, aber vollständig verdichteten HPSN als Vergleichsmaterial ermöglicht wurde.

Hierzu dienten die umfangreichen Versuche zur Ermittlung des Sinterverhaltens verschieden aufbereiteter Pulverqualitäten, die der Herstellung der für die eigentliche Untersuchung benötigten HPSN-Sorten mit verschiedenen Zusätzen vorangestellt wurden. Die unterschiedliche Aufbereitung des Pulvers betrifft rein verfahrenstechnische Maßnahmen, wie Mahlung, Grünlingsherstellung und Wahl der Sinterbedingungen. Dabei wurden zum Teil neue Wege beschritten. Diese sind in dem folgenden Kapitel 2. näher dargelegt.

2. Verfahrensentwicklung zur Probenherstellung

2.1. Stand der Technik und zur Verfügung stehende Ausgangspulver

Wie bereits eben angesprochen, kann eine vollständige Verdichtung von Si_3N_4 nur unter besonderen Umständen erreicht werden. Ein eingeführtes Verfahren ist das Drucksintern bei Temperaturen in der Größenordnung der Zersetzungstemperatur von Si_3N_4 (2173 K). Zur Erleichterung der notwendigen Stofftransportvorgänge wird ein Sinterhilfsmittel zugesetzt. Dies ist üblicherweise MgO.

Si_3N_4 stellt eine sauerstoffaffine Verbindung dar, was zur Folge hat, daß die Pulverpartikeloberflächen immer von einer SiO_2 -Schicht bedeckt sind. Die Dicke dieser Schicht ist stark von den Herstellungsbedingungen des Pulvers abhängig. Die SiO_2 -Gehalte betragen im allgemeinen 2 - 4 %. Bei einer Sintertemperatur über

1823 K bildet dieses SiO_2 mit dem zugesetzten MgO eine flüssige Silikatphase, die ihrerseits sowohl Umlagerungsprozesse im frühen Sinterstadium, als auch Lösungs- und Diffusionsprozesse, die für spätere Sinterstadien geschwindigkeitsbestimmend sind, positiv beeinflusst (s. Kap. 3.2.). Diese Silikatschmelze jedoch erstarrt beim Abkühlen (weitgehend) amorph und bewirkt durch eine Erweichung bei Temperaturen zum Teil schon im Bereich von 1273 K eine Verschlechterung der Hochtemperaturfestigkeit.

Statt MgO können auch andere Metalloxide (z. B. Y_2O_3 , Fe_2O_3 u.a.) verwendet werden, deren Wirkung beim Drucksintern der des MgO ähnlich ist.

Zu Beginn der Arbeit war der Entwicklungsstand des Heißpressens von Si_3N_4 der, daß ausschließlich mit Sinterhilfsmitteln vollständig verdichtete Formteile herstellbar waren. Zu einem detaillierten Vergleich der Wirkungsweise verschiedener Preßhilfsmittel wäre es jedoch von großer Bedeutung, als Bezugsmaterial ein möglichst reines, aber theoretisch dichtes HPSN zur Verfügung zu haben.

Als Ausgangspulver standen 3 verschiedene Chargen α - Si_3N_4 -Pulver der Firma H. C. Starck, Goslar zur Verfügung. Die spezifische Oberfläche im Anlieferungszustand beträgt ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$, das Verhältnis von α - Si_3N_4 / β - Si_3N_4 ist $> 90/10$.

Die Pulver haben folgende Zusammensetzungen:

	N	O	Mg	Ca	Al	Fe	C* %
Charge 1	37,6	0,95	0,05	0,1	0,2	0,1	0,8
Charge 2	38,0	0,9	0,05	0,1	0,2	0,1	0,4
Charge 3	38,5	0,95	0,01	0,05	0,1	0,05	0,45

* als SiC

Hinsichtlich der Verunreinigung an Metalloxiden und an SiO_2 stellen diese Pulver einen hohen qualitätsmäßigen Standard im Vergleich zu anderen erhältlichen Pulvern dar und bieten somit die Möglichkeit einer, von Nebeneinflüssen aus der Zusammensetzung nicht verfälschten Untersuchung von zusatzlosen und mit Sinterhilfsmitteln versetzten HPSN-Sorten.

2.2. Pulverpräparation

Aus einer Literaturumschau in Arbeiten, die sich mit dem Heiß-pressen von Si_3N_4 beschäftigt haben, /20 - 43/ geht hervor, daß zur Herstellung von HPSN ein möglichst feines Ausgangspulver zur Verfügung stehen sollte. In einer vorangegangenen Arbeit /38/ hatte sich gezeigt, daß Pulver mit einer Oberfläche von $7 \text{ m}^2/\text{g}$ zur zusatzlosen Verdichtung noch nicht hinreichend fein genug sind. Diese Pulver können durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle auf eine beträchtlich größere Oberfläche gebracht werden, als dies dem Anlieferungszustand entspricht.

2.2.1. Mahlen der Ausgangspulver

2.2.1.1. Problematik der Mahlung

Bei der Mahlung zeigen sich zwei gravierende Probleme:

- . Zum einen wird das Mahlgut durch den unvermeidlichen Mahlkörper- und -gefabrieb verunreinigt.

Ein solcher Abrieb tritt sogar bei Verwendung von Keramik- oder Hartmetallgefen in der Größenordnung von mehreren Prozenten auf, da Si_3N_4 äußerst hart und somit abrasiv ist. Diese Verunreinigungen, seien es nun Al_2O_3 , SiO_2 , WC + Co oder Eisen, lassen sich jedoch nicht, oder nur mit großem Aufwand, in keinem Fall aber ohne das Pulver weiter zu verändern, aus dem Mahlgut entfernen. Dies könnte zwar durch eine Säurebehandlung mit anschliesender Nachwaschung geschehen, jedoch hat bei feinen Pulvern die Einwirkung von Feuchtigkeit einen stark hydrolyisierenden Effekt (Gl. 2).

- . Zum anderen wird durch die starke Zerkleinerung des Pulvers die spezifische Oberfläche soweit erhöht, daß es an Luft, insbesondere unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit rasch zu großen Teilen oxidiert bzw. hydrolysiert wird.



Aus diesem Grunde ist es in praxi unmöglich, hochfein gemahlene Si_3N_4 -Pulver von aus der Mahlung stammender (z. B.) Eisenverunreinigung durch (z. B.) HCl-Wäsche zu reinigen, weil dabei der größte Teil des Nitrids von der wässrigen Lösung hydrolysiert würde. Dabei ist die Reaktion (2) wegen des entstehenden Ammoniaks durch dessen charakteristischen Geruch qualitativ markant zu überprüfen.

Wie bereits oben angesprochen, kann zur Herstellung von zusatzlosem HPSN nicht auf eine Nachmahlung der Ausgangspulver verzichtet werden. Dabei müssen jedoch Vorkehrungen getroffen werden, um die unzulässige Kontamination mit Fremdstoffen und auch eine hohe Sauerstoffaufnahme während oder nach der Mahlung zu verhindern.

Zwar ist es an anderer Stelle /39/ gelungen, nicht besonders aufbereitete Si_3N_4 -Pulver vollständig zu verdichten, jedoch ist die dazu angewendete HIP-Technik (Heiß-Isostatisches-Pressen) äußerst aufwendig, zur Erreichung der notwendigen hohen Drucke (> 1500 bar) aber unabdingbar. In der vorliegenden Arbeit wird die Technik des einachsigen Pressens in Graphitmatrizen angewendet, wobei der applizierbare Druck durch die Festigkeit des Matrizenmaterials nach oben begrenzt wird.

2.2.1.2. Problemlösung

Zur Bewältigung der oben erwähnten Probleme wurden eigens Formteile aus Si_3N_4 (HPSN und RBSN) von der Industrie * hergestellt, die den Aufbau von Mahlgefäßen nach einer im Zuge dieser Arbeit entwickelten Konstruktion ermöglichen (Abb. 5).

In eine zylindrische Matrize (1) aus Aluminium wird konzentrisch ein zylindrisches Rohr (2) aus HPSN (RBSN) eingesetzt und mit O-Ringen (3) verspannungsfrei gelagert. Mittels des über einen Teflondichtring (4) von einem Aluminiumflansch (5) beaufschlagtem Gefäßboden (6), einer zylindrischen Scheibe aus HPSN

* Anna-Werk, Rödental-Oeslau

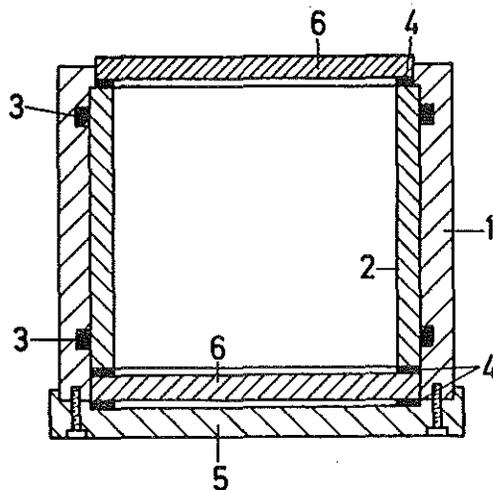
(RBSN), wird die Innenwandung gegen einen Bund in der Aluminiummatrize gepreßt. Das Gefäß wird mit einem in den Abmessungen dem Gefäßboden entsprechenden Deckel aus HPSN (RBSN) unter Dazwischenschaltung eines weiteren Teflonringes geschlossen.

Das Gefäß hat folgende Abmessungen:

$$\begin{aligned} D_{\text{innen}} &= 60 \text{ mm} \\ H &= 60 \text{ mm} \quad \rightsquigarrow \quad V_{\text{gesamt}} = 170 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Als Mahlkörper werden industriell bereits hergestellte Lagerkugeln aus HPSN von 8 mm \varnothing verwendet.

Auf diese Weise wird erreicht, daß das Si_3N_4 -Pulver nur mit arteigenem Abrieb kontaminiert wird, dessen Gesamtmenge bei ca. 1 % bezogen auf die Pulvereinwaage liegt. Der Eintrag an MgO liegt dementsprechend bei 0,05 % (das industriell hergestellte HPSN enthält 2 % MgO als Sinterhilfsmittel). Der Einfluß dieser geringen MgO-Verunreinigung wird im folgenden noch gesondert dargestellt (Kap. 3.2.4.).



- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1: Aluminium-Matrize | 4: Teflondichtung |
| 2: Si_3N_4 -Zylinder | 5: Aluminiumflansch |
| 3: O-Ring | 6: Si_3N_4 -Deckel |

Abb. 5: Mahlgefäß mit Si_3N_4 -Auskleidung

Als erstaunliche Tatsache muß festgestellt werden, daß die Gefäßauskleidungen aus HPSN und RBSN ein völlig gleiches Abrieb-

verhalten zeigen, obwohl RBSN eine Restporosität von ca. 20 % hat. Die Verwendung von RBSN-Mahlkugeln hat sich nicht bewährt, da dieses Material auf Grund der geringeren Dichte zu niedrige Massenkräfte entwickelt und außerdem der starken Prallbeanspruchung während des Mahlvorgangs im Dauereinsatz nicht standhält.

Um eine Oxidation während des Mahlens zu verhindern, wird eine Mahlflüssigkeit verwendet, die das Mahlgut ständig bedeckt und zur Vermeidung einer Hydrolyseierung möglichst wenig Wasser gelöst aufnehmen kann. Es haben sich organische Lösungsmittel besonders bewährt. Bei diesen Flüssigkeiten sollten Dichte und Viskosität so gering wie möglich sein, um den Mahlerfolg durch Dämpfung der Kugelbewegung nicht zu vermindern. Es bieten sich hier Aceton und Cyklohexan an, wobei der Sauerstoffeintrag wegen geringer Mengen gelösten Wassers bei ersterem zwar höher, aber auch die erreichbare spezifische Oberfläche des Mahlgutes wegen der geringeren Viskosität und Dichte gegenüber dem Cyklohexan meßbar höher ist.

Ein weiteres Optimierungsproblem besteht in der Füllung der zur Verfügung stehenden Mahlgefäße. Die in einer vorangegangenen Arbeit /38/ gemachten Erfahrungen wurden diesbezüglich erweitert. Die besten Ergebnisse, bei vergleichsweise geringem Abrieb, werden mit folgender Befüllung erreicht:

<u>170</u>	<u>ml</u>	<u>Gesamtvolumen</u>
50	ml	Si ₃ N ₄ -Pulver
13,5	ml	Mahlkugeln = 50 Stück
100	ml	Aceton (Cyklohexan)

In Abb. 6 ist die Zunahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Mahldauer zu ersehen. Der gleichzeitige Eintrag an Sauerstoff (Oxidation von Si₃N₄ zu SiO₂) kann Abb. 7 entnommen werden.

Nach einem leichten Anstieg des SiO₂ -Gehaltes mit zunehmender spezifischer Oberfläche steigt der Sauerstoffeintrag bei einer

Erhöhung der Mahldauer von 1200 auf 2500 min sehr stark an. Aus diesem Grunde wurden als Mahldauer 1200 min festgelegt; es ist zwar auch möglich, ein Pulver mit 600 min Mahldauer dicht zu sintern, jedoch nimmt die benötigte Zeit, wie eine Versuchsreihe gezeigt hat, erheblich zu (Vergl. Kap. 3.2.1.).

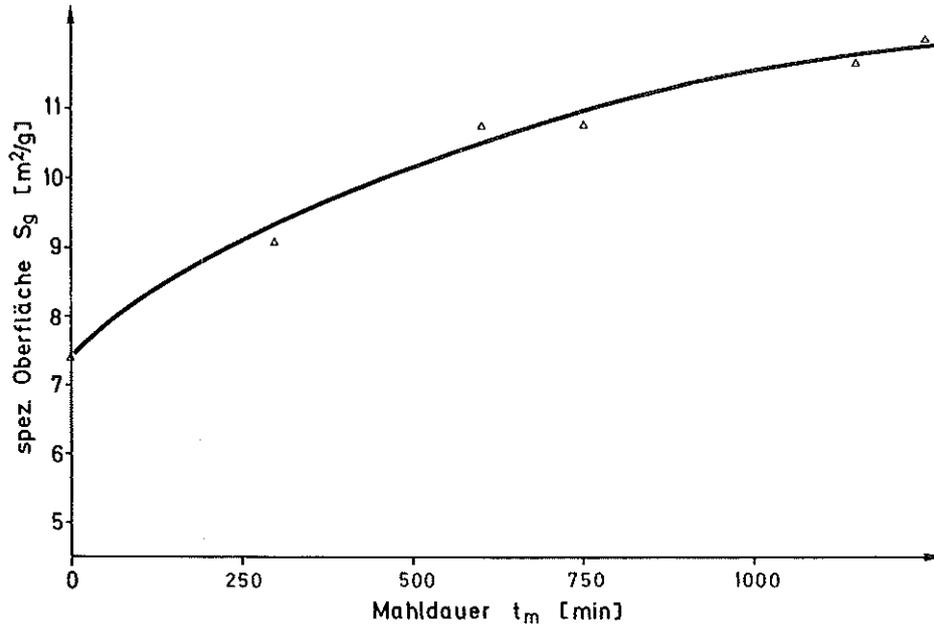


Abb. 6: Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch unterschiedliche Mahldauer

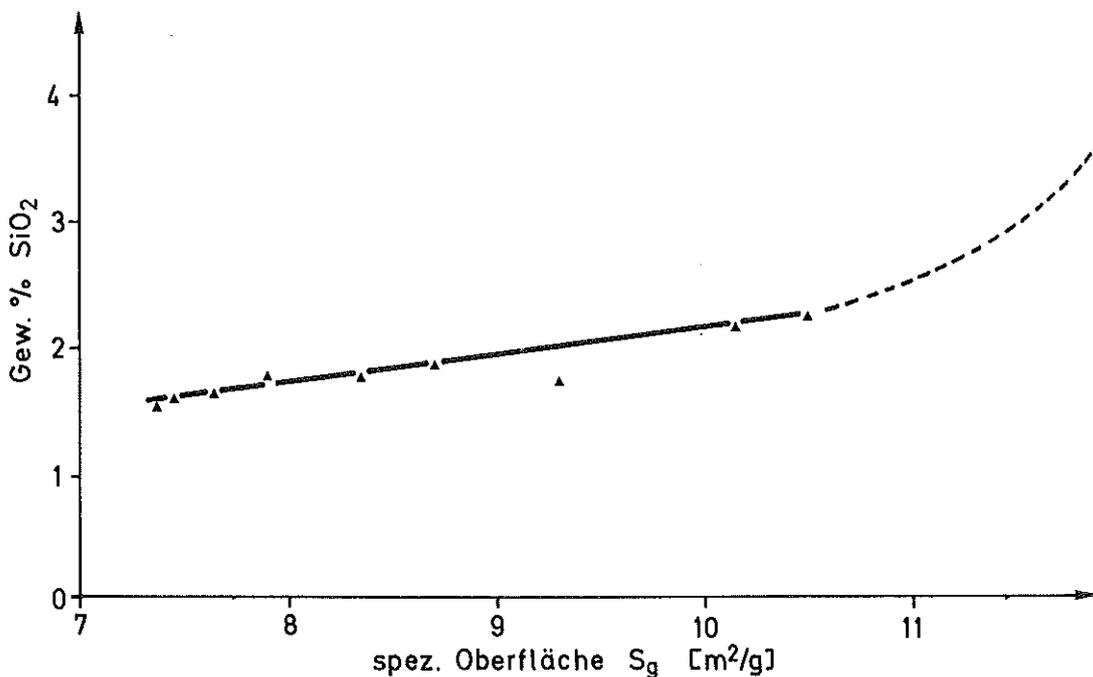


Abb. 7: SiO₂-Gehalt von Si₃N₄-Pulver in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche

2.2.2. Grünlingsherstellung

Neben der weitgehenden Ausschaltung des Abriebs- und Oxidationsproblems muß bei der weiteren Verfahrensweise nach dem Mahlen der bereits angesprochenen Oxidationsfreudigkeit des hochfein gemahlene Si_3N_4 -Pulvers Rechnung getragen werden. Um eine maßgebliche Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes auszuschließen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Pulver bis unmittelbar vor den Heißpreßvorgang unter dem Schutz der schon zum Mahlen verwendeten Flüssigkeit zu belassen. Um dieses zu ermöglichen, wurde eine besondere Technik entwickelt, die sowohl eine Oxidation des Pulvers ausschließt, als auch die Herstellung eines äußerst homogenen und ausreichend festen Grünlings gewährleistet.

Bei diesem Verfahren kann mittels der in Abb. 8 dargestellten Apparatur durch eine kombinierte Unter/Überdruckfiltration direkt aus der Mahlsuspension der Grünling als Filterkuchen hergestellt werden. Während der Filtration wird die Suspension mit Stickstoff durchspült, um eine Sedimentation größerer Partikel und eine daraus resultierende Inhomogenität des Grünlings zu verhindern. Durch den Stickstoff wird gleichzeitig der Druck in der Filterkammer aufgebaut.

Der entstandene Filterkuchen selbst kann in einer in die Apparatur integrierten Matrize mit Hilfe eines besonders konstruierten Druckstempels auf ca. 55 % der theoretischen Dichte verdichtet werden. Ein solcher Grünling hat etwa die Festigkeit von Tafelkreide und beinhaltet in seinem Porenvolumen die Reste der Mahlflüssigkeit. Durch diese Restfeuchte bleiben die Si_3N_4 -Partikel gegen Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit abgeschirmt, so daß auch in diesem Stadium der Präparation eine Bildung von SiO_2 weitgehend ausgeschlossen wird. Als Erfolg des so beschriebenen Herstellungsvorganges erhält man einen von Fremdstoffen weitgehend freien Grünling aus einem hochreaktiven Si_3N_4 -Pulver mit ca. $12 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifischer Oberfläche (BET-Messung).

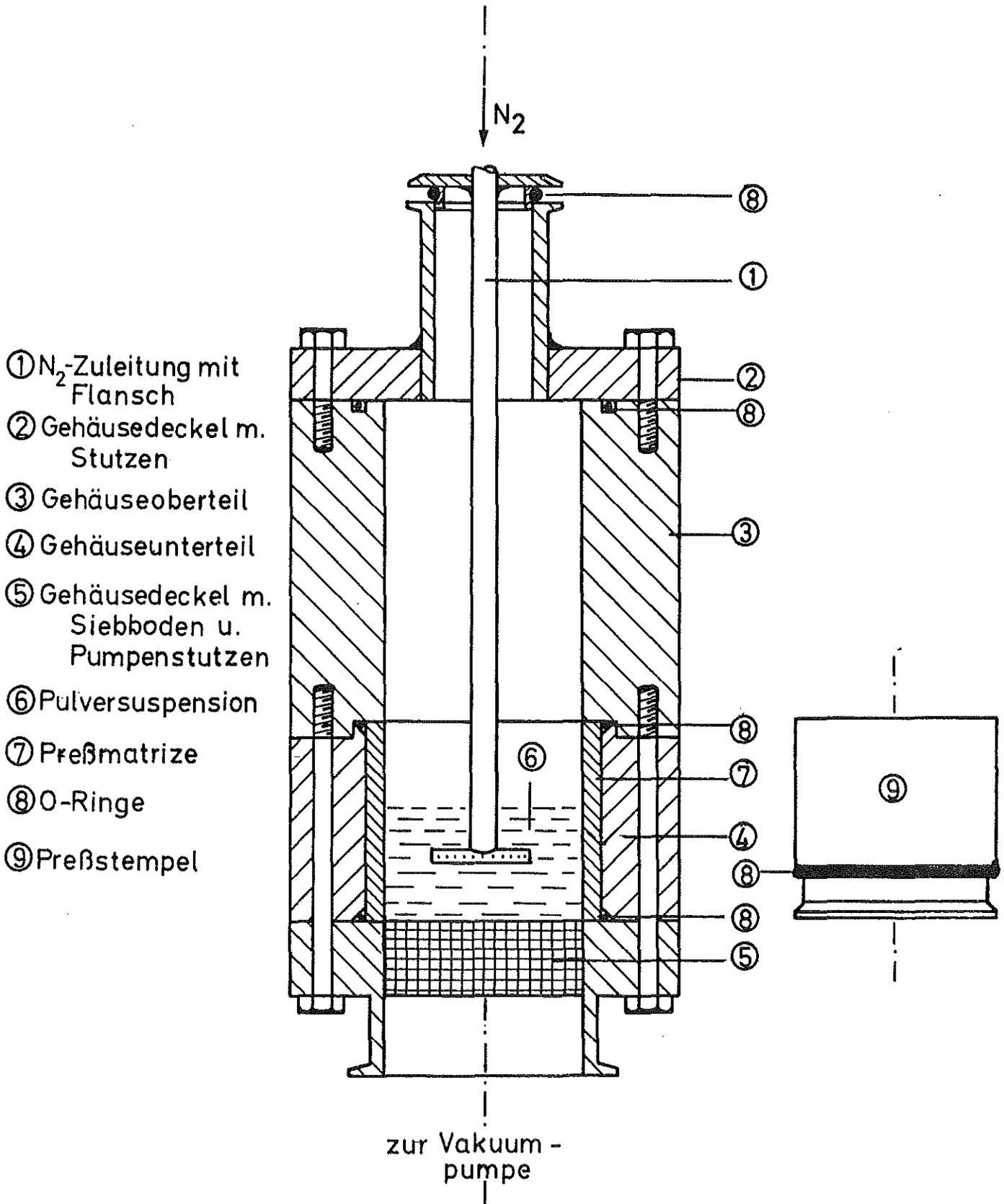


Abb. 8: Filterapparatur zur Herstellung von Si₃N₄ -
Grünlingen

2.3. Heißpressen

2.3.1. Problematik des Heißpressens

Die Randbedingungen für das Heißpressen werden sowohl durch das verwendete Matrizenmaterial, als auch durch die zur Verfügung stehende Anlage und durch die Eigenschaften von Si_3N_4 festgelegt. Die Preßparameter sind:

- . Sintertemperatur
- . Preßdruck
- . Sinteratmosphäre

Die für alle Versuche zur Verfügung stehende Drucksinteranlage besteht aus einem induktiv beheizten Vakuumofen mit hydraulischer Lastaufgabe über 2 gegenüberstehende, vertikale Stempel. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei 3073 K, die maximale Last bei $2 \cdot 10^5$ N. Der maximal mögliche Gasdruck im Innern beträgt $8 \cdot 10^4$ Pa.

Unter diesen Voraussetzungen begrenzt die thermodynamische Stabilität von Si_3N_4 die maximale Sintertemperatur: Unter Temperatureinwirkung wird Si_3N_4 in die elementaren Bestandteile gespalten. Der Stickstoffpartialdruck beträgt bei 2173 K $10,6 \cdot 10^4$ Pa /45-47/.

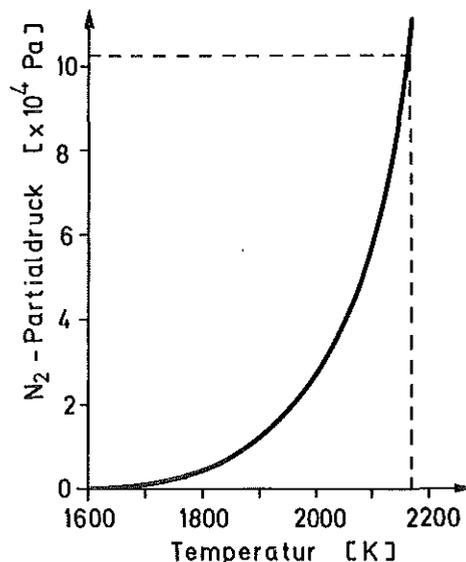
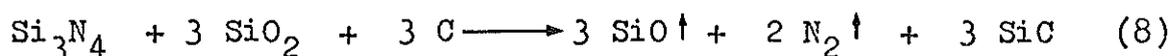
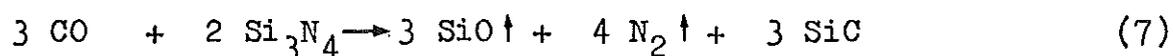
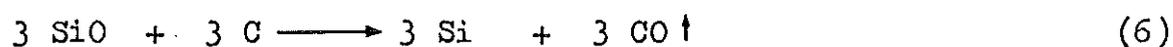
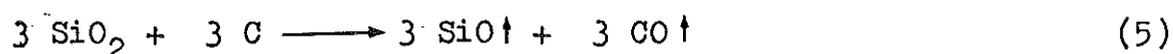
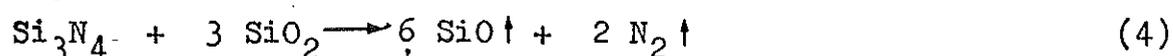
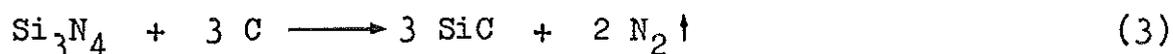


Abb. 9: Dissoziation von Si_3N_4 : Stickstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur, nach /47/

Die Dissoziation von Si_3N_4 gewinnt jedoch bereits ab Temperaturen ≥ 1900 K an Bedeutung, wenn der Stickstoffdruck die 10^4 Pa Grenze überschreitet. Jedoch werfen auch weitere, bei hohen Temperaturen ablaufende Reaktionen Probleme für das Heißpressen auf. Hier sind insbesondere Reaktionen mit dem Matrizenkohlenstoff zu erwähnen, welche ebenfalls ab 1900 K maßgebliche Gewichtsverluste an Si_3N_4 hervorrufen:



Dabei treten die Reaktionen (3, 5, 8) nur bei unmittelbarem Kontakt des Preßlings mit der Matrizenwand in Erscheinung. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, daß auch Umsetzungen über eine entstehende Gasphase ablaufen (4, 6, 7) müssen, wobei dem SiO_2 -Gehalt im Preßling eine bedeutende Rolle zukommt.

Um derartige Reaktionen während der Sinterung auszuschalten, sind eingehende Schutzmaßnahmen zur Verhinderung eines Stofftransports zwischen Preßling und Matrize notwendig (s. Kap. 2.3.2.).

Der maximale Preßdruck wird bei der Herstellung von kleinflächigen Proben durch die Druckfestigkeit des Matrizenmaterials begrenzt, welche für Spitzenprodukte des ausschließlich verwendbaren Elektrographits bei 150 Nmm^{-2} * liegt. Bei größeren Proben begrenzt die maximale Last der Sinteranlage den Druck, so daß hier auch mit weniger festen Graphitsorten gearbeitet werden kann. Versuche haben gezeigt, daß der applizierte Druck, in gleicherweise wie die Temperatur, nur in soweit auf die erreichbare Dichte des Endproduktes einen Einfluß hat, als eine charakteristische Größe überschritten werden muß (s. Kap. 3.2.4.).

Desgleichen wirkt sich ein unterschiedlicher Atmosphärendruck (hier zweckmäßigerweise Stickstoff) nicht erheblich auf die zu

* Ringsdorff-Werke, Bonn-Mehlem

erwartenden Gewichtsverluste aus. So wird in einem offenen System, und als solches muß der Heißpreßofen in Relation zur Probengröße angesehen werden, sich niemals ein Gleichgewicht einstellen können: Das Gleichgewicht wird durch den Partialdruck von Stickstoff und Silizium eingestellt. Entstehender Siliziumdampf kann aber immer an kälteren Apparaturteilen kondensieren und so, durch einen ständigen Siliziumunterschuß in der Atmosphäre, eine fortgesetzte Zersetzung bewirken. Hinzu kommt, daß der größere Teil der (unter Umständen) zu beobachteten Gewichtsverluste in der schon erwähnten Karbonierung seine Ursache findet. Diese Karbonierung läßt sich jedoch nicht durch die Variation des Atmosphärendrucks verhindern.

Die Auslegung der Drucksinteranlage als Vakuumofen stellt somit keinen gravierenden Nachteil dar, wenn die zu Gewichtsverlusten führenden Reaktionen auf andere Weise beherrscht werden können.

2.3.2. Problemlösung

Zur Unterbindung der unerwünschten Tiegelreaktionen bringt schon eine Auskleidung der Matrizenwand mit einem dünnen Film eines inerten Pulvers (Bornitrid) eine merkliche Verbesserung in Bezug auf die direkte Karbonierung (Gl. 3). Um jedoch die anderen, über die Gasphase ablaufenden Reaktionen zu unterbinden, reicht ein solcher Film, insbesondere bei Temperaturen über 2000 K, wie Versuche gezeigt haben, nicht aus. Eine einschneidende Verbesserung ergibt sich, wenn man den Preßling in einer großen Menge Bornitrid isoliert von der Matrizenwand einbettet (Abb. 10). Beim Preßvorgang verdichtet sich dieses Inertpulver soweit mit, daß ein Austausch von Material über die Gasphase zwischen Preßling und Matrizenwand weitgehend unterdrückt werden kann. Dieses Verfahren wurde bereits an anderer Stelle /40/ mit Erfolg angewendet und wird als "Pseudo-Isostatisches-Heißpressen" bezeichnet. Der über die Druckstempel aufgebrachte Druck wird bei dieser Technik nicht nur einachsrig auf dem Preßling übertragen, sondern es bildet sich, ähnlich wie bei einer hydrostatischen Pressung, ein Druck senkrecht zur eigentlichen Belastungsrichtung aus. Dieser Effekt verhindert die Ausbildung einer Preßtextur, wie sie beim einachsigen Pressen gewöhnlich auftritt /38/.

Der Hauptvorteil dieser Technik liegt jedoch, wie bereits erwähnt, in der guten Abschirmung des Grünlings gegen Karburierungsreaktionen. Dadurch ist es möglich, völlig unproblematisch Temperaturen weit über 2000 K bis hin zur Zersetzungstemperatur von Si_3N_4 für das Heißpressen anzuwenden. In Verbindung mit sehr hohen Drucken, die durch eine gute Graphitqualität erreicht werden können, ist es möglich, die nach dem vorausgehend beschriebenen Verfahren hergestellten Grünlinge ohne den Zusatz von sinterförderndem Flußmittel zu Probekörpern von theoretischer Dichte zu verpressen.

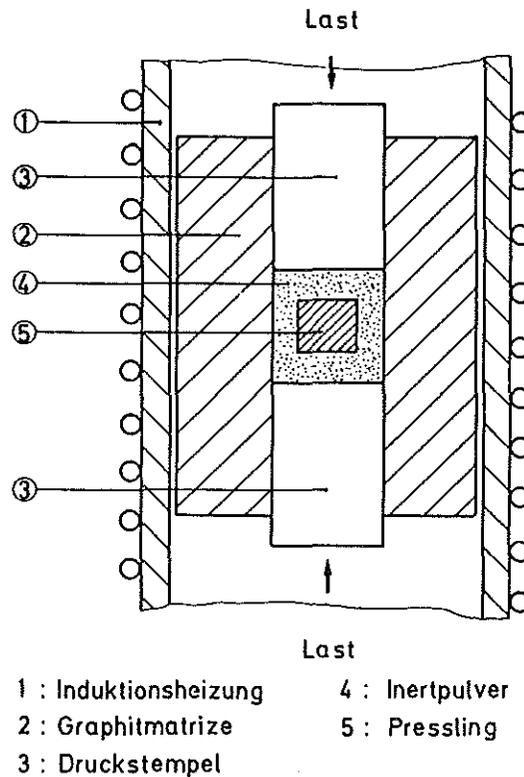


Abb. 10: Schnitt durch eine Graphitmatrize beim pseudo-isostatischen Heißpressen von Si_3N_4

2.4. Zusammenfassende Verfahrensbeschreibung

Eine kurze Zusammenfassung der einzelnen Verfahrensschritte soll die Besonderheiten der in dieser Arbeit angewendeten Präparations-technologie gegenüber den bisher angewendeten Verfahren nochmals deutlich herausstellen:

Um ein möglichst reaktives Si_3N_4 -Pulver zu erhalten,

wird das Rohpulver durch eine 1200 min Mahlung in einer Planetenkugelmühle unter Verwendung von Si_3N_4 -Gefäßen und -Kugeln bis zu einer BET-Oberfläche von ca. $12 \text{ m}^2/\text{g}$ aufgemahlen. Ein als Mahlflüssigkeit verwendetes organisches Lösungsmittel (Aceton, Cyklohexan) verhindert eine starke Oxidation (Hydrolyse) des sehr reaktiven Pulvers. Unter Vermeidung von Luftkontakt wird direkt aus der Mahlsuspension in einem Filtrationsprozeß der Grünling hergestellt. Dieser Grünling wird noch feucht in einer Bornitrid-Ummantelung in eine Graphitmatrize eingesetzt und mit dem späteren Preßdruck in der Matrize vorverdichtet. Nach dem vorsichtigen Ausheizen der Restfeuchte im Vakuum wird der Grünling bei einer Temperatur von 2123 K und einem Druck von $80 - 150 \text{ N mm}^{-2}$ in einer Stickstoffatmosphäre (700 Pa) ca. 120 Minuten heißgepreßt.

Die Unterschiede zu den herkömmlichen Verfahren

- . sehr reines, hochreaktives α - Si_3N_4 -Pulver
- . Erhaltung dieser Reaktivität bis zum Heißpressen
- . Anwendung von sehr hohen Sintertemperaturen und Drucken

sind verantwortlich für die Erzielung einer bisher noch nicht zur Verfügung stehenden Materialqualität.

3. Einfluß verschiedener Verfahrens- und Materialparameter auf das Heißpreßverhalten und die Gefügeausbildung von HPSN

Nach dem in 2.4. dargestellten Verfahren wurden 120 verschiedene HPSN-Proben aus den in 2.1. näher beschriebenen Pulvern hergestellt. Die Experimente bringen Aufschluß über den Einfluß der Pulverbeschaffenheit (Verunreinigung, spezifische Oberfläche) und der Preßbedingungen auf die Verdichtungskinetik einerseits, andererseits auch über die Ausbildung der Mikrostruktur von HPSN. Mit einer Reihe von gefügeanalytischen Verfahren kann die Mikrostruktur von HPSN sehr anschaulich beschrieben werden. Die erhaltenen Ergebnisse geben Aufschluß über die materialspezifischen Eigenschaften dieser Sonderkeramik.

3.1. Verfahren zur Gefügebeschreibung

Hierbei muß unterschieden werden zwischen der Fremdphasenanalyse, durch die die verschiedenen Gefügebestandteile identifiziert werden können, und solchen Methoden, die Einblick in die Mikrostruktur gewähren.

3.1.1. Dichtemessung

Die Messung der Dichte der einzelnen Proben gibt den ersten Aufschluß über die Materialqualität. Die Messung erfolgt für alle Proben in dieser Arbeit nach der Auftriebsmethode in Wasser. Für Proben mit offener Porosität muß hier jedoch das Eindringen von Wasser in die Probe verhindert werden. In unserem Hause ist deshalb ein Verfahren erarbeitet worden, bei dem poröse Proben mit einem leicht löslichen und niedrig schmelzendem Wachs versiegelt werden. Das Wachs dringt in die Poren ein ohne eine Schicht an der Probenoberfläche zu bilden, so kann das Volumen der Probe (und somit die Dichte) sehr genau bestimmt werden.

Diejenigen Proben, die im Bereich der theoretischen Dichte von Si_3N_4 liegen ($\text{TD} = 3,18 \text{ g cm}^{-3}$), können mittels eines keramographischen Schliffes auf (geschlossene) Restporosität untersucht werden. Die Betrachtung eines solchen Schliffes zeigt, daß auch Proben, deren Dichte etwas von der theoretischen Dichte abweicht, porenfrei verdichtet sind. Die für porenfreies Material gemessenen Dichtwerte liegen im Bereich von $3,16$ bis $3,20 \text{ g cm}^{-3}$, wobei die Werte streuen, ohne daß eine systematische Abweichung (etwa in Abhängigkeit vom Flußmittelgehalt) festzustellen wäre.

3.1.2. Keramographische Untersuchung

Durch einen Einblick in den Gefügebau von HPSN ist es möglich, die durch verschiedene Verfahrensparameter hervorgerufenen Unterschiede in der Mikrostruktur festzustellen. Diese können dann mit den jeweiligen, die Materialeigenschaften charakterisierenden Messungen korreliert werden. Erst diese Korrelation schafft die Möglichkeit, die Wirkung der Sinterhilfsmittel und Preßparameter auf die Eigenschaften von HPSN phänomenologisch herauszuarbeiten.

3.1.2.1. Schlifflinge, geätzt und ungeätzt

Die Anfertigung eines keramographischen Schlifflinges stößt bei einem so harten Material wie HPSN auf nur geringe Schwierigkeiten.

Nach einem Vorschleiff mit SiC-Papier grober Körnung (320,400) genügt ein Feinschleiff mit feinem SiC-Papier (600,800), um unter dem Lichtmikroskop eine Beurteilung des Materials (hinsichtlich seines Gehaltes an freiem Si und ggf. SiC) zu ermöglichen. Aussagen über evtl. vorhandene Restporosität sind jedoch erst möglich, wenn sich an die Schleiffbehandlung eine Politur mit Diamantpaste (3 μ m, 1 μ m) auf einem mittelharten Tuch bei hoher Drehzahl und hohem Druck anschließt. In der folgenden Abb. 11 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines porenfreien HPSN zu sehen. In der Matrix sind deutlich Partikel von freiem Si (a), SiC (b) und einer Silikatphase (c) zu sehen.

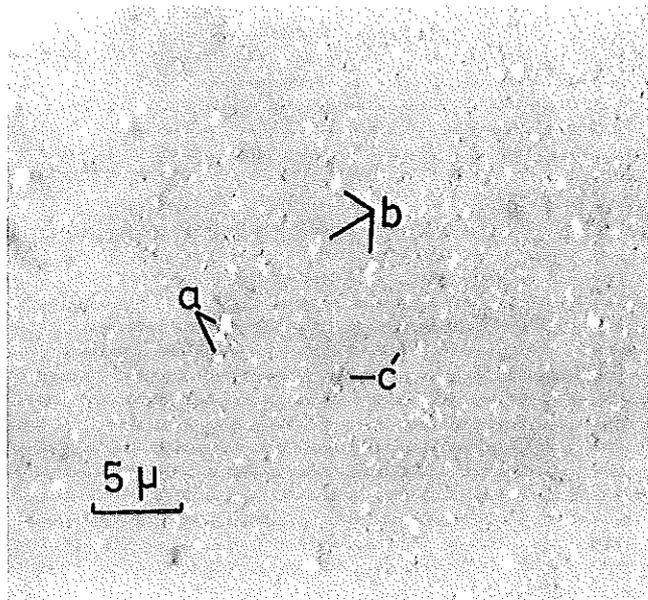


Abb. 11: Keramographischer Schleiff von HPSN mit verschiedenen Fremdphasen. Lichtmikroskopische Aufnahme

Um neben dem Vorkommen von Fremdphasen auch die Gefügestruktur

sichtbar zu machen, kann ein Schliff in einer eutektischen Schmelze von NaOH und KOH bei 673 K geätzt werden. Es handelt sich dabei um eine Korngrenzenätzung, da die Schmelze die Silikatphasen im Korngrenzenbereich bevorzugt angreift. Dabei kommt es insbesondere bei sehr feinkörnigem Material zur Überätzung, weil kleine Partikel völlig aus dem Gefüge herausgelöst werden. Zwar lassen sich geätzte Schliffe auch unter dem Lichtmikroskop beurteilen, jedoch bringt die größere Tiefenschärfe von raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) die Möglichkeit einer wesentlich besseren Beurteilung, wobei bei entsprechender Vergrößerung auch quantitative Aussagen über die vorliegende Korngrößenverteilung gemacht werden können (Abb. 12 und 13).

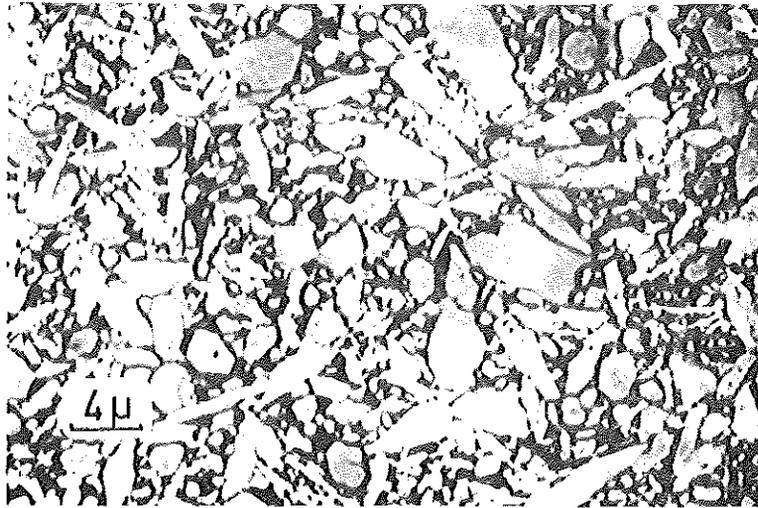


Abb. 12: Lichtmikroskopische Aufnahme von geätztem HPSN mit 2 % MgO

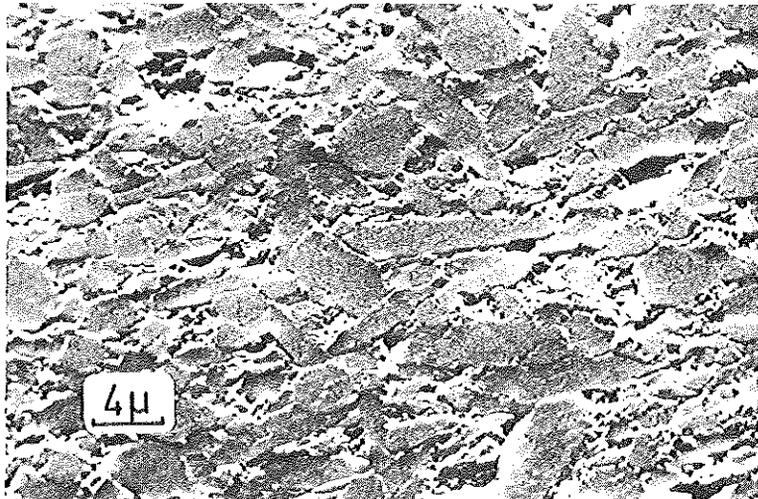


Abb. 13: REM-Aufnahme von geätztem HPSN mit 2 % MgO

3.1.2.2. REM-Aufnahmen von Bruchflächen

Eine sehr große Bedeutung für die Beurteilung eines HPSN-Gefüges kommt der Rasterelektronenmikroskopie zu. Wie oben schon erwähnt, liegt der Grund in einer wesentlich besseren Auflösung und Tiefenschärfe im Vergleich zum Lichtmikroskop. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, nicht nur ebene (geschliffene) Flächen, sondern auch Bruchflächen bei hoher Vergrößerung zu untersuchen. Dies hat den besonderen Vorteil, daß sich die durch unterschiedliche Kornform hervorgerufene Gefügevernetzung beurteilen läßt. Desweiteren können wichtige (wenn auch nur qualitative) Aussagen über den Glasgehalt, sowie die Bruchart (transkristallin bzw. intergranular) gemacht werden (Abb. 74, 77)

Durch die vergleichende Betrachtung von Bruchflächen, die unter verschiedenen Bedingungen entstanden sind, so z. B. kalter Gewaltbruch oder Brüche im Vakuum unter Kriechbedingungen, lassen sich wichtige Hinweise auf die Gründe des spezifischen Materialverhaltens herausarbeiten. Die Ergebnisse werden im folgenden in den entsprechenden Kapiteln ausführlich dargelegt.

3.1.3. Fremdphasenanalysen

In Kapitel 3.1.2.1. ist erwähnt, daß sich in HPSN lichtoptisch Fremdphasen nachweisen lassen. Um diese und weitere optisch nicht von der Matrix unterscheidbare Fremdphasen zu identifizieren, stehen verschiedene Analysenverfahren zur Wahl, von denen jedoch keines eine universelle und völlig quantitative Methode darstellt; vielmehr ergibt sich erst aus der Anwendung verschiedener Verfahren ein für die Materialcharakterisierung brauchbares Bild.

3.1.3.1. Röntgenographie

Kristalline Phasen in HPSN, deren Anteil deutlich über 5 % beträgt, lassen sich mit der Röntgenstrukturanalyse im Diffraktometer nachweisen. Für die Arbeit wurden dazu feste Proben verwendet, die aus dem as-fired Material herausgesägt und auf ein einheitliches Maß geschliffen wurden.

Mit dieser Methode wird in HPSN als dominierende Phase β - Si_3N_4 gefunden; daneben liegen teilweise, in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellparametern, α - Si_3N_4 und Oxinitrid (Si_2ON_2) vor. Weitere vorhandene Phasen, insbesondere SiC und freies Silizium können nicht nachgewiesen werden, weil sie im Gehalt unter der Nachweisgrenze liegen. Ebenso treten Silikate nicht oder zumindestens nicht eindeutig und quantifizierbar in Erscheinung, da sie amorph sind und somit keine scharfen Intensitätspeaks hervorrufen. Auskristallisierte Silikatphasen liegen hingegen nicht oder in viel zu geringen Konzentrationen vor.

Mit entsprechenden Standards können durch Diffraktometeraufnahmen die nachweisbaren Fremdphasen quantifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Peakhöhen von 100 % Peaks der jeweiligen Phasen summiert und auf den Maximalwert bezogen. Diese relative Summe der Röntgenpeaks wurde in erster Näherung als Maß für den gesamten kristallinen Gehalt herangezogen. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse liefern wertvolle Hinweise für die Deutung der in Kapitel 4 und 5 dargestellten Meßwerte.

3.1.3.2. Elektronenstrahlmikrosonde

Durch die Anwendung einer Elektronenstrahlmikrosonde können die lichtoptisch unterscheidbaren, jedoch röntgenographisch nicht erfaßbaren Fremdphasen identifiziert werden.

In einer Probe aus einem frühen Stadium dieser Arbeit konnte in einer Zusammenballung solcher Fremdphasen (Abb. 14) von der Forschungs- und Entwicklungsabteilung des VW-Werkes in Wolfsburg deren Zusammensetzung ermittelt werden /48/. Es handelt sich hier, wie schon unter 3.1.2.1. im Vorgriff erwähnt, bei der hellen Phase um freies Silizium (1), bei der hellgrauen um SiC (b) und bei der dunkelgrauen um eine silikatische Verbindung (c).

Diese Zusammenballung liegt in einem Probenriß vor, wo freies Silizium und das Silikat, als während des Heißpressens flüssige Phasen, aufgrund der Kapillarkräfte zusammengelaufen sind; das SiC ist während der Sinterung durch Karburierung von Si entstanden.

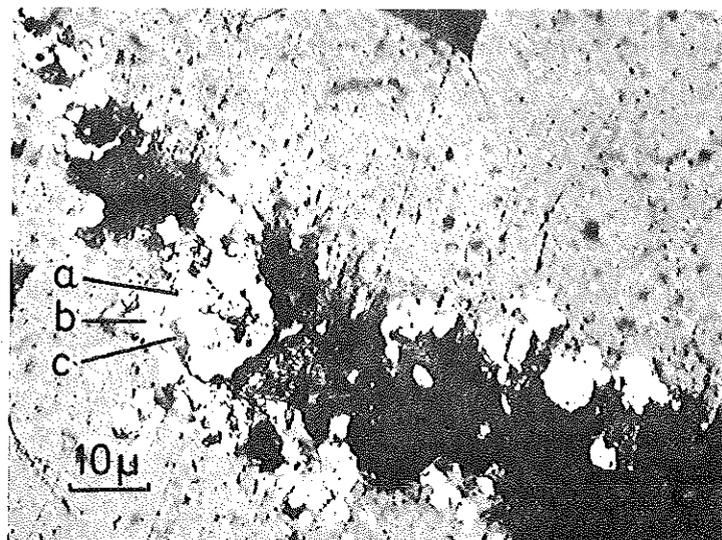


Abb. 14: Zusammenballung von Fremdphasen in HPSN in einem Probenriß, lichtmikroskopische Aufnahme

3.2. Heißpreßverhalten und Gefügeausbildung

3.2.1. Messung und Beschreibung der Sinterkinetik

Während der Heißpreßversuche wurde die Schwindung kontinuierlich über den zurückgelegten Stempelweg mittels Tauchspulen gemessen und auf einem $x - t$ Schreiber aufgezeichnet. In Folge der Bornitridschicht, die den Preßling umhüllt und mitkomprimiert wird, ergibt sich für die Wegmessung eine Genauigkeit von nur $\pm 5/10$ mm bei einem Gesamtwert von 8 - 9 mm. Trotz dieses relativ schlechten Wertes ist es möglich, die Unterschiede im Sinterverhalten quantitativ zu beschreiben. Dazu wird vorausgesetzt, daß tatsächlich die gesamte Schwindung der zylindrischen Preßlinge in Richtung der Zylinderhochachse abläuft. Dies trifft, wie die Versuche gezeigt haben, mit guter Genauigkeit zu, wenn die Durchmesserdifferenz zwischen Grünling und Matrizenbohrung ≤ 3 mm ist (Abb. 10). Die Schwindung $S(t)$ ist dann ein Maß für die Volumenänderung und, da keine Änderung des spezifischen Gewichts von Si_3N_4 zu erwarten ist, für die Abnahme der Porosität. Dies läßt sich dann wie folgt schreiben:

$$S(t) = \frac{\Delta h(t)}{\Delta h_{\text{gesamt}}} = \frac{\rho(t) - \rho_{\text{grün}}}{\rho_{\text{end}} - \rho_{\text{grün}}} \quad (9)$$

$S(t)$ nimmt danach die Werte von 0 (Sinterbeginn) bis 1 (vollständige Verdichtung) an.

Der Zusammenhang von Weg und Zeit läßt sich in einem rein empirischen Exponentialausdruck beschreiben:

$$S(t) = b \cdot e^{a/t} \quad (10)$$

Dies wird offenkundig, wenn man die Schwindung $S(t)$ logarithmisch gegen die reziproke Sinterzeit $1/t$ aufträgt. Dabei ergeben sich in jedem Fall mit guter Genauigkeit Geraden.

Der Zeitparameter a nimmt in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten Werte von $a < 0$ ($-5 \leq a \leq -1,7$) an, wobei die Schwindung für $a \rightarrow 0$ beschleunigt wird. Mathematisch wird aber die vollständige Verdichtung ($S = 1$) für alle $a \leq 0$ erst nach unendlich langer Zeit ($t = \infty$) erreicht. Die Beziehung wird aber durch den Proportionalitätsfaktor b den realen Gegebenheiten angepaßt: wenn $b > 1$ ist, wird $S = 1$ (vollständige Verdichtung) bereits nach der Zeit $t = -a / \ln b$ erreicht. In den Fällen von $b < 1$ wird auch in unendlich langer Zeit die theoretische Dichte nicht erreicht. Für den Sinterbeginn ($t = 0$) ergibt sich nach der Beziehung (10) auch $S = 0$.

Zweifellos stimmt diese Beziehung nicht mit in der Literatur /49 - 51/ gegebenen Gleichung überein, jedoch muß sie aufgrund der Versuchsergebnisse und der hierfür zutreffenden Sinnfälligkeit als brauchbare Beschreibung angesehen werden.

Eine Kurve, die dieser Gleichung (10) entspricht, entspricht in ihrem Verlauf den Sinterstadien einer Drucksinterung mit flüssiger Phase. Ein solcher Prozeß gliedert sich in 3 unterschiedlich schnell verlaufende Abschnitte:

1. Teilchenneuanordnung in der sich bildenden flüssigen Phase
2. Lösung und Wiederausscheidung der festen in (aus) der flüssigen Phase
3. Diffusionsgesteuerte Verminderung der Restporosität

Dabei ist die Verdichtung im ersten Teil am schnellsten und verlangsamt sich mit steigender Sinterzeit bis in Teil 3 eine asymptotische Annäherung an den Wert 1 (vollständige Verdichtung) erfolgt. Zur Beschreibung dienen in der zitierten Literatur exponentielle Gleichungen:

$$S \approx 1 - e^{-kt} \quad (11) \quad \text{oder Potenzgesetze:}$$

$$S \approx t^{1/n} \quad (12)$$

mit unterschiedlichen kinetischen Konstanten k bzw. n . Diese Gleichungen lassen sich jedoch auf die Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht anwenden. In diesem Zusammenhang muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Phasenverhältnisse bei HPSN alles andere als modellmäßig sind und daß unter den gewählten scharfen Bedingungen die physikalischen Gesetzmäßigkeiten nicht diskret unterschieden werden können.

3.2.2. Einfluß der spezifischen Oberfläche des Ausgangspulvers

Die im folgenden beschriebenen Experimente stellen den Weg und die Ursache für die Herstellung von zusatzfreiem HPSN dar. So wurden in einer Versuchsreihe unter sonst konstanten Bedingungen Pulver nach unterschiedlicher Mahldauer (d. h. mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche (Abb. 6) heißgepreßt und die jeweils erzielte Enddichte durch Auftriebsmessung bestimmt.

Die Enddichte der Preßlinge nimmt mit zunehmender spezifischer Oberfläche stark zu (Abb. 15). Vollständige Verdichtung wird jedoch erst ab ca. $10 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht, was einer Mahldauer von 600 Minuten entspricht. Der SiO_2 -Gehalt beträgt nach dieser Mahldauer 1,9 % (Vergl. Abb. 7). Alle länger gemahlene Pulver lassen sich ebenfalls vollständig verdichten, jedoch wird die Sinterung erheblich beschleunigt.

In Abb. 16 ist die Schwindung $S(t)$ über der Heißpreßzeit t aufgetragen. Die untere Kurve entspricht dem Material, das die für die vollständige Verdichtung notwendige Mindest-Oberfläche hat, die obere entspricht einer Oberfläche von ca. $12 \text{ m}^2/\text{g}$. Trägt man die Schwindung, wie in 3.2. aufgeführt, logarithmisch gegen $1/t$ auf, so erhält man das in Abb. 17 gezeigte Geradenbündel. Wieder

entspricht die obere Gerade (mit der größeren Steigung) dem schneller sinternden Material mit der hohen spezifischen Oberfläche.

Ermittelt man die Steigung, so ergibt sich für die obere Gerade ein Wert von $a = -4$ und für die untere $a = -5,5$. Der Proportionalitätsfaktor beträgt einheitlich $b = 1,1$.

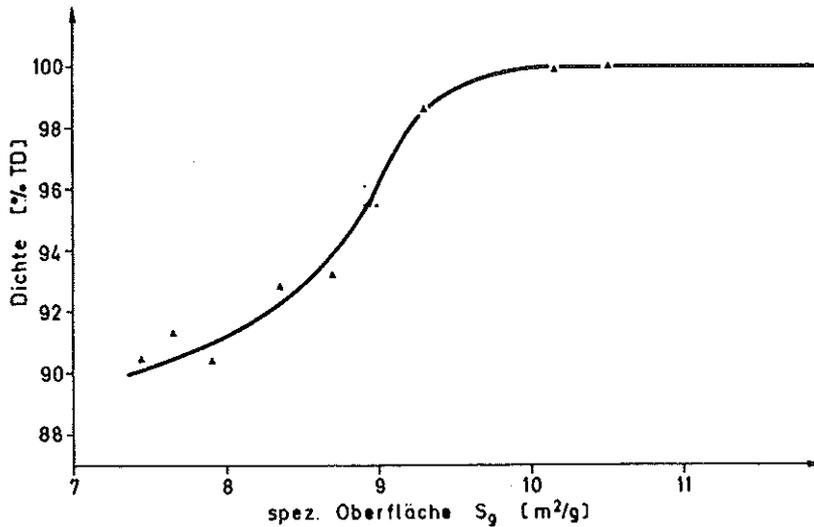


Abb. 15: Abhängigkeit der erzielten Dichte in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Ausgangspulvers

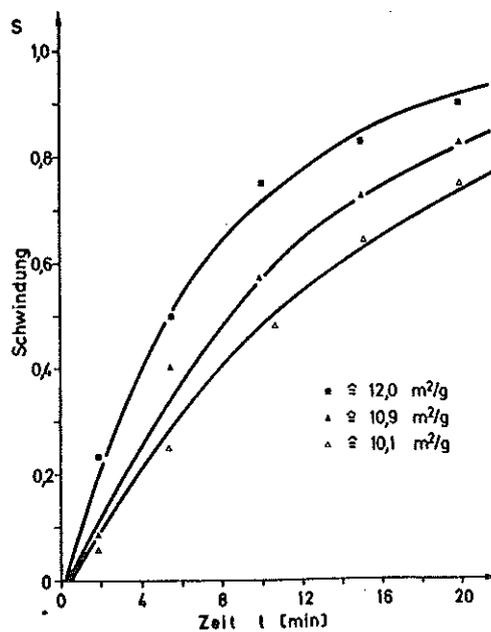


Abb. 16: Verdichtungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche

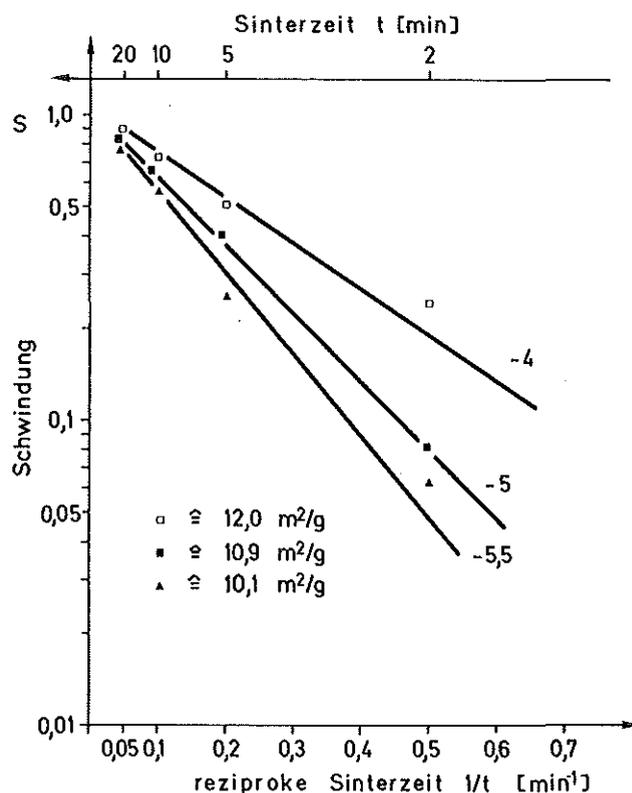


Abb. 17: Verdichtung von Si_3N_4 in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche, $S(t)$ logarithmisch über $1/t$ aufgetragen

Im folgenden wird nur noch die Geradendarstellung in der einfach logarithmischen Auftragung für die Beschreibung der Versuchsergebnisse verwendet.

3.2.3. Einfluß des SiO_2 -Gehaltes des Ausgangspulvers

Da sich mit der Mahldauer neben der Oberfläche auch der Sauerstoff- (bzw. der SiO_2 -Gehalt) erhöht (Abb. 7), wäre es möglich, daß die Verdichtung nicht allein von der spezifischen Oberfläche, sondern vom SiO_2 -Gehalt abhängig ist. Aus diesem Grund ist der Einfluß des SiO_2 auf die Verdichtung von Si_3N_4 gesondert untersucht worden. Dazu wurde in ein ungemahltes Pulver durch Oxidation bei 1273 K, bzw. durch Zugabe von SiO_2 -Pulver soviel SiO_2 eingegeben, wie es auch durch eine 1200 min Mahlung der Fall ist. Während sich das gemahlene Pulver vollständig verdichten läßt, kann mit bloßer Zugabe von SiO_2 die theoretische Dichte nicht erreicht werden.

Dies wird in der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich (+ 3,8 SiO₂)

1200'gemahlen	ungemahlen oxidiert	ungemahlen SiO ₂ zugesetzt
100	92	87 (% TD)

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die erreichbare Dichte bei dem aufoxidierten Pulver höher ist als bei dem Pulver, dem SiO₂ zugesetzt wurde. Es ist offenbar von Bedeutung, ob SiO₂ als Film auf der Partikeloberfläche oder selbst als individuelles Partikel vorliegt. Dies wird bei der noch zu diskutierenden Wirkungsweise der sinterfördernden Substanzen seine Erklärung finden (Kap. 6.1.).

Obwohl der SiO₂ -Gehalt für die Ermöglichung der vollständigen Verdichtung eine untergeordnete Rolle spielt, kann von vornherein nicht ausgeschlossen werden, daß bei verdichtbarem Pulver (Oberfläche > 10 m²/g) ein unterschiedlicher SiO₂ -Gehalt Auswirkungen auf das Verdichtungsverhalten zeigt.

Ein 1200 Minuten gemahlener Si₃N₄ Pulver wurde durch verschiedenen lange Oxidation bei 1273 K auf SiO₂ -Gehalte bis zu 7,2 % gebracht (Abb. 18). Beim Heißpressen wurde immer theoretische Dichte erreicht, es ergaben sich hier keine Unterschiede in der Verdichtungsgeschwindigkeit (Abb. 19). Die Werte für den Zeitparameter a betragen einheitlich - 5, für den Proportionalitätsfaktor b = 1,1.

Im Gegensatz zu den SiO₂ -haltigen Pulvern läßt sich ein zwar gemahlener (1200 Minuten), aber in H₂ bei 1673 K reduziertes Pulver nicht mehr verdichten. Die erreichte Dichte liegt bei 84 % TD. In einem Schliffbild sind jedoch stark verdichtete Inseln (dunkel) zu erkennen (Abb. 20).

Die Vermutung, daß dies ein Effekt von nicht oder nur wenig reduzierten (und somit SiO₂ -haltigen) Pulveragglomeraten ist, konnte durch eine Mikrosondenanalyse nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Trotzdem kann gesagt werden, daß, ebenso wie eine minimale spezifische Oberfläche, ein mindester SiO₂ -Gehalt für die Sinterung von Si₃N₄ vorhanden sein muß.

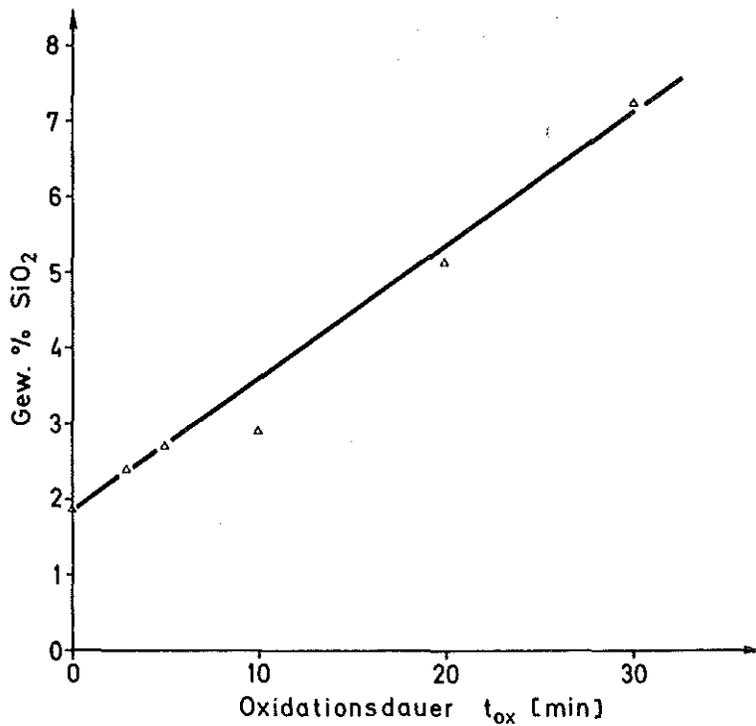


Abb. 18: SiO_2 -Gehalt von Si_3N_4 -Pulver in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer

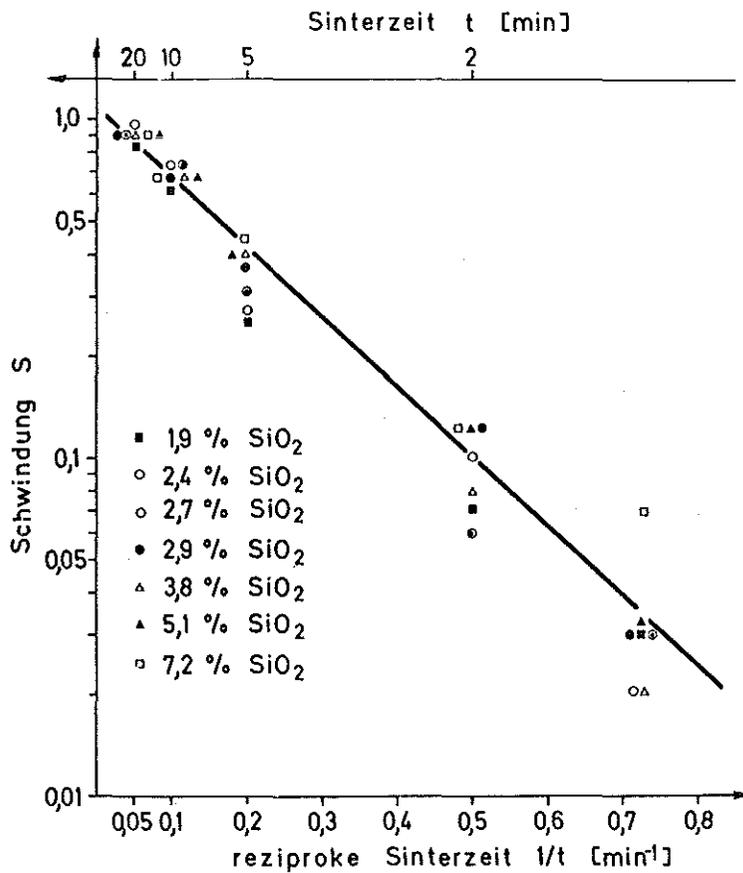


Abb. 19: Verdichtung von Si_3N_4 -Pulver mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt (2173 K , 100 N mm^{-2})

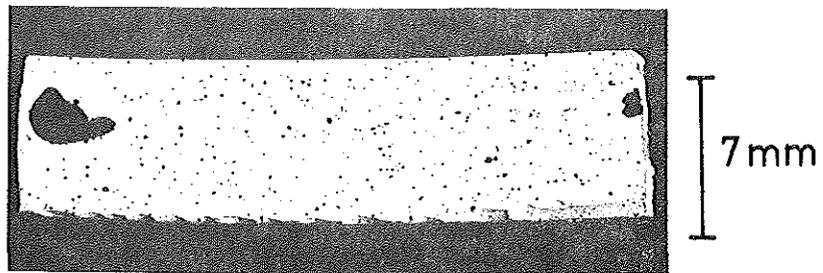
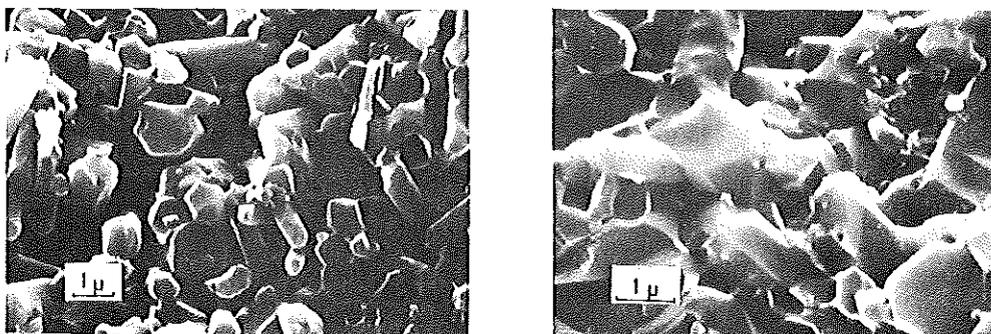


Abb. 20: Schliffbild von HPSN geringer Dichte mit Verdichtungsinseln

Die Gefüge der ohne Zusätze heißgepreßten Pulver gleichen sich. In allen Fällen sind äquaxiale Körner von ca. 1 μm Korngröße dominierend, wobei die Körner unterschiedlich stark miteinander verklebt sind (Abb. 21). Der Grad der Verklebung ist abhängig von der Menge SiO_2 . Dies ist deutlich durch den Vergleich der beiden Bruchbilder zu erkennen. Die Probe mit dem geringen SiO_2 -Gehalt ist darüberhinaus nicht vollständig verdichtet (89 % TD), was deutlich an den Lücken im Gefüge zu erkennen ist.

Der überwiegende Teil des als $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ vorliegenden Pulvers ist zu $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ umgewandelt worden. Der Rest- α -Gehalt beträgt maximal ca. 10 %.



a)

b)

Abb. 21: REM-Aufnahmen von HPSN mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt
a) 1,4 % SiO_2
b) 3,8 % SiO_2

3.2.4. Einfluß des MgO-Eintrags beim Mahlen auf die erzielbare Dichte von HPSN

Aufgrund der Ergebnisse von 3.2.1. und 3.2.2. mit Pulvern unterschiedlicher Oberfläche und variiertem SiO_2 -Gehalt kann noch nicht ausgeschlossen werden, daß der geringfügige Eintrag an MgO von der Mahlgefäßauskleidung einen, bei diesen Versuchen nicht identifizierten Effekt hat. Durch vergleichende Analyse von gemahlenem und ungemahlenem Pulver konnte ein maximaler Gehalt von 0,05 % MgO nachgewiesen werden. Um zu überprüfen, wie groß die Auswirkung dieser geringen Menge ist, wurde zu einem ungemahlenen, aber oxidierten Pulver (3,8 % SiO_2), welches sich zu einer Dichte von 92 % TD verdichten ließ (s. Seite 34), 0,05 % MgO zugesetzt. Das Ergebnis der Sinterung ist einigermaßen verblüffend, denn diese geringe Menge bewirkt schon eine beträchtliche Verbesserung des Preßergebnisses. Die erzielte Dichte von 97 % TD ist deutlich höher als beim Vergleichsmaterial. Durch den Vergleich zweier REM-Aufnahmen wird die Wirkung der MgO-Verunreinigung noch deutlicher, als die Zahlenwerte dies dokumentieren (Abb. 22).

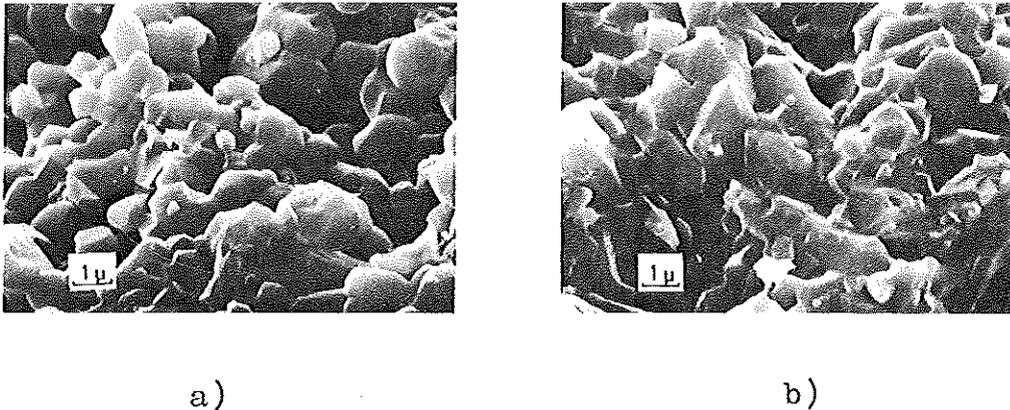


Abb. 22: REM-Aufnahmen von HPSN mit konstantem SiO_2 -Gehalt (3,8 %), aber unterschiedlicher MgO-Kontamination a) 0 % MgO b) 0,05 % MgO

Neben der wesentlich geringeren Porosität ist eine erheblich stärkere Verklebung der Einzelkörner festzustellen (Abb. 22, b). Desweiteren ist scheinbar die Menge der Korngrenzenphase ange-

wachsen, obwohl sich der Gehalt an glasbildenden Fremdstoffen nur um die Verunreinigung mit 0,05 % MgO erhöht hat. Eine mögliche Erklärung ist, daß das SiO_2 -Glas durch die Verunreinigung mit MgO während des Heißpressens eine beträchtliche Menge Si_3N_4 gelöst hat und diese nicht mehr ausgeschieden wird. In Kapitel 3.2.6. wird auf dieses Phänomen nochmals eingegangen.

Neben dem Einfluß der Pulveraufbereitung auf das Heißpreßverhalten sind die Parameter des Heißpressens: Sintertemperatur und Preßdruck für die vollständige Verdichtung von HPSN ohne Zusatz von Bedeutung.

3.2.5. Einfluß der Sintertemperatur und des Preßdrucks

Zur Ermittlung dieser Zusammenhänge wurden in einer Reihe von Experimenten mit Pulvern gleicher Beschaffenheit und gleicher Präparation in einem Temperaturbereich von 1773 K - 2123 K bei Drucken von 10,45 und 80 N mm⁻² jeweils 2 Sorten HPSN hergestellt. Es handelt sich um HPSN mit 3 % MgO-Zusatz und zusatzloses Material.

3.2.5.1. HPSN mit 3 % MgO

Die Probenvorbereitung ist analog zu 2.4., wobei der Zusatz an MgO zu Beginn der Mahlung eingewogen wird.

Die erhaltenen Ergebnisse (Abb. 23) lassen erkennen, daß eine Abhängigkeit von Temperatur und Druck nur im unteren Temperaturbereich besteht:

- Bei 1773 K ist keine vollständige Verdichtung erreicht worden. (In Abb. 23 nicht angegeben).
- Bei 1823 K ist eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der hier jeweils vollständig verlaufenden Verdichtung zu beobachten.
- Ab 1923 K ist eine Unterscheidung der Ergebnisse nicht mehr möglich, so daß alle Punkte um eine Gerade liegen: die Verdichtungsgeschwindigkeit ist nicht mehr von der gewählten Temperatur und dem applizierten Druck abhängig.

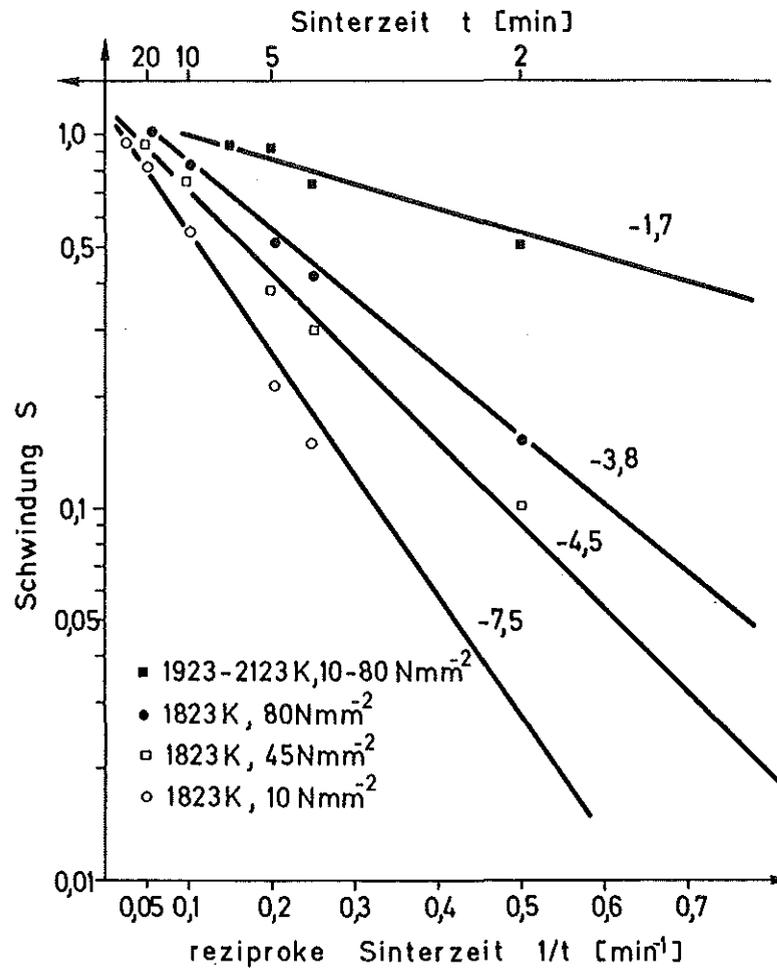


Abb. 23: Verdichtung von HPSN mit 3 % MgO bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck

Es existiert also bei 1900 K eine Grenztemperatur, unterhalb der die Viskosität der flüssigen Phase die Geschwindigkeit des Sintervorgangs bestimmt. Darüber verändert sich die Viskosität mit steigender Temperatur nicht mehr so stark, daß daraus ein Unterschied in der Verdichtungsgeschwindigkeit resultiert.

3.2.5.2. HPSN ohne Zusatz

Unter dem Aspekt der Wirkung der flüssigen Phase sind parallel zu 3.2.5.1. die Versuche mit zusatzlosem, lediglich SiO₂-haltigem Pulver besonders interessant. Die jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechen denen in 3.2.1. Hier jedoch kann eine vollständige Verdichtung erst ab 2023 K erreicht werden. Eine Temperaturerhöhung um 100 K hat dann noch eine merkliche Verbesserung der Verdichtungsgeschwindigkeit zur Folge (Abb. 24).

Ein Druckeinfluß ist nur in soweit zu verzeichnen, als bei 10 N mm^{-2} und 2023 K keine vollständige Verdichtung erreicht wird.

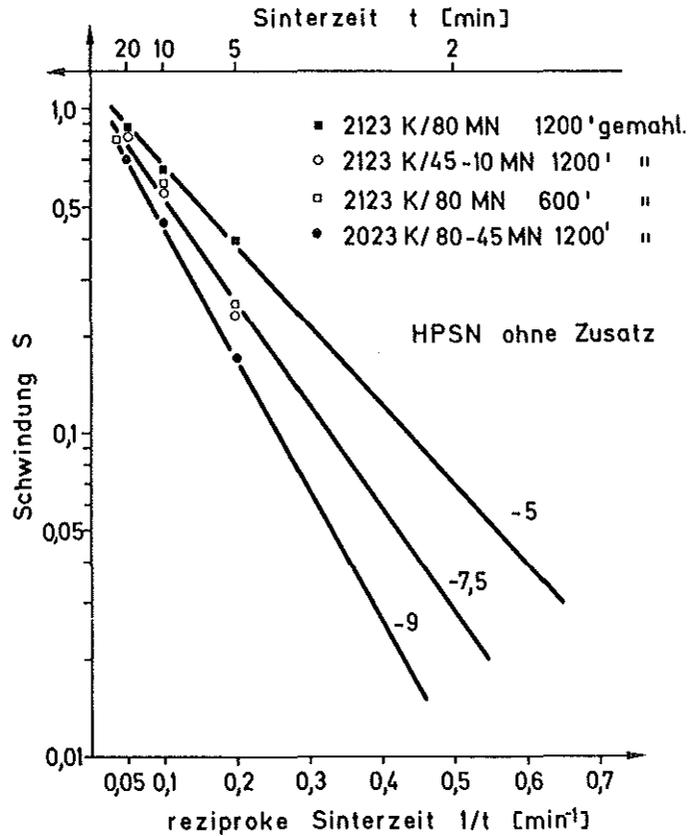


Abb. 24: Verdichtung von zusatzlosem HPSN bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck

Die Verschiebung des Temperaturniveaus um 200 K nach oben bei dem zusatzlosem Material läßt auf eine unterschiedliche Schmelztemperatur der jeweiligen Flußmittelphasen schließen. Der SiO_2 Schmelzpunkt liegt bei 1996 K; als Grenztemperatur für die Verdichtung wurden 2023 K festgestellt. Die Grenztemperatur im Falle eines MgO-Gehaltes von 3 % liegt bei 1823 K, die Schmelztemperatur der gebildeten Magnesiumsilikatphase muß also im gleichen Bereich liegen. In der Diskussion der Ergebnisse (Kap. 6.1.) wird auf die Wirkung einer unterschiedlichen Schmelztemperatur der Flußmittelphase weiter eingegangen.

3.2.6. HPSN mit verschiedenem MgO-Zusatz

Mit MgO-Zusatz wurden folgende Zusammensetzungen hergestellt:

0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 2,0 3,0 % MgO

0,1 0,2 0,3 0,4 0,6 0,8 1,2 MgO / SiO₂

In Abb. 25 sind die Schwindungen dieser 7 Zusammensetzungen und die des zusatzlosen Bezugsmaterials wiedergegeben. Die Sinterbedingungen sind einheitlich mit 2123 K und 80 N mm⁻².

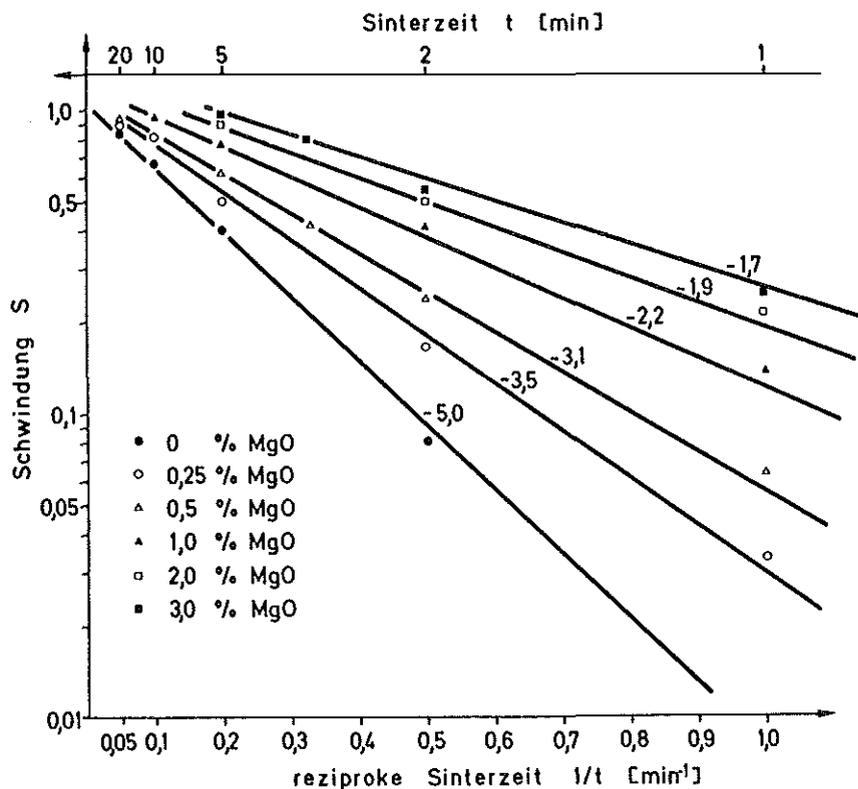


Abb. 25: Verdichtung von HPSN in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt

Deutlich ist die starke Abhängigkeit vom MgO-Gehalt in Abb. 25 zu erkennen. Für den Exponentialansatz des Schwindungs-Zeit-Zusammenhanges (Gleichung (10)) ergeben sich unterschiedliche Werte für den Zeitparameter a und den Faktor b. Dabei ist der Zeitparameter a von der Gesamtglaskonzentration c:

$$c = \text{gew \% SiO}_2 + \text{gew \% MgO} \cdot (x_{\text{SiO}_2} \cdot \text{SiO}_2 + x_{\text{MgO}} \cdot \text{MgO}) \quad (12)$$

und dem Molenbruch MgO im Glas (x) abhängig. Trägt man a gegen den Logarithmus des Produkts c · x auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 26).

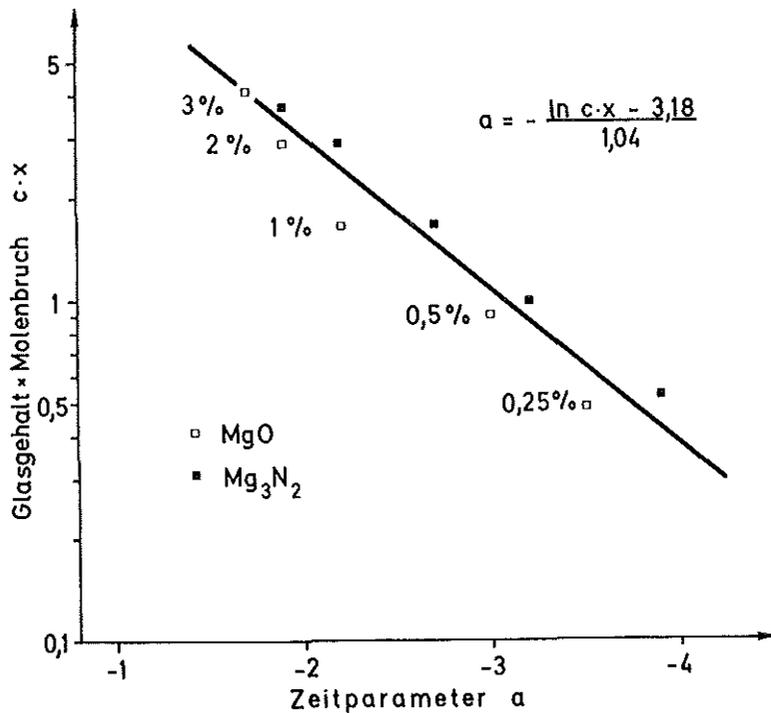


Abb. 26: Zusammenhang zwischen dem Zeitparameter a und der Glasmenge und -beschaffenheit

Die Ermittlung der Geradengleichung ergibt die folgende, rein empirische Beziehung:

$$a = \frac{- \ln cx - 3,18}{1,04} \quad (13)$$

Für zusatzloses Material ($x = 0$) versagt diese Beziehung, denn der Zeitparameter a nimmt in diesem Fall für verschiedene SiO₂ - Gehalte den Wert $a = \text{konst} \approx -5$ an (vgl. Kap. 3.2.2.).

Die Werte für den Faktor b liegen zwischen 1,1 (zusatzloses Material) und 1,35 (3 % MgO). Der Zusammenhang zwischen b und dem Gehalt an MgO ist näherungsweise linear (Abb. 27).

Wie aus den Ergebnissen der Heißpreßversuche zu erwarten ist, steigt der Glasgehalt mit zunehmender MgO-Konzentration stark an. Dies ist qualitativ durch den Vergleich von REM-Aufnahmen von ungeätzten und geätzten Bruchflächen zu beurteilen (Abb. 28 und 29). Deutlich erkennt man bei dem zusatzlosem Material die einzelnen Körner und stellt fest, daß durch die Ätzung nicht

sehr viel Substanz gelöst wird. Anders hingegen bei HPSN mit 3 % MgO: hier werden die Körner von einer dicken Glasschicht umhüllt, die erst nach Entfernung dieser durch Ätzung einen Einblick in die Mikrostruktur des Matrixmaterials erlaubt. Es ist erkennbar, daß die Körner deutlich größer als beim zusatzlosen Material sind und daß sich stäbchenförmige Körner gebildet haben. Dies dokumentieren auch REM-Aufnahmen von geätzten Schliffen (Abb. 30). Auch andere Autoren /27, 28/ beschreiben ein bevorzugtes Kornwachstum in Richtung der c-Achse des hexagonalen β - Si_3N_4 durch Anwesenheit von MgO. Bei HPSN mit 3 % MgO liegen zum Teil sehr große, balkenartig wirkende Körner vor, beim zusatzlosen Material kleine, äquiaxiale Körner.

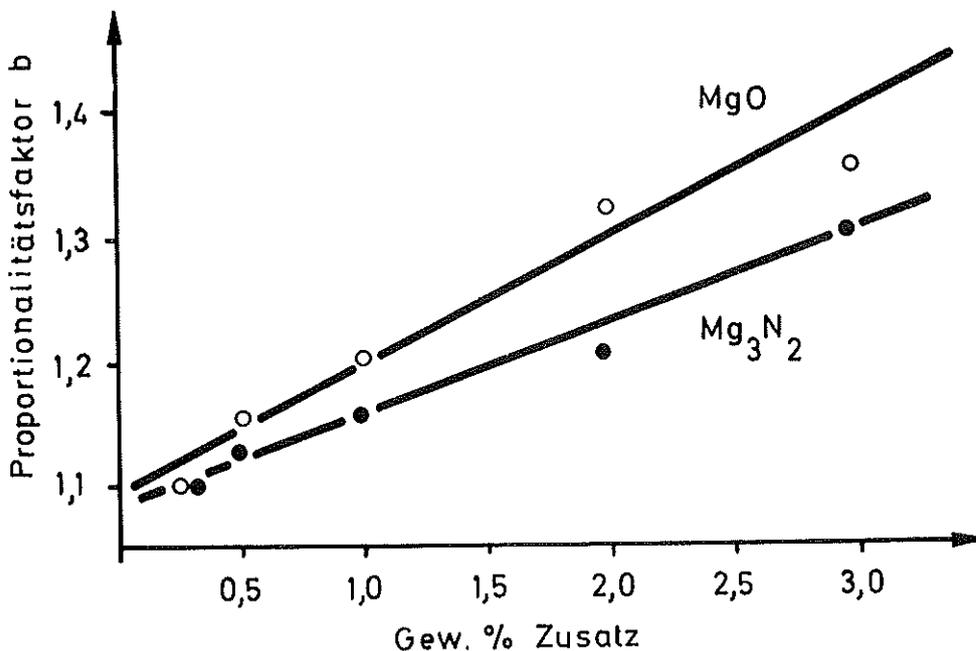
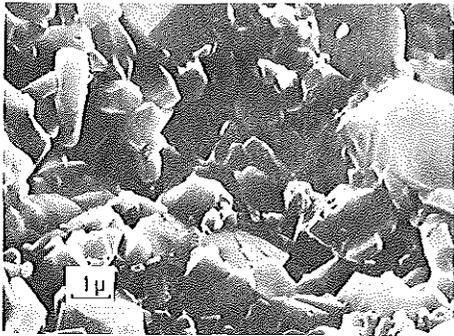
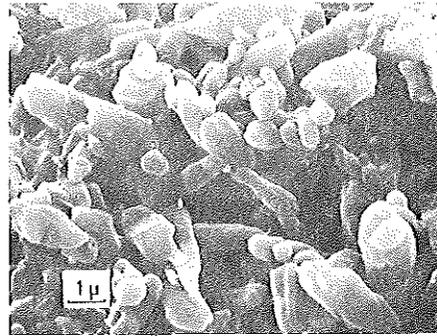


Abb. 27: Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors b vom MgO- bzw Mg₃N₂- Gehalt

Durch Ausmessen der größten Sehne auf REM-Aufnahmen von geätzten Schliffen kann die Korngröße des jeweiligen Materials und damit die Abhängigkeit der mittleren Korngröße (\bar{d}) vom MgO-Gehalt ermittelt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 31 dargestellt: Die Korngröße wächst stetig mit zunehmendem MgO-Gehalt an.

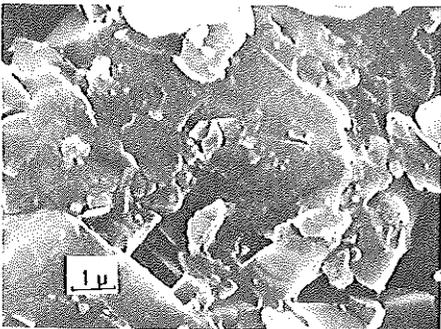


a)

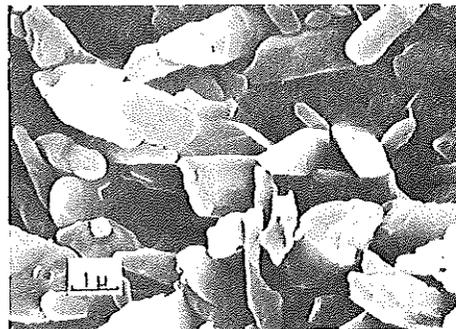


b)

Abb. 28: REM-Aufnahmen von zusatzlosem HPSN, Bruchflächen: a) ungeätzt, b) geätzt

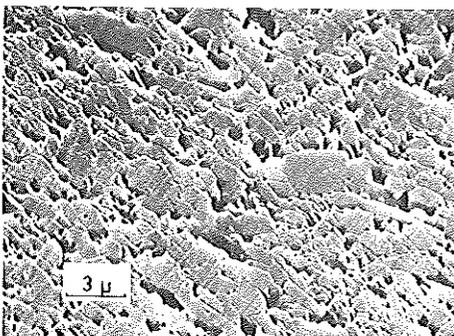


a)

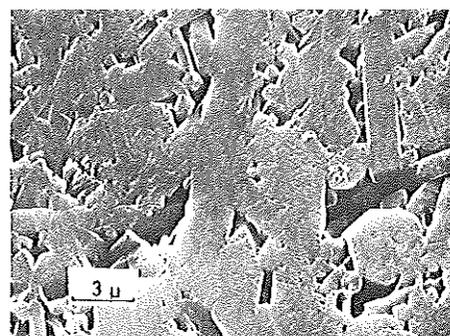


b)

Abb. 29: REM-Aufnahmen von HPSN mit 3 % MgO, Bruchflächen: a) ungeätzt, b) geätzt



a)



b)

Abb. 30: REM-Aufnahmen von geätzten Schlifflen
a) zusatzloses HPSN, b) HPSN mit 3 % MgO

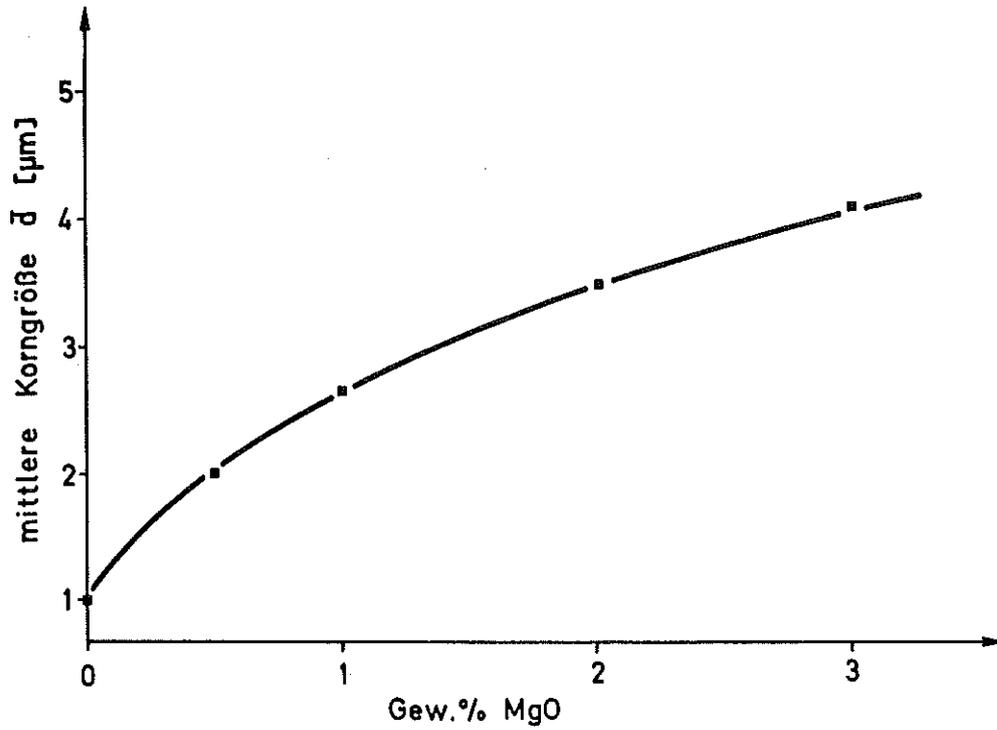


Abb. 31: Abhängigkeit der Korngröße vom MgO-Gehalt

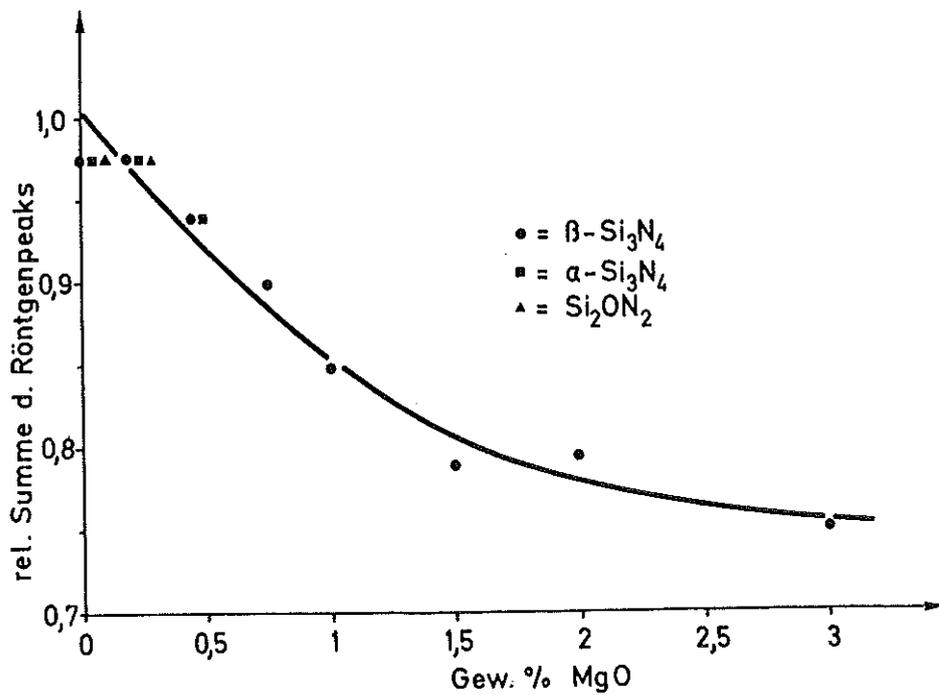


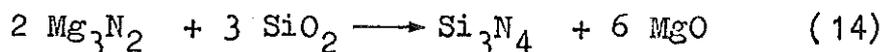
Abb. 32: Abnahme des röntgenkristallinen Anteils mit zunehmendem MgO-Gehalt

Die Zunahme des Gesamtglasgehaltes kann neben der optischen Dokumentation auch röntgenographisch nachgewiesen werden. Mit zunehmendem MgO-Gehalt ist eine deutliche Abnahme des kristallinen Anteils zu verzeichnen (Abb. 32). Zum Kurvenverlauf selbst kann keine quantitative Aussage gemacht werden, da es sich, wie in 3.1.3.1. erläutert, lediglich um ein halbquantitatives Analyseverfahren handelt. Interessant ist die Feststellung, daß im Bereich geringer MgO-Gehalte neben dem Hauptanteil von β - Si_3N_4 auch Peaks von Rest- α bzw. Oxinitrid zu finden sind. Die Bildung bzw. die Erhaltung dieser Phasen wird auch von anderen Autoren beschrieben /27, 41/.

3.2.7. HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Zusatz

Auch Mg_3N_2 ist bereits als Sinterhilfsmittel eingesetzt worden /22/, doch ist trotz vielversprechender Ergebnisse kein weiterer Gebrauch von dieser Verbindung gemacht worden.

Es wird erwartet, daß sich Mg_3N_2 mit dem SiO_2 , welches als Verunreinigung im Si_3N_4 -Pulver enthalten ist, sich zu MgO und Si_3N_4 umsetzt (Gl. 14):



Das entstandene MgO bildet dann mit dem restlichen SiO_2 die sinterfördernde Silikatphase.

Der gravierende Unterschied in der Wirkungsweise von MgO und Mg_3N_2 beruht auf dem SiO_2 -Verbrauch (Gl. 14). Dadurch wird eine geringere Menge Silikatglas mit höherem Magnesiumanteil gebildet. Ob und in welchem Ausmaß eine Beeinflussung der Heißpreßfähigkeit und der Gefügeausbildung im Vergleich zu MgO-Zugabe besteht, zeigen folgende Versuche.

Hergestellt wurden die Zusammensetzungen: ($\text{Si}_3\text{N}_4 + 3,8 \% \text{SiO}_2$)

0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	% Mg_3N_2
0,15	0,3	0,45	0,6	1,2	1,8	5,4	MgO / SiO_2

Die Auswertung der Schwindungs-Zeitdiagramme erbringt folgendes

Ergebnis (Abb. 33):

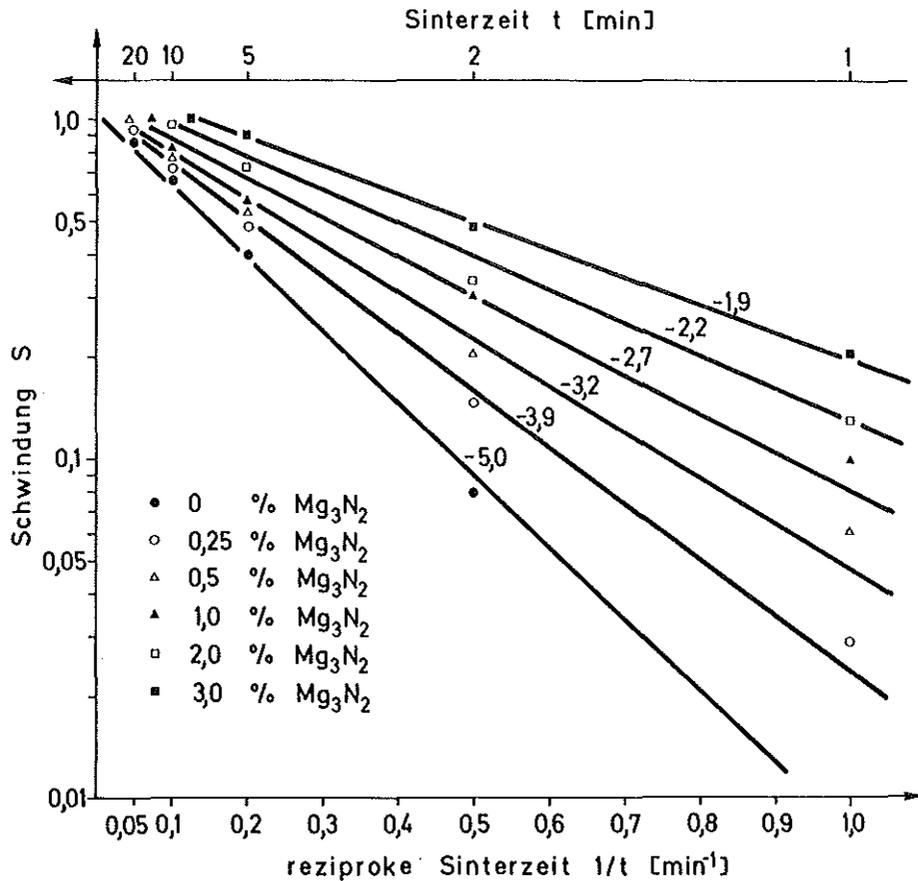


Abb. 33: Verdichtungsgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Gehalt

Wiederum ist eine beträchtliche Steigerung der Sintergeschwindigkeit mit zunehmendem Mg_3N_2 -Gehalt zu verzeichnen, jedoch werden die absoluten Werte für a und b der MgO -Reihe nicht erreicht. Wie bei dieser ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Schwindung S und dem Produkt $c \cdot x$. Die entsprechenden Punkte sind in Abb. 26 ersichtlich.

Der Proportionalitätsfaktor b ist ebenfalls linear von der Menge Mg_3N_2 abhängig (Abb. 27), allerdings ist die Steigung dieser Geraden deutlich geringer.

In Übereinstimmung mit der erwarteten Wirkungsweise vom Mg_3N_2 ist im Gefüge dieser Proben deutlich weniger Glas enthalten. Das Kornwachstum ist ebenfalls nicht so ausgeprägt wie bei MgO -Zusatz (Abb. 31 + 34). Es fallen jedoch viele stäbchenförmige β - Si_3N_4 -Körner auf.

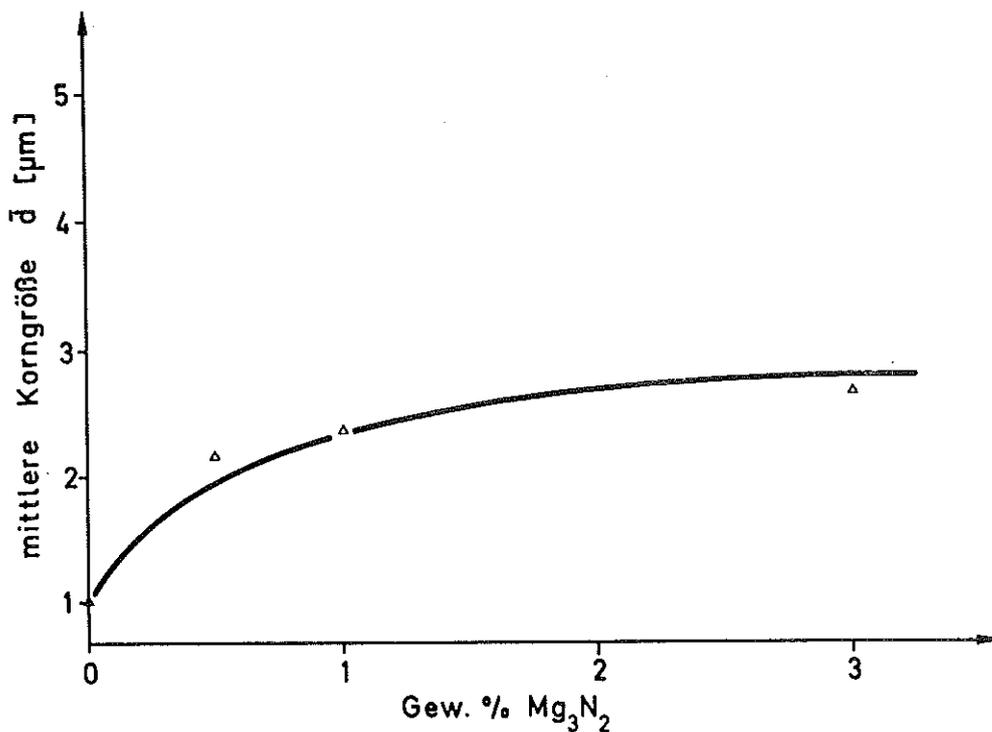


Abb. 34: Abhängigkeit der Korngröße vom Mg_3N_2 -Gehalt

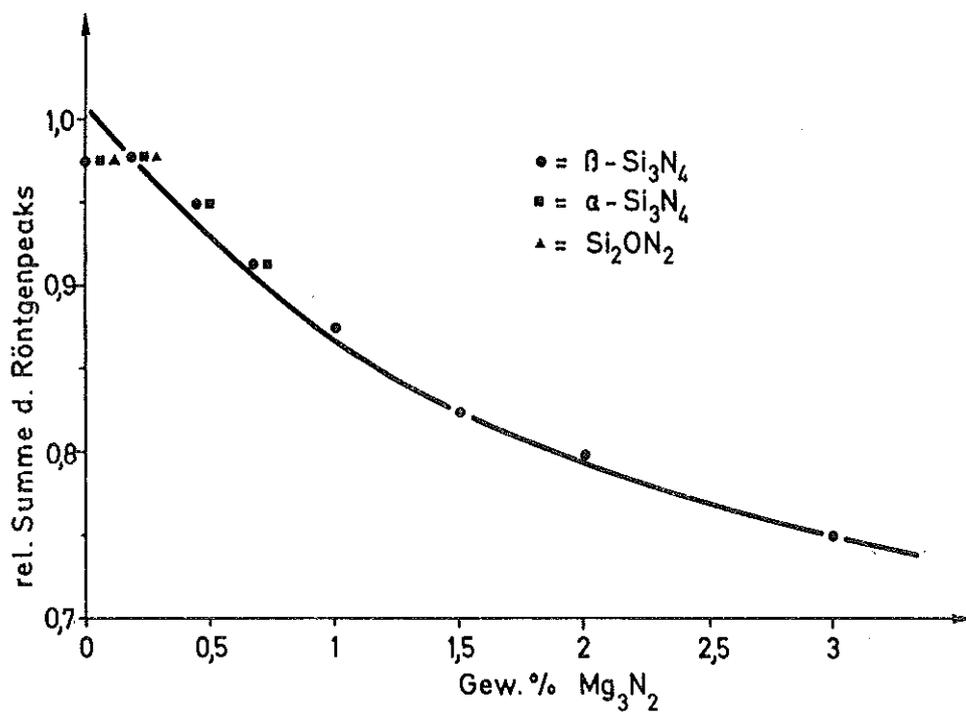


Abb. 35: Abnahme des röntgenkristallinen Anteils mit zunehmendem Mg_3N_2 -Gehalt

Die röntgenographische Untersuchung weist ähnliche Ergebnisse auf wie schon bei der MgO-Reihe. Ebenfalls ist eine starke Abnahme der kristallinen Anteile zu verzeichnen, wobei wiederum bei niedrigen Gehalten an Mg_3N_2 neben $\beta - Si_3N_4$ die α -Modifikation und Oxnitrid (Si_2ON_2) gefunden werden (Abb. 35).

3.2.8. HPSN mit verschiedenem Al_2O_3 -Zusatz

Auch Al_2O_3 ist, wie MgO ein häufig angewendetes Sinterhilfsmittel für die Herstellung von HPSN. Seine Wirkung unterscheidet sich jedoch von diesem: Es bildet sich zwar ebenfalls eine flüssige Silikatphase, das Al_2O_3 wird aber in Konkurrenz zur Silikatbildung in Si_3N_4 -Gitter eingebaut. Der Grund für die mögliche Mischkristallbildung liegt in dem wesentlich geringeren Ionendurchmesser von Al^{3+} im Vergleich zu Mg^{2+} . Diese Reaktion wird auch von anderen Autoren beschrieben /53 - 63/. Durch die Bildung eines Si-Al-O-N Mischkristalls wird die Sinterfreudigkeit deutlich erhöht. So ist es gelungen, mit Al_2O_3 -Zusatz Si_3N_4 drucklos zu höher Dichte "reaktionszusintern" /55/. Die Verhältnisse sind somit noch komplexer als beim MgO oder Mg_3N_2 , da sich eine flüssige Phase mit wechselnder Menge und im Verlauf der Sinterung unterschiedlicher Konzentration an Al_2O_3 bildet. Die dadurch zu erwartende Verschlechterung kann aber, zumindest teilweise, durch die Erhöhung der Sinterfreudigkeit in Folge der erwähnten Sialonbildung kompensiert werden.

So sintern die Proben der Al_2O_3 -Reihe zwar insgesamt langsamer zur Enddichte, jedoch erreicht der Zeitparameter a bei 5 % Al_2O_3 ähnliche Werte wie bei hohem MgO-Gehalt.

Hergestellt wurden die Zusammensetzungen:

0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	% Al_2O_3
------	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-------------

Die insgesamt längere Zeit bis zur vollständigen Verdichtung (Abb. 36) äußert sich im Wert für den Faktor b, welcher hier für alle Zusammensetzungen konstant den Wert $b = 1,1$ annimmt. Das Verhalten ist also ähnlich wie bei dem SiO_2 -haltigen Material und unterscheidet sich von dem der MgO- bzw. Mg_3N_2 -Reihe.

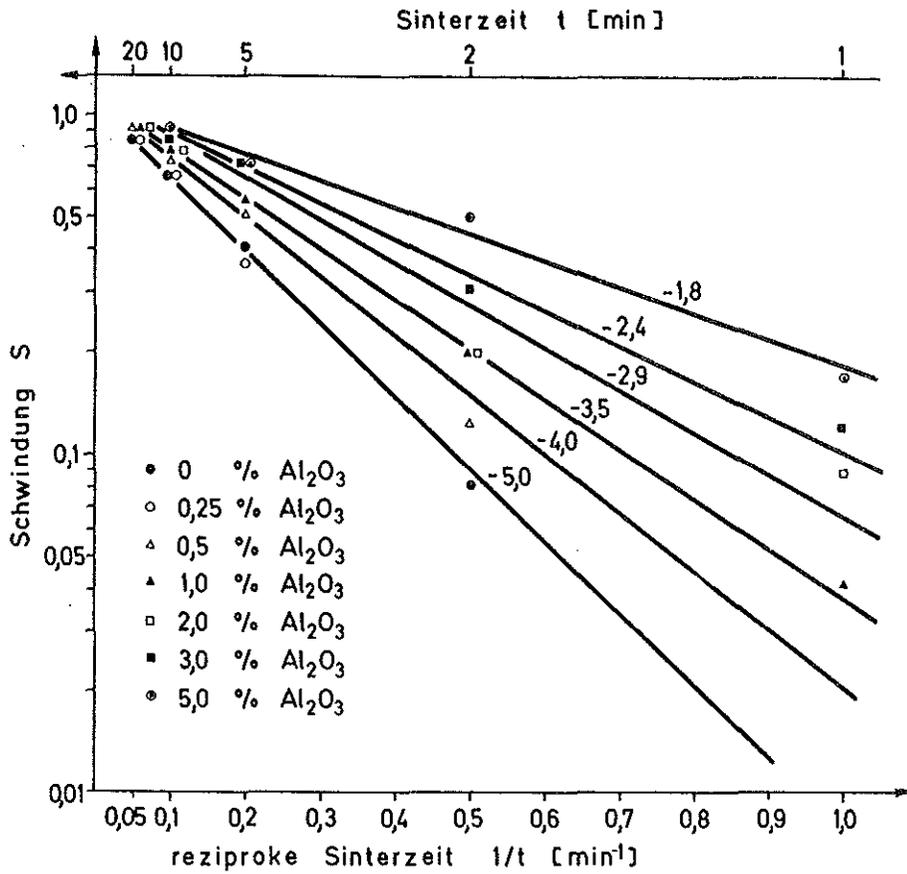


Abb. 36: Verdichtung von HPSN mit verschiedenem Al₂O₃ -Gehalt

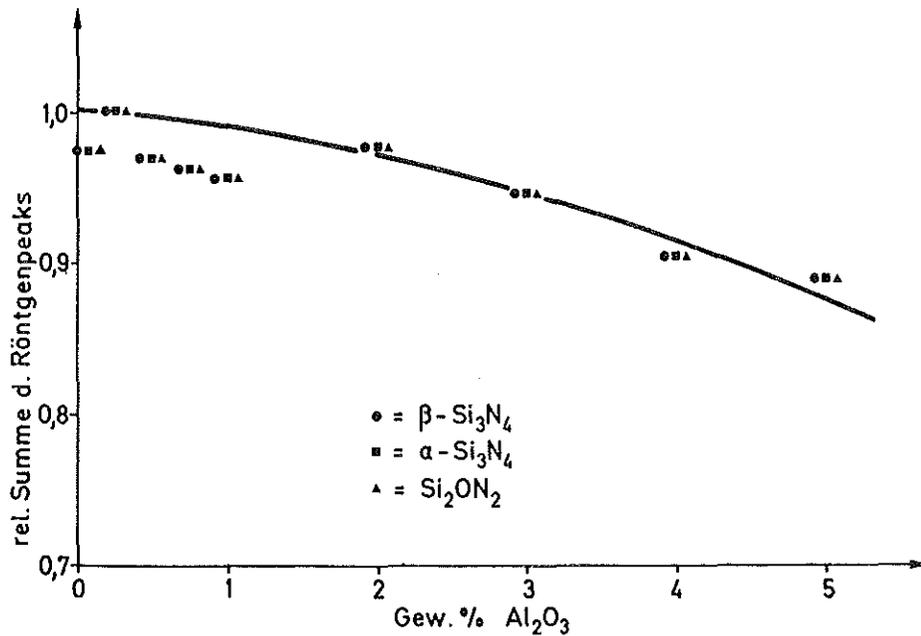


Abb. 37: Abnahme des röntgenkristallinen Anteils mit zunehmendem Al₂O₃ -Gehalt

Die Steigung (Zeitparameter) nimmt mit wachsendem Al_2O_3 -Gehalt zu:

% Al_2O_3	0	0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	5,0
a	-5	-5	-4	-3,8	-3,5	-2,9	-2,4	-1,8

Ob ein Zusammenhang zwischen a und dem Produkt c . x wie bei MgO bzw. Mg_3N_2 existiert, kann hier nicht überprüft werden, da die jeweils im Silikatglas vorhandene Menge Al_2O_3 und somit auch der Gesamtglasgehalt nicht ermittelt werden kann.

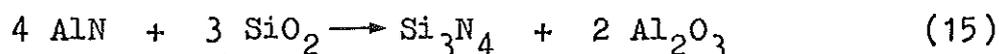
In den fertigen Proben fällt der relativ geringe Glasanteil ins Auge und auch die Korngröße des HPSN mit 5 % Al_2O_3 ist nur auf 1,5 μm angewachsen. Im Gefüge finden sich im Vergleich zu MgO und Mg_3N_2 nur wenige und wesentlich kleinere β - Si_3N_4 -Nadeln.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt einen geringen Abfall des kristallinen Anteils mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt und steht damit in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der qualitativen Feststellung bei der Betrachtung von Gefügebildern.

Alle Zusammensetzungen weisen Anteile von α - Si_3N_4 und Oxinitrid auf. Eine Verschiebung der β -Peaks in Folge einer Gitteraufweitung durch den Einbau von Al_2O_3 ist, wegen der offenbar zu geringen Mengen, nicht zu bemerken.

3.2.9. HPSN mit verschiedenem AlN-Zusatz

Aluminiumnitrid ist bisher als Sinterhilfsmittel zum Heißpressen noch nicht ausführlich untersucht worden. Für diese Arbeit wurde es angewendet, um in Analogie zur Wirkungsweise von Mg_3N_2 , den Glasgehalt in HPSN soweit als möglich zu senken. Zu erwarten ist eine Reaktion von AlN mit SiO_2 gemäß Gleichung 15:



Das entstandene Al_2O_3 sollte den gleichen Effekt wie die direkte Aluminiumoxidzugabe haben, mit dem Unterschied, daß SiO_2 zu seiner Bildung verbraucht worden ist. Die zugegebenen Konzentrationen an AlN entsprechen denen der Al_2O_3 -Reihe, wobei die folgenden Rest-

SiO₂ -Gehalte erhalten werden (gemäß Gl. 15; Si₃N₄ + 3,8 % SiO₂):

0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	% AlN
3,5	3,25	3,0	2,7	1,6	0,5	0,0	0,0	% Rest-SiO ₂

Für das Verdichtungsverhalten ergibt sich ein ganz anderes Bild als für die 3 vorher behandelten Zuschlagsstoffe (Abb. 38).

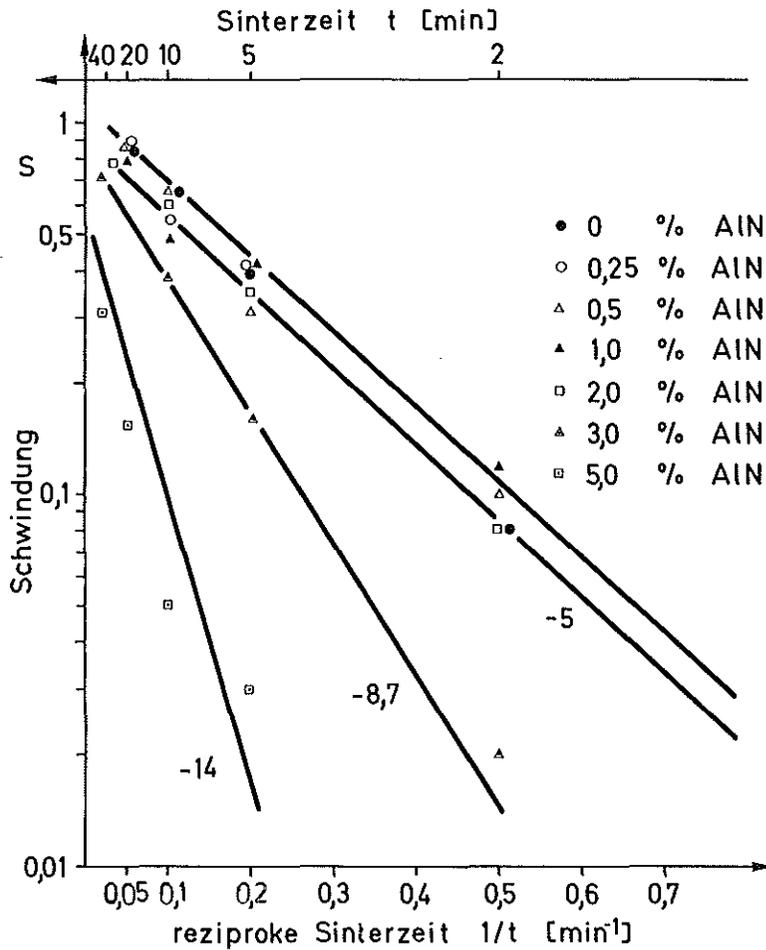


Abb. 38: Verdichtung von HPSN mit verschiedenem AlN-Gehalt

Bis zu 2 % AlN liegen die Geraden parallel zueinander mit einer Steigung von $a = -5$, dem Wert, der den zusatzlosen, nur SiO₂ -haltigen Proben entspricht. Dann fallen die Werte rapide ab, und die Proben mit 4 bzw. 5 % AlN erreichen nicht mehr die theoretische Dichte. Diese Tatsache wird besonders durch den Proportionalitätsfaktor b veranschaulicht, der in diesem Fall Werte von $b \leq 1$ annimmt, was bedeutet, daß die vollständige Verdichtung nicht mehr möglich ist.

	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	% AlN
	-5	-5	-5	-5	-5	-8,7	-14	-15	a
	100	100	100	100	100	100	92	88	% TD
	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,7	0,3	b

Erwartungsgemäß zeigen Gefügebilder ab 3,0 % AlN keine Glasphase mehr, und es findet auch kein Kornwachstum mit wachsendem AlN-Gehalt statt (Abb. 39).

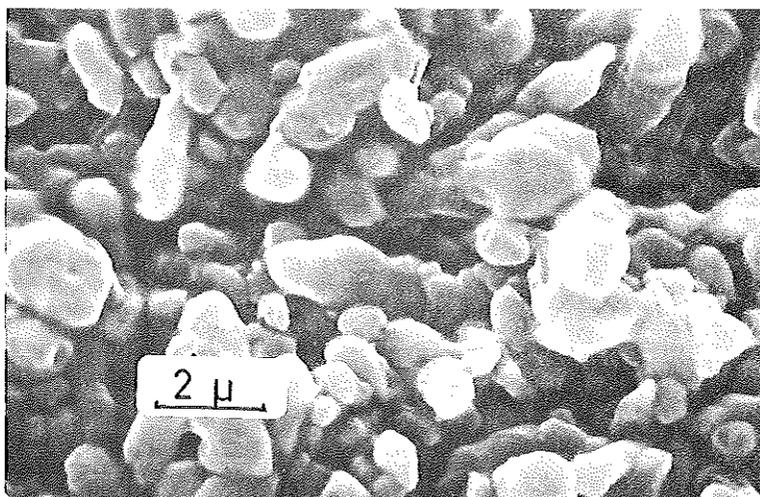
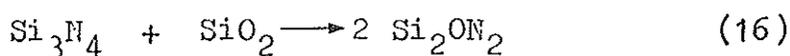


Abb. 39: REM-Aufnahme einer Bruchfläche von HPSN mit 3,0 % AlN (a)

Die röntgenographische Untersuchung (Abb. 40) zeigt, daß die kristallinen Anteile nicht abnehmen, jedoch zeigen die Proben steigende Gehalte an Rest- α mit zunehmendem AlN-Gehalt; diese sind bei den Proben mit 4 und 5 % am höchsten. Ein solcher Zusammenhang zwischen Verdichtung und α - β -Umwandlung wurde bereits anderen Orts festgestellt und beschrieben /43/. Oxinitrid tritt nur bis 2,0 % AlN auf, während bei weiterer Zugabe von AlN das zur Bildung von Oxinitrid nötige SiO_2 fehlt (Gl. 16).



Die durch die Untersuchung des Verdichtungsverhaltens und der Gefügeausbildung gewonnenen Ergebnisse lassen stark unterschiedliche Hochtemperatureigenschaften der einzelnen Proben erwarten. Die folgenden Kapitel umfassen Kriechversuche und Festigkeitsmessungen an den Proben der 5 Zusammensetzungsreihen:

$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und $+ \text{AlN}$

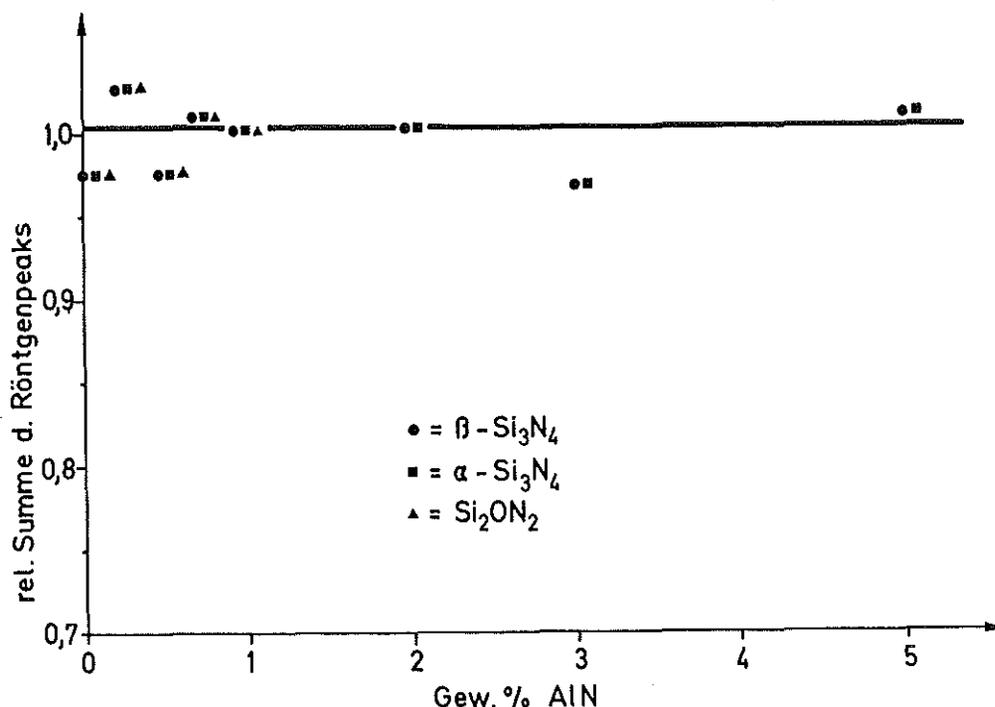


Abb. 40: Röntgenkristalliner Anteil in HPSN mit verschiedenem AlN-Gehalt

4. Kriechversuche

Wie bereits eingangs erwähnt, stellt die Untersuchung der hergestellten HPSN-Proben hinsichtlich ihrer mechanischen HT-Eigenschaften, neben der Herstellung selbst, den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Hier stehen umfangreiche Kriechversuche, in einem Temperaturbereich vom 1473 bis 1748 K und Spannungen von 40 - 120 N mm⁻² im Vordergrund. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse können nicht nur Aussagen über das unterschiedliche Materialverhalten unter konstanten Versuchsbedingungen, sondern auch Aussagen über den Kriechmechanismus von HPSN gemacht werden.

4.1. Prinzipielles zum Biegekriechversuch

Die Versuche werden als 4-Punkt-Biegekriechversuche im Vakuum und an Luft durchgeführt, da die Herstellung der hierzu verwendeten prismatischen Probenkörper beträchtlich einfacher ist, als die Herstellung von zylindrischen Zugproben (Druckproben)

mit ggf. noch unterschiedlichen Querschnitten. Hinzu kommt, daß es im Biegekrechversuch wesentlich einfacher ist, die Last fehlerfrei (Vermeidung von Torsionsspannungen) aufzubringen und die Messung, selbst geringer Durchbiegungen, beim Biegeversuch relativ unproblematisch ist. Alle Probleme, die den Biegeversuch gegenüber dem Zug- oder Druckversuch favorisieren, resultieren letzten Endes aus den Eigenschaften des zu untersuchenden Materials, das sich, wie schon mehrfach erwähnt, durch seine außerordentliche Härte und Sprödigkeit auszeichnet. Diese geringe Duktilität ist es aber auch, die letztlich die Schwierigkeiten, welche der Biegeversuch bei großen Dehnungen mit sich bringen würde, in Grenzen hält.

Die Berechnung von Spannung und Dehnung ist wegen des nicht-elastischen Materialverhaltens nur mit verschiedenen Annahmen möglich, die nur für kleine Durchbiegungen genau genug gültig sind.

Bei einem Zugversuch kann die Spannung als konstant über den Probenquerschnitt angesehen werden, in einem Biegebalken (Abb. 41) ist nur das Biegemoment konstant.

- P = Einzelkraft
- l = Auflagerabstand
- l_a = Abstand zwischen Last- und Auflagerpunkt
- l_p = Abstand zwischen den Lastpunkten
- b = Probenbreite
- h = Probenhöhe
- r = Krümmungsradius

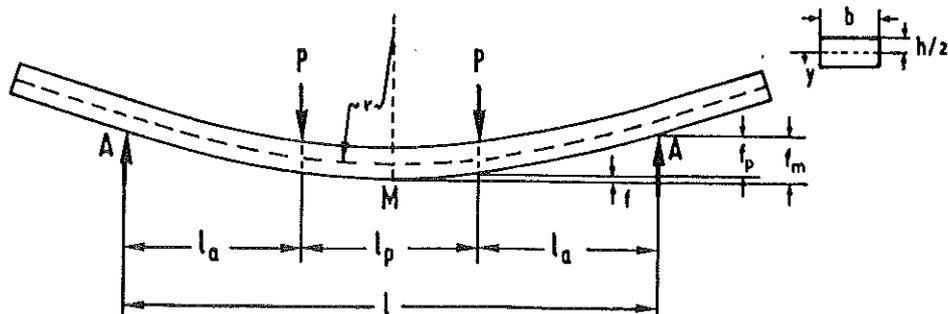


Abb. 41: Versuchsanordnung und Meßgrößen im 4-Punkt-Biegeversuch /2/

Die daraus resultierende Spannungsverteilung ist strenggenommen nur für die rein elastische Verformung in einfacher Form berechenbar:

$$\sigma(y) = \frac{M}{J} \cdot y \quad (17)$$

M = Biegemoment

J = äquatoriales Flächenträgheitsmoment zur Probenquerachse

y = Abstand von der neutralen Faser

Für eine Probe mit rechteckigem Querschnitt unter einer Last von 2 P, bei einem Hebelarm der Länge l_a (vgl. Abb. 41) ist der Maximalwert der Spannung in der Randfaser mit:

$$\sigma_{\max} = \frac{6 P \cdot l_a}{bh^2} \quad (18) \text{ gegeben,}$$

wenn die neutrale Faser in der Probenmitte liegt.

Während des Kriechversuchs jedoch liegen nur teilweise elastische Verhältnisse vor: Wird der elastische Bereich überschritten, kommt es zu einer plastischen Relaxierung der Spannung in der Randfaser, wenn das Materialverhalten nicht newtonisch ist ($\dot{\epsilon} - \sigma^n$, mit $n > 1$). Unter der Annahme der Bernoullischen Hypothese, die besagt, daß ebene Probenquerschnitte während des Kriechprozesses eben und senkrecht zur Achse bleiben, kann man die daraus resultierende neue Spannungsverteilung berechnen. Unter der Annahme einer linear über dem Probequerschnitt verlaufenden Dehnung:

$$\epsilon = a / r \quad (19)$$

ergibt sich eine Spannungsverteilung, die nicht mehr linear über y ist /64/:

$$\sigma = \frac{6 P l_a}{bh^2} \cdot \frac{2n+1}{3n} \cdot \left(\frac{2y}{h} \right)^{1/n} \quad (20)$$

Daraus ist ersichtlich, daß sich für den Fall einer nicht Newton-plastischen Verformung ($n > 1$) in der Randfaser eine geringere

Spannung als im elastischen Fall einstellt. Bei einem Wert von $n = 2$ beträgt die Abweichung 17 %. Als notwendige Folge davon nimmt die Kriechgeschwindigkeit im Vergleich zum Zugversuch unter der gleichen nominalen Spannung ab. Es ergibt sich eine Differenz von - 31 % /2/.

Diese Annahmen gelten nur für stationäre Verhältnisse und es ist vorausgesetzt, daß sich die Lage der neutralen Faser während des Kriechversuchs nicht ändert, d. h. das Kriechverhalten unter Zug und Druck gleich ist. Für viele keramische Systeme trifft diese Annahme jedoch nicht zu. Es ergeben sich daraus wiederum Lösungsansätze zwischen zwei extremen Randbedingungen:

- a) das Kriechverhalten unter Druck und Zug ist gleich
- b) der Druckbereich wird nur elastisch verformt

Bezieht man nun auch das Primär-Kriechverhalten in die Betrachtung mit ein /9 g/, ergibt sich, daß die elastisch berechneten Spannungen (und bei $t = 0$ werden diese auch vorhanden sein) zunächst sehr rasch relaxieren und dann mehr oder weniger stark weiter absinken. Für $n = 2$ resultiert für den Fall a) ein Verhältnis von Zug- / Biegekriechgeschwindigkeit von 1,7 : 1 und für b) von 7,4 : 1 /2/. Es ist zu erwarten, daß HPSN ein Verhalten zeigt, welches zwischen den beiden Grenzwerten einzuordnen ist.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Berechnung der Dehnung (ϵ) aus der gemessenen Durchbiegung f_m .

Zwar läßt sich die Dehnung mit Gleichung 19 aus der geometrischen Beziehung der Durchbiegung zwischen den inneren Auflagern:

$$f = l_p^2 / 8 r \quad (21)$$

berechnen:

$$\epsilon = 4 h f / l_p^2 \quad (22),$$

jedoch ist eine Bestimmung von f exakt aus dem Meßwert f_m nicht ohne eine Annahme, die dem nicht elastischen Materialverhalten

Rechnung trägt, möglich.

Für den rein elastischen Fall ergäbe sich (wenn $l_a = l_p$):

$$f = 0,13 f_m \quad (23)$$

Diese Festlegung wird oft auch auf plastische bzw. nicht elastische Verformungen übertragen /65/, jedoch ist der Zusammenhang:

$$f = f_m - f_p \quad (24)$$

nur in Grenzfällen eindeutig festzulegen /66/.

Dabei wird unterschieden zwischen

- a) ideal plastischem Verhalten ($n = 0$) und
- b) $n = \infty$

Als Konsequenz folgt unter a) eine kreisbogenförmige Durchbiegung in allen gedehnten Probenabschnitten und unter b) völlig ungedehnte Probenschenkel.

Bei HPSN (wie auch bei anderen keramischen Systemen) wird ein Spannungsexponent von $1 \leq n \leq 2$ /67 - 73/ erwartet, der nach einer in /65/ angegebenen Formel:

$$\epsilon = \frac{2 h (n + 2) \cdot f_p}{2 l_a (1 + l_p \cdot (n + 1))} \quad (25)$$

eine um 11 % höhere Dehnung als im elastischen Fall (Gl. 19) berechnet zur Folge hat.

Da es sich in dieser Arbeit jedoch um eine vergleichende Untersuchung ähnlicher Materialien handelt, kann, ohne Verlust auf die Aussagekraft, die Berechnung der Dehnung mit dem elastizitätstheoretischen Ansatz (Gl. 23) vorgenommen werden.

4.2. Kriechversuche im Vakuum

Der überwiegende Teil der Kriechversuche wurde im Vakuum durchgeführt, um Atmosphäreinflüsse auszuschließen. Die verwendeten Proben haben die Abmessung 30 x 6 x 2 mm, wobei eine Toleranz der

Planparallelität von 5 μm über die Länge gefordert ist. Das Schleifen aus den Rohlingen geschieht mit metallgebundenen Diamantscheiben und erbringt eine Oberflächenrauhtiefe von $< 4 \mu\text{m}$. Für die Kriechversuche werden die Kanten der Zugseite mit einer Schablone auf SiC -Scheiben verrundet ($r = 0,2 \text{ mm}$) und die Zugseite selbst poliert, um Oberflächen- und Randeffekte für die zu erwartenden Kriechbrüche auszuschließen.

Als Apparatur stand ein wolframbeheizter Hochvakuumofen zur Verfügung (prinzipielle Beschreibung /65/). Die Auflager mit einem Abstand von jeweils 6,5 mm bestehen aus Wolfram. Die Belastung der Proben erfolgt über zwei getrennte, mit Öldruck beaufschlagte Stempel. Diese dichten über Metallbälge den Rezipienten gegen die Atmosphäre ab. Der hydraulische Druck kann an einem Röhrenmanometer abgelesen werden. Desweiteren wird er über einen kapazitiven Druckaufnehmer mittels eines x, t-Schreibers während des Versuches kontinuierlich aufgezeichnet. Der Druckaufnehmer speist den Ist-Wert in die Strecke eines PI-Reglers ein, mit dem eine Regelgenauigkeit von $\pm 1 \%$ Maximalkraft erreicht werden kann.

Die Temperaturmessung für den Temperaturregler erfolgt über ein in unmittelbarer Probennähe installiertes W/Re-Thermoelement. Die Regelabweichung dieser Strecke kann auf $\pm 1 \text{ K}$ eingehalten werden. Außerdem wurde die Temperatur mittels eines Pt/Rh-Elementes gemessen und auf einem x, t-Schreiber aufgezeichnet. Dieses Thermoelement ermöglicht auf Grund der Flexibilität der Legierung eine Überprüfung der Temperaturkonstanz im gesamten Probenbereich.

Der Arbeitsdruck der Anlage beträgt ca. 10^{-4} Pa bei einer Temperatur von $\leq 1773 \text{ K}$.

Die Durchbiegung f_m kann über zwei Wolframfühler direkt an der Probe über ein Hebelsystem auf eine außerhalb des Rezipienten angebrachte Tauchspule übertragen werden. Die Meßgröße ist die Niveaudifferenz zwischen der Probenmitte und einem Punkt unter dem äußeren Lastarm. Die Meßanordnung arbeitet über eine Wegstrecke von ca. 1 mm linear mit einer Auflösung von 200 mV/mm. Das Signal wird ebenfalls auf einen x, t-Schreiber übertragen

und kontinuierlich registriert. Anhand dieses Schriebes kann mit den Gleichungen 21 - 23 die ϵ - t Kurve ermittelt werden.

4.3. Kriechkurvenverlauf bei HPSN

Eine klassische Kriechkurve weist 3 Bereiche auf, die sich durch verschiedene Kriechgeschwindigkeiten unterscheiden (Abb. 43) /74/.

An die elastische Dehnung unter der aufgebrachten Prüflast schließt sich ein Bereich mit stetig abnehmender Kriechgeschwindigkeit an (Primärbereich). Dieser mündet gewöhnlich in einem Bereich mit zeitlich konstanter Kriechgeschwindigkeit (Sekundärbereich). Im Anschluß daran nimmt die Kriechgeschwindigkeit bis zum Probenbruch wieder stetig zu (Tertiärbereich).

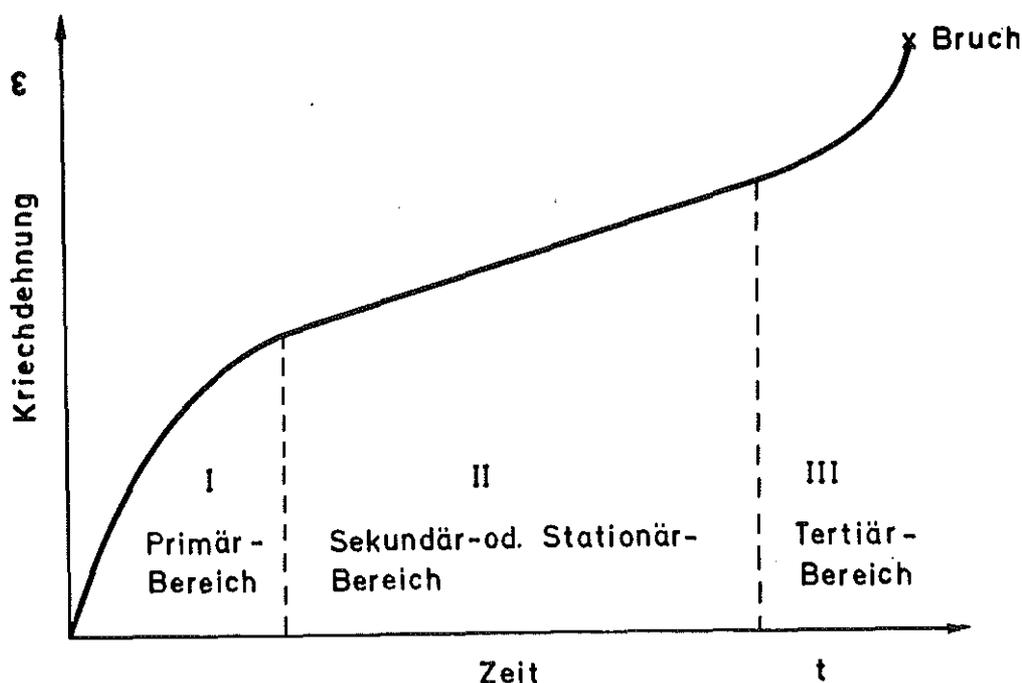


Abb. 42: Bereiche einer typischen Kriechkurve (ϵ - t Diagramm)

Der primäre Bereich ist charakteristisch für verschiedene Prozesse in der Mikrostruktur, die zu einem im stationären Bereich stabilen Gefüge führen. Die dafür verantwortlichen Vorgänge können für unterschiedliche Materialien verschiedenster Natur sein (z. B. versetzungsmechanische Prozesse). Für die Beschreibung des primären Kriechens gibt es eine Fülle von Arbeiten, auf die an dieser

Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Der sekundäre oder stationäre Bereich erstreckt sich soweit, wie das gebildete stabile Gefüge erhalten bleibt. Die Kriechgeschwindigkeit kann hier nach /74/ als Variable von Temperatur und Spannung ausgedrückt werden:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp \left\{ - Q / RT \right\} \quad (26)$$

A = Strukturabhängiger Parameter

σ = Spannung

n = Spannungsexponent

Q = Aktivierungsenergie

R = universelle Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Durch Variation der Versuchsbedingungen ist es möglich, die den Kriechmechanismus charakterisierenden Parameter n und Q zu ermitteln.

Die durch die zunehmende Dehnung initiierten Rißkeim- und Rißwachstumsmechanismen vermindern die Gefügestabilität immer weiter. Dies ist die Ursache für die im Tertiärbereich bis zum Bruch zunehmende Kriechgeschwindigkeit.

Alle Messungen, die einen Beitrag zur Untersuchung der Kriechmechanismen leisten sollen, müssen zweckmäßigerweise im Bereich der stationären Kriechgeschwindigkeit gemacht werden. Zur Entscheidung, ob unter den o. a. Bedingungen im Vakuum ein ausreichend ausgedehnter stationärer Bereich in vertretbarer Zeit erreicht wird, können Versuche unter konstanter Temperatur und Spannung beitragen, da hier der für das Kriechen typische Verlauf der Dehnung über der Zeit aufgezeichnet wird. Es ist jedoch sinnvoll, in der Darstellung der Ergebnisse die Auftragung der Dehnung über der Zeit durch die Auftragung der Kriechgeschwindigkeit über der Dehnung zu ersetzen. In einem einfach logarithmischen Netz nimmt die Kurve im stationären Bereich einen waagerechten Verlauf an ($\dot{\epsilon} = \text{konstant}$). So wird die jeweilige Kriechgeschwindigkeit unmittelbar mit dem Gefügezustand, der durch die erfolgte Dehnung eingestellt wird, in Beziehung gebracht.

Hierbei soll aber darauf hingewiesen werden, daß bei HPSN wegen seiner außerordentlichen Sprödigkeit, auch im Hochtemperaturbereich, nur geringe Gesamtdehnungen ($< 3\%$, oft $\ll 1\%$) auftreten. Auf die aus geringen Dehnungen resultierenden Konsequenzen geht eine andere Arbeit ausführlich ein /2/.

4.3.1. Kriechkurvenverlauf unter konstanter Temperatur und Spannung

Repräsentativ für alle weiteren Versuche sei an dieser Stelle ein Kriechversuch von HPSN mit $3\% \text{ Mg}_3\text{N}_2 + 1,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ bei 1573 K und 70 N mm^{-2} dargestellt. Bei einer Auftragung von $\frac{d\epsilon}{dt}$ über ϵ wird die charakteristische Ausdehnung der 3 Kriechstadien bei HPSN deutlich (Abb. 43).

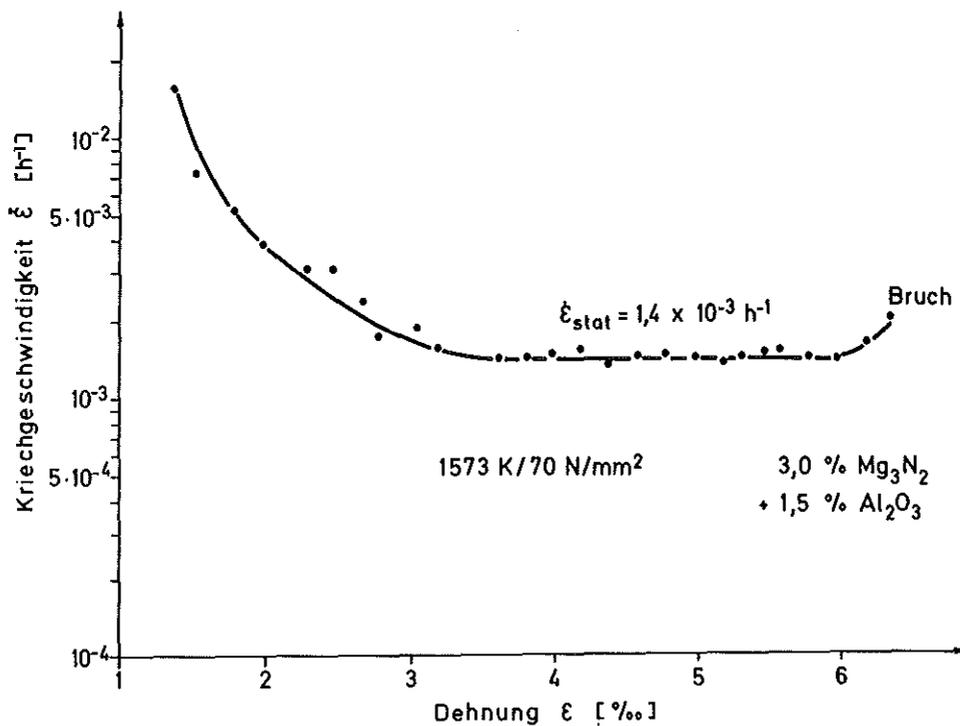


Abb. 43: Kriechkurve von HPSN mit $3\% \text{ Mg}_3\text{N}_2$ und $1,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ bei 1573 K und 70 N mm^{-2}

Nach der Belastung biegt sich die Probe über einen weiten Bereich mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit. Für alle HPSN-Sorten ist dieser Bereich typischerweise sehr ausgeprägt und nimmt zwischen 30 und 50 % der Gesamtdehnung ein. Da die Anfangskriechgeschwindig-

keit sehr hoch ($\dot{\epsilon}_{\text{beginn}} = 1 \% \text{ h}^{-1}$) und die Geschwindigkeitsabnahme beträchtlich ist, läuft die Kurve steil in die Waagerechte ein. Diese Gerade, deren Ausdehnung ca. 40 - 50 % der Gesamtdehnung umfasst, stellt den Bereich des stationären Kriechens dar. Daran schließt sich ein Tertiärbereich mit üblicherweise < 10 % der Gesamtdehnung an. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch Brüche ohne nennenswerte Tertiärbereiche erfolgen können; dies gilt insbesondere für glasarme Sorten bei niedrigen Temperaturen. Proben, die nach einem ausgeprägtem tertiären Bereich brechen, weisen an der Zugseite, im Bereich der stärksten Dehnung (zwischen den inneren Auflagern), eine Anzahl von makroskopisch sichtbaren Rissen auf, von denen meist mehrere gleichzeitig zum Probenbruch führen (Abb. 44).

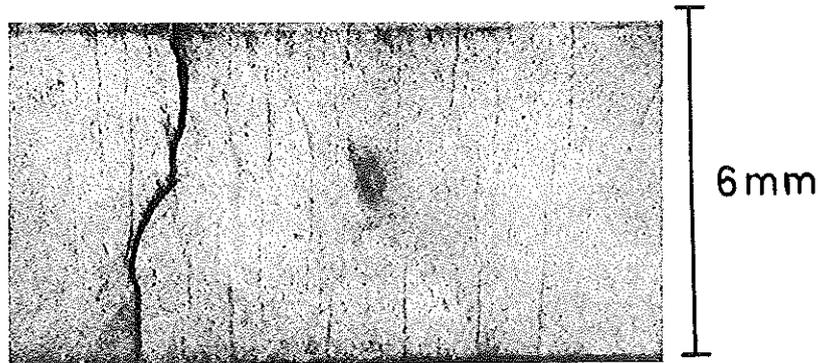


Abb. 44: Probenzugseite mit Rissen nach dem Kriechversuch

Dies unterstreicht, daß für die ansteigende Dehnungsgeschwindigkeit im Anschluß an den stationären Bereich Rissmechanismen verantwortlich sind.

Eine Auswertung der entstandenen Bruchflächen liefert unter anderem die in 3.7. beschriebenen Unterschiede in der Gefügeausbildung.

Im folgenden wird unter Kap. 5 im Rahmen der Untersuchung des Bruchverhaltens nochmals auf Unterschiede im Kriechbruch eingegangen.

Die unterschiedliche Dauer der primären und tertiären Bereiche kann in qualitativer Weise in Zusammenhang mit dem Glasgehalt gesehen werden (Abb. 45).

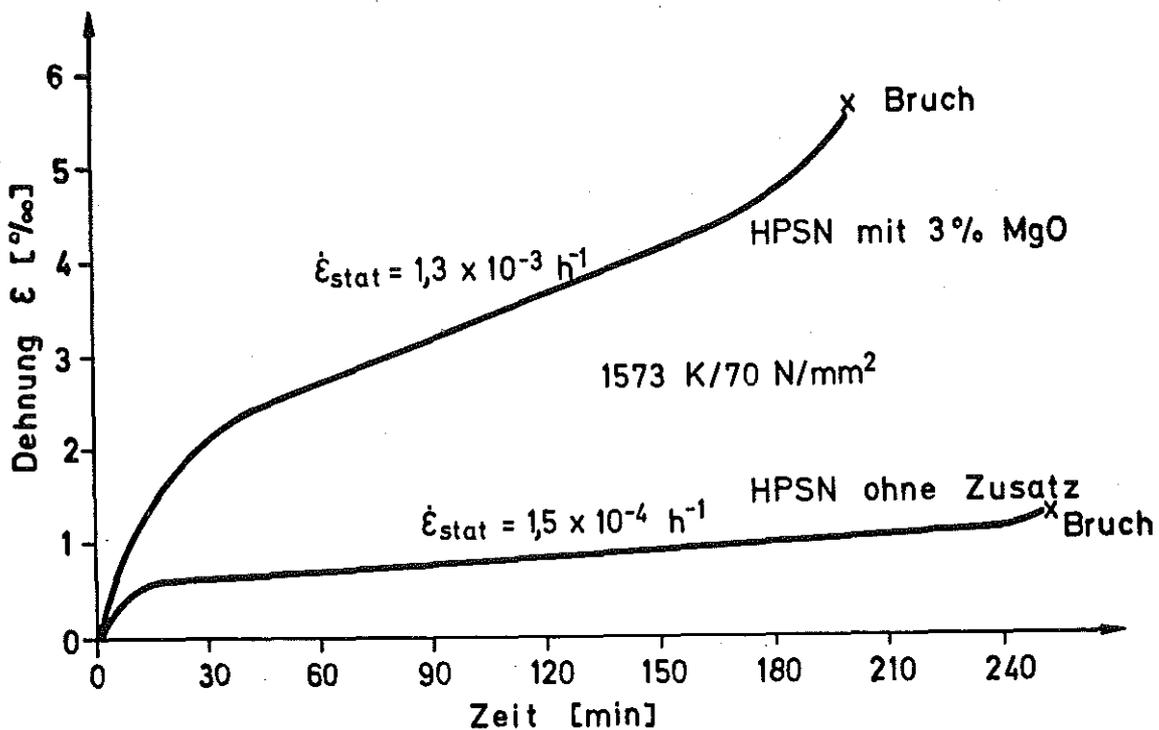


Abb. 45: Kriechkurven von HPSN mit und ohne Glasbildenden Zusatz; 1573 K, 70 N mm⁻²

Deutlich werden hier neben dem insgesamt niedrigeren Geschwindigkeits- und Dehnungsniveau die wesentlich geringere Ausdehnung des primären Bereiches und des tertiären Bereiches unter gleichen Bedingungen bei dem glasarmen Material verzeichnet (Abb. 45).

Bei unterschiedlichen Temperaturen und Spannungen zeigt ein und dasselbe Material deutliche Unterschiede in der Ausprägtheit des primären Bereiches (und auch des Tertiärbereiches). Bei der höheren Temperatur stellt sich das stabile Gefüge erst im Bereich größerer Dehnungen ein und erstreckt sich über einen nicht so großen Dehnungsbereich. Außerdem liegt das Geschwindigkeitsniveau beträchtlich über dem der niedrigeren Temperatur.

Die Probe kommt bei der niedrigeren Temperatur innerhalb der Versuchsdauer von 10 Stunden nicht zum Bruch, während bei der höheren Temperatur der Bruch nach einem ausgeprägten Tertiärbereich eintritt (Abb. 46).

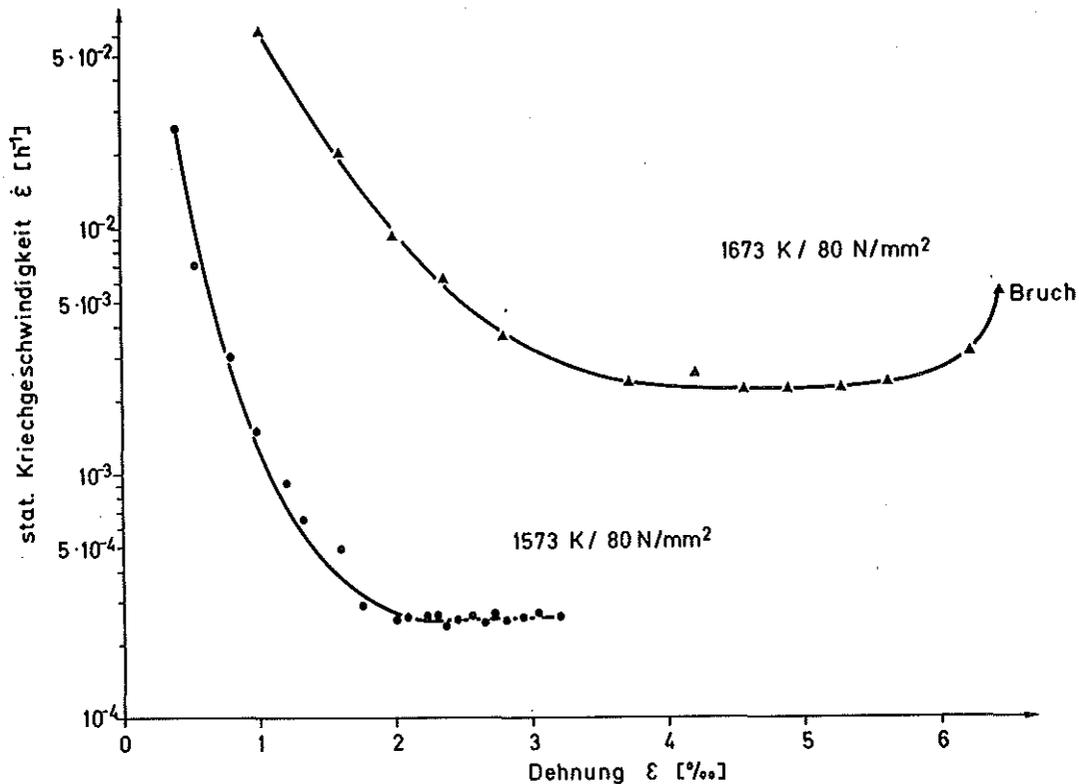


Abb. 46: Kriechkurven von HPSN mit 3 % Al₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen

Alle weiteren, im Rahmen dieser Untersuchung hergestellten HPSN-Sorten zeigen ein analoges Materialverhalten. Da sich der Beginn des stationären Bereiches recht gut festlegen läßt und seine Ausdehnung im Verhältnis zur Kriechbruchdehnung auch ausreichend groß genug ist, ist es möglich, durch eine Reihe von Temperatur- oder Spannungswechseln im stationären Bereich, die kinetischen Konstanten n und Q zu bestimmen. Um gleiche Bedingungen für alle Proben zu gewährleisten, werden für die Auswertung nur Versuche herangezogen, in denen die jeweiligen Wechsel ausschließlich von unten nach oben gefahren wurden.

4.3.2. Kriechkurvenverlauf unter konstanter Spannung mit Temperaturwechseln

Die Ausbildung eines stabilen Gefüges nimmt, wie oben bereits erwähnt, mit zunehmender Temperatur eine längere Zeit in Anspruch. Offenbar liegt also für jede Temperatur (und desgleichen

auch für jede Spannung) ein jeweils charakteristischer Gefügezustand als stabiler vor. Aus diesem Grunde verwundert es nicht, wenn sich durch Erhöhung der Temperatur aus einem stationären Bereich heraus wieder für eine gewisse Zeit eine instationäre Kriechgeschwindigkeit (Primärbereich) einstellt, bis der neue stabile Zustand erreicht ist. Dies ist aus dem folgenden Kurvenverlauf deutlich zu ersehen (Abb. 47).

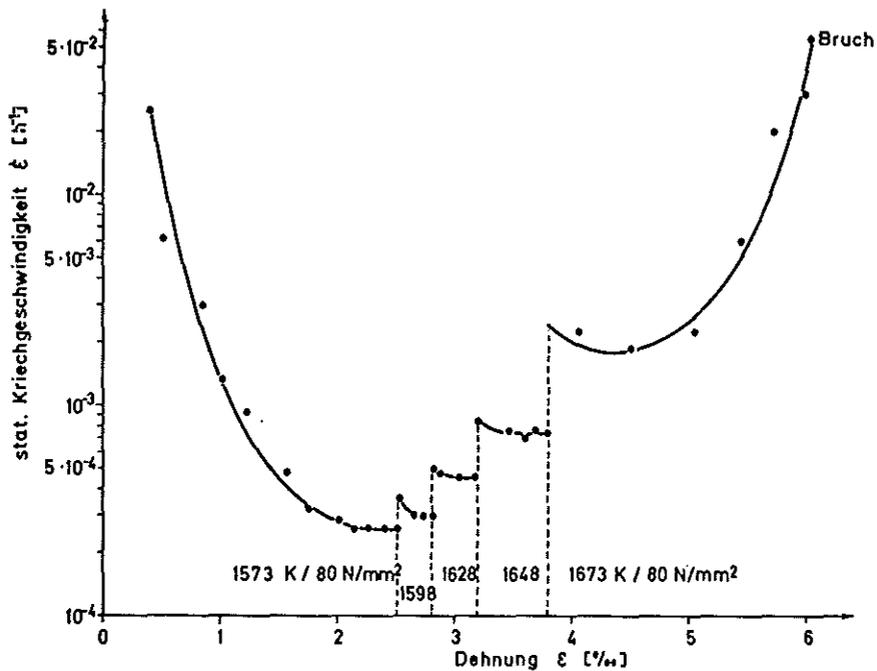


Abb. 47: Kriechkurve von HPSN mit 3 % Al₂O₃ bei konstanter Spannung mit Temperaturwechselln

Aus den ermittelten Kriechgeschwindigkeiten zweier benachbarter Temperaturstufen lassen sich gemäß Gleichung (26) durch Umformen nach (27) die Aktivierungsenergien des Kriechprozesses berechnen:

$$Q = \ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1) \text{ [J/mol]} \quad (27)$$

4.3.3. Kriechkurvenverlauf bei konstanter Temperatur mit Spannungswechselln

Der Kurvenverlauf bei Spannungswechselln auf konstantem Temperaturniveau ist vergleichbar mit dem bei den oben beschriebenen Temperaturwechselln. Ausgehend von einer stationären Kriechgeschwindigkeit stellt sich nach einem Spannungswechsel nach einem mehr oder

weniger stark ausgeprägten Primärbereich eine neue stationäre Kriechgeschwindigkeit ein (Abb. 48).

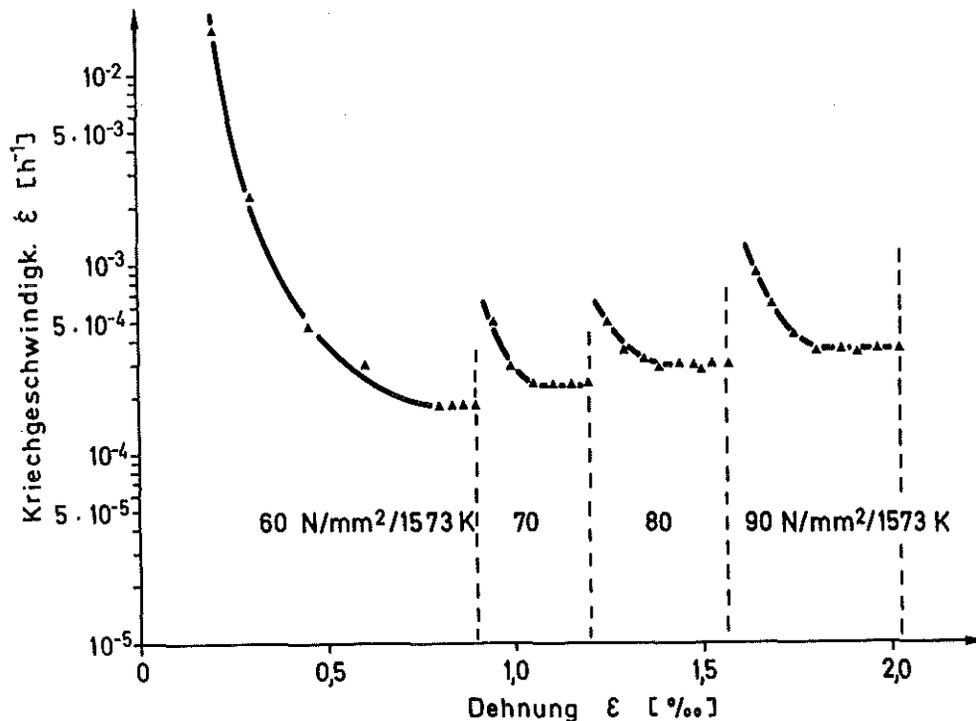


Abb. 48: Kriechkurve von HPSN mit 1 % AlN bei konstanter Temperatur mit Spannungswechseln

Wiederum ausgehend von Gleichung (26) kann man durch Umformen den Spannungsexponenten n aus zwei aufeinanderfolgenden Kriechgeschwindigkeiten nach Gleichung (28) ermitteln:

$$n = \frac{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{\ln(\sigma_2 / \sigma_1)} \quad (28)$$

Die Ermittlung aller im folgenden aufgeführten Werte für n bzw. Q erfolgt nach dem oben beschriebenen Schema.

4.4. Einfluß der verschiedenen Zusätze auf das Kriechverhalten von HPSN

Da sich bereits das Verdichtungsverhalten als stark abhängig von den jeweiligen Zusätzen erwiesen hat, kann auch für die Kriechfestigkeit eine deutliche Abhängigkeit von der Materialzusammen-

setzung erwartet werden. Um die erhaltenen Werte in besserem Zusammenhang mit dem Verhalten von zusatzfreiem HPSN sehen zu können, seien zunächst die Versuchsergebnisse von nur SiO_2 -haltigen Proben dargestellt.

4.4.1 HPSN ohne sinterfördernde Zusätze mit unterschiedlichem SiO_2 -Gehalt

Es wurden HPSN-Qualitäten mit 3 verschiedenen SiO_2 -Gehalten (2,1 %, 3,8 %, 7,2 %) Kriechversuchen unterzogen. Die Herstellungsparameter waren für alle identisch (vgl. Kap. 3.2.2.).

Die stationäre Kriechgeschwindigkeit hängt deutlich vom SiO_2 -Gehalt ab (Abb. 49).

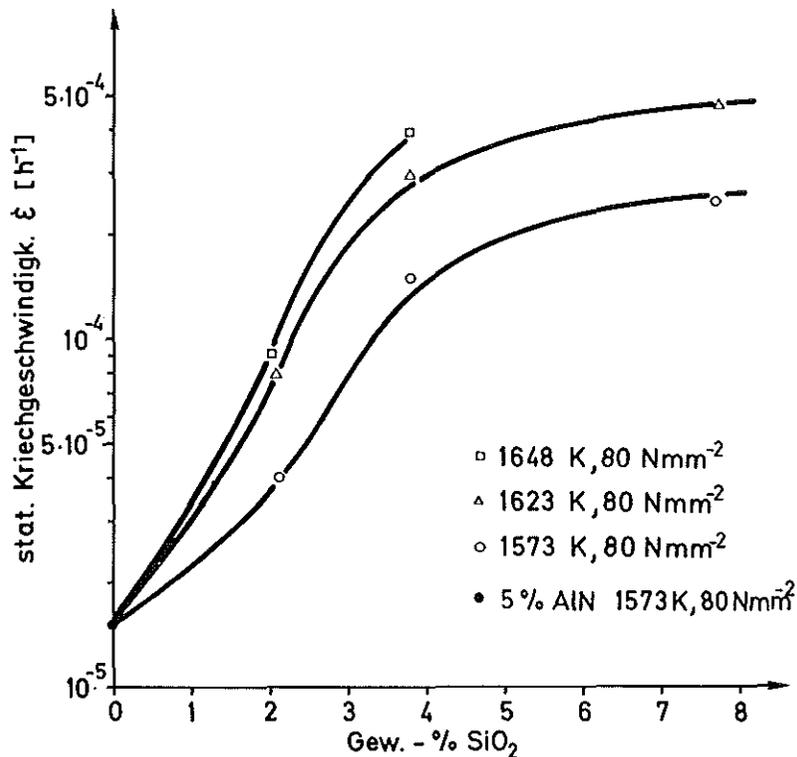


Abb. 49: Stationäre Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt

Dabei sind die Werte für das Material mit nur 2,1 % SiO_2 für heißgepreßtes Siliziumnitrid bemerkenswert niedrig:

Bei 1573 K, 80 N mm^{-2} : $\dot{\epsilon}_{\text{stat}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$
bei 1623 K, 80 N mm^{-2} : $\dot{\epsilon}_{\text{stat}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ und

Diese Werte sind vergleichbar mit denen schlechter RBSN-Qualitäten an Luft.

Wie bereits aus Abb. 49 zu ersehen ist, besteht eine Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Temperatur. In Abb. 50 sind in einem Arrheniusdiagramm die jeweiligen Kriechgeschwindigkeiten aus Abb. 49 über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Es ergeben sich gemäß Gleichung 27 Geraden, deren Steigung der Aktivierungsenergie Q entspricht.

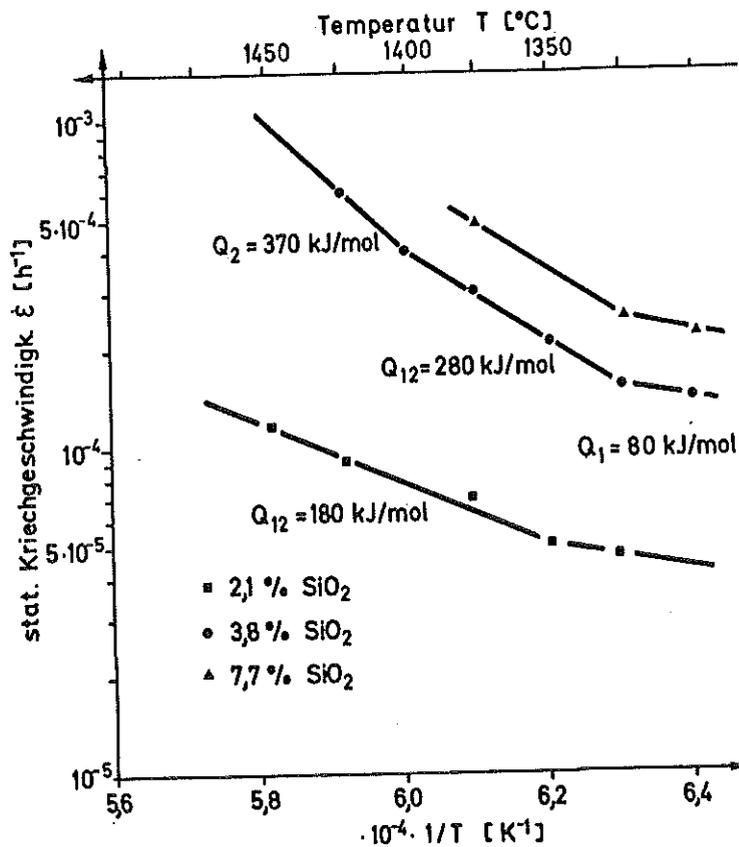


Abb. 50: Stationäre Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt in Abhängigkeit von der Temperatur bei 80 N mm^{-2}

Es ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt einen unterschiedlichen Verlauf mit zunehmender Temperatur zeigt. Bei dem Material mit 2,1 % SiO_2 bleibt sie

niedrig und überschreitet 180 kJ/mol nicht. Bei den höheren Gehalten erhöht sich die Aktivierungsenergie, wieder ausgehend von 0,80, mit zunehmender Temperatur bis auf 370 kJ/mol. Dieser Sachverhalt deutet daraufhin, daß sich der Verformungsmechanismus mit zunehmender Temperatur verändert. Auf diese Tatsache wird in Kap. 4.4.4. und 4.4.5. sowie in der Diskussion (Kap. 6.2.) nochmals eingegangen, wobei auch etwaige Analogien zu den noch zu beschreibenden Versuchen mit den verschiedenen Zusätzen mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Spannungsexponenten wurden hier nicht ermittelt.

4.4.2. HPSN mit MgO-Zusatz

Der Einfluß des MgO auf das Kriechverhalten von HPSN ist sehr ausgeprägt (Abb. 51). Der Anstieg der Kriechgeschwindigkeit erfolgt bereits bei geringen Zugaben rapide. Ab 1,5 % ist keine wesentliche Erhöhung mehr zu verzeichnen. Diese Grenzlinie bei 1,5 % MgO stellt bemerkenswerterweise das Verhältnis von MgO / SiO₂ im Silikatglas dar, ab dem sich der Einfluß von MgO auf die Viskosität des Glases ändert (Kap. 6.2.2.).

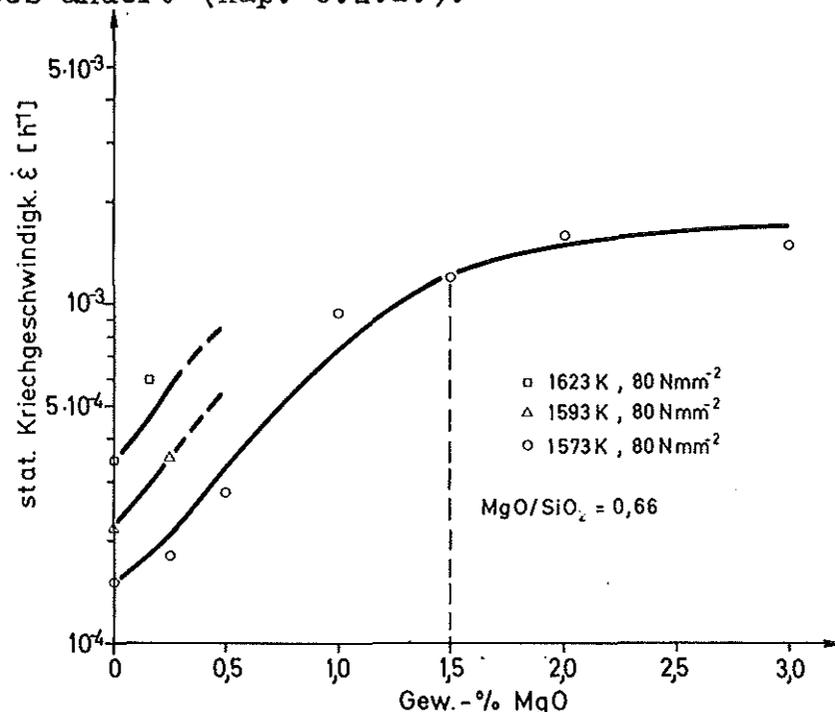


Abb. 51: Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom MgO-Gehalt

Bezieht man lediglich die Materialdaten bis zu dieser Zusammensetzung in die Betrachtung mit ein, so ergibt sich ein Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von gefügespezifischen Parametern:

$$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} = \sqrt{d_0/d} \cdot e^{0,92 (c_{\text{SiO}_2} + c \cdot x) - 11,5} \quad (29)$$

d = Korngröße des jeweiligen Materials

d_0 = Korngröße des zusatzlosen Bezugsmaterials
(1 μm)

c_{SiO_2} = SiO_2 .Gehalt in vol/o

c = Gesamtglasgehalt in vol/o gemäß Gl. 12

x = Molenbruch MgO im Silikat

Trägt man die auf den Korngrößenfaktor ($\sqrt{d_0/d}$) bezogene Kriechgeschwindigkeit logarithmisch gegen den Term ($c_{\text{SiO}_2} + c \cdot x$) auf, so ergibt sich eine Gerade für die MgO - sowie die Mg_3N_2 - dotierten Materialqualitäten (Abb. 52).

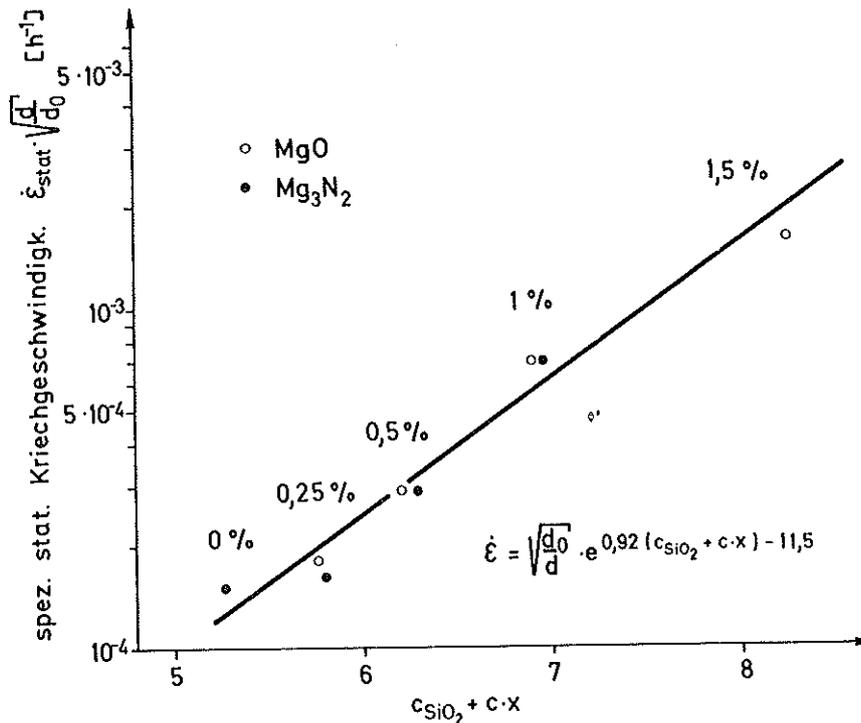


Abb. 52: Graphische Darstellung der Gleichung (29) für MgO - und Mg_3N_2 - dotiertes HPSN

Die Temperaturabhängigkeit des Kriechens ist beim MgO-haltigen Material ausgeprägter als bei zusatzlosem HPSN. Die Aktivierungsenergie ist wesentlich höher und über einen weiten Temperaturbereich von 1498 K bis 1698 K konstant. Sie hat einen Wert von 520 ± 10 kJ/mol. Wie aus dem Arrheniusdiagramm (Abb. 53) zu ersehen ist, gilt diese für alle getesteten Zusammensetzungen.

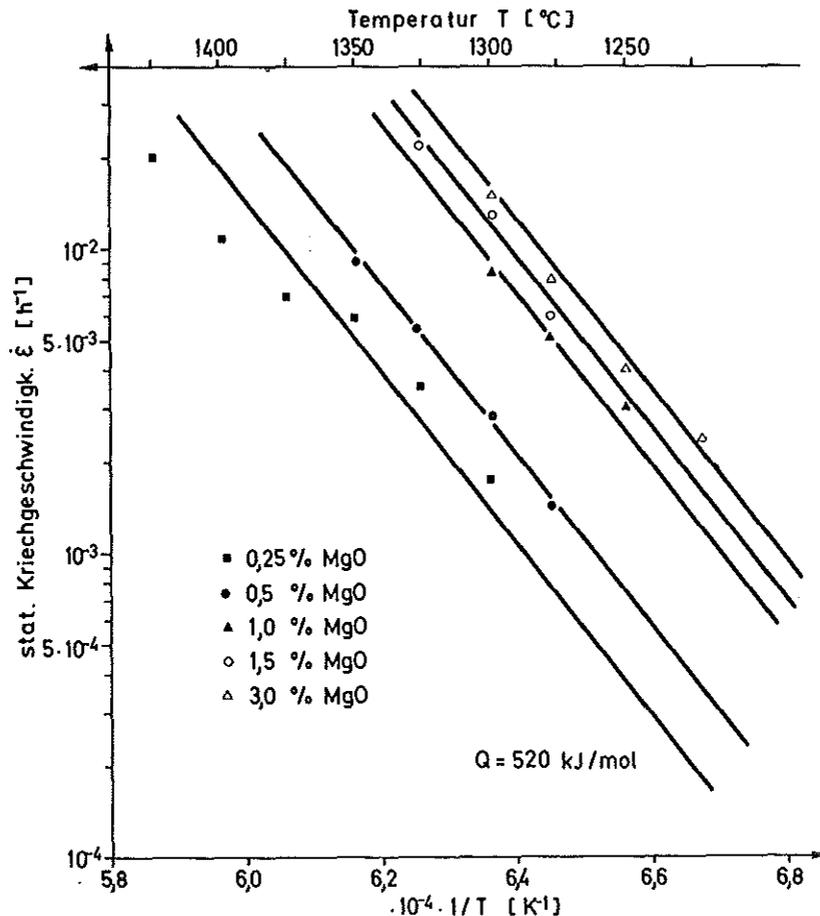


Abb. 53: Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit für HPSN mit verschiedenem MgO-Gehalt bei 80 N mm^{-2}

Auch die Spannungsabhängigkeit des Kriechens ist konstant im gesamten getesteten Temperaturbereich, der Spannungsexponent n nimmt den Wert $2,3 \pm 0,3$ auf verschiedenen Temperaturniveaus an (Abb. 54).

Die Werte für den Spannungsexponenten und die Aktivierungsenergie deuten jeweils auf den gleichen Verformungsmechanismus hin (Kap. 6.2.).

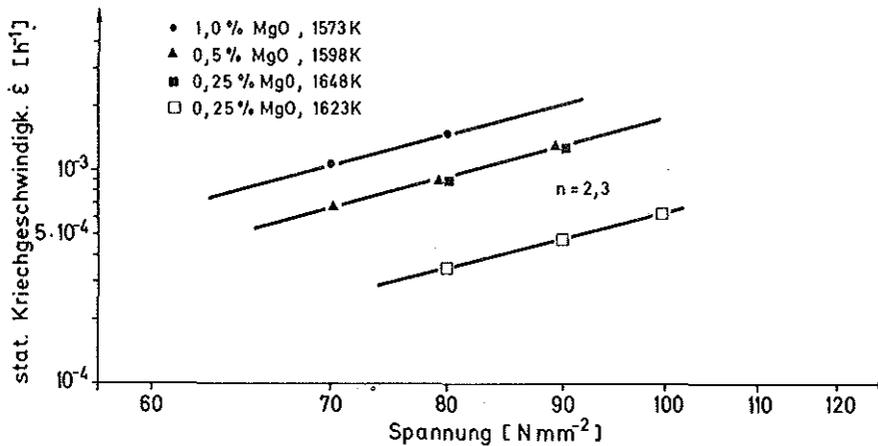


Abb. 54: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem MgO-Gehalt

4.4.3. HPSN mit Mg₃N₂-Zusatz

Wie schon das Heißpreßverhalten von MgO - und Mg₃N₂ -haltigem Si₃N₄ ähnliche Ergebnisse lieferte, so stellen sich auch die Kriecheigenschaften daraus vergleichbar dar, wenn man den insgesamt geringeren Glasgehalt mit der jedoch höheren MgO Konzentration im Silikat bei dem Mg₃N₂ dotierten HPSN berücksichtigt.

Wiederum ist anfänglich (bis 1,0 % Mg₃N₂) ein steiler Anstieg der Kriechgeschwindigkeit zu ersehen (Abb. 55). Durch weitere Erhöhung der Zuschlagsmenge kann diese jedoch nicht weiter gesteigert werden. Wiederum trifft diese markante Grenze mit der Glaszusammensetzung von MgO / SiO₂ = 0,66 zusammen. Berücksichtigt man wieder nur die Kriechgeschwindigkeiten bis hierhin, so reihen sich die Werte in die gleiche Beziehung (Gl. 29) wie für die MgO-Reihe ein (Abb. 52).

Die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit ist in einem breiten Temperaturbereich gleich der des MgO-haltigen Materials. In den entsprechenden Diagrammen (Abb. 56 und 57) liegen alle Geraden parallel. Die Werte für die Aktivierungsenergie und den Spannungsexponenten betragen:

$$Q = 520 \pm 20 \text{ kJ/mol}$$

$$n = 2,3 \pm 0,3$$

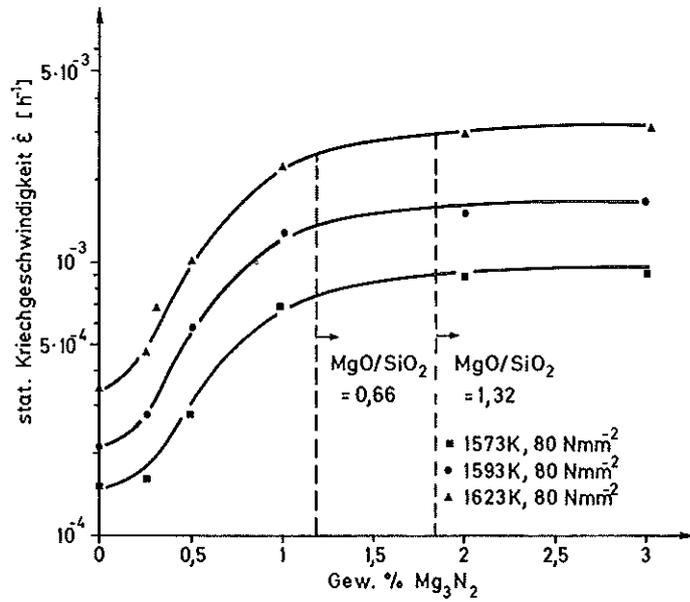


Abb. 55: Kriechgeschwindigkeit von HPSN in Abhängigkeit vom Mg_3N_2 -Gehalt

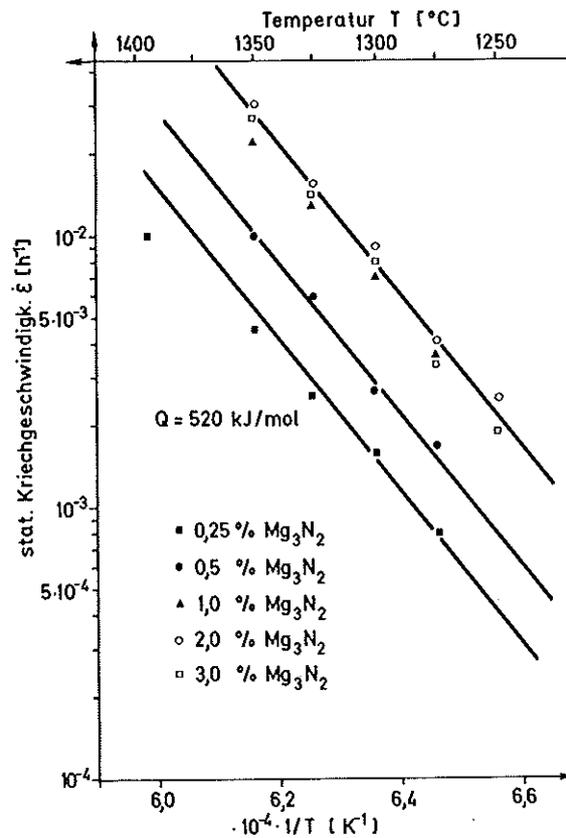


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Gehalt bei 80 N mm⁻²

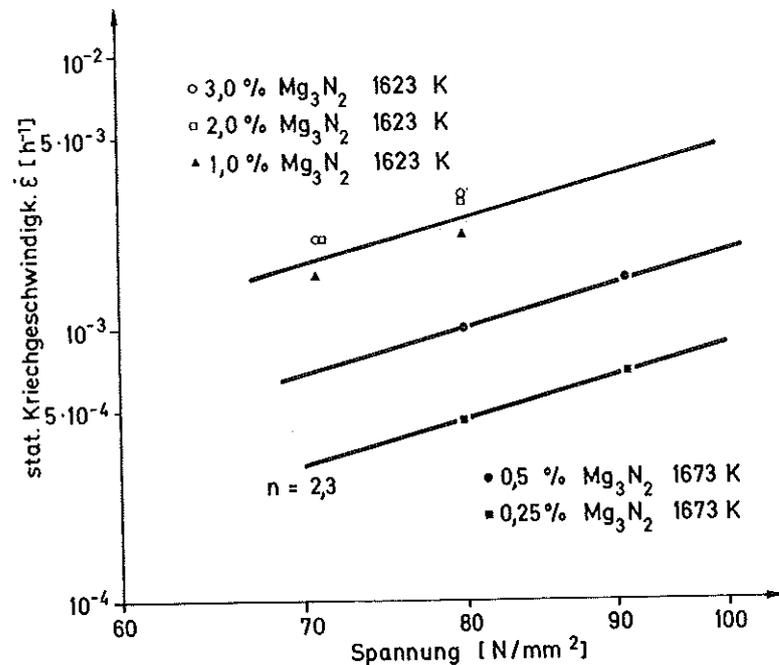


Abb. 57: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Gehalt

Zusammenfassend soll kurz festgehalten werden, daß das Kriechen von MgO -haltigem HPSN, sei es durch direkte Zugabe von MgO oder mittelbar durch Mg_3N_2 -Zugabe, nach dem gleichen Mechanismus abläuft. Dieser unterscheidet sich jedoch von dem Mechanismus der das Kriechen von zusatzlosem Material (Kap. 4.4.1.) und dem der die Verformung der in den folgenden beiden Kapiteln beschriebenen Materialgruppen steuert.

4.4.4. HPSN mit Al_2O_3 -Zusatz

Das Kriechverhalten von Al_2O_3 -haltigem Material unterscheidet sich deutlich von dem der MgO -haltigen Proben: Während schon bei niedrigen Temperaturen (< 1523 K) die Kriechgeschwindigkeit der Mg -dotierten Sorten durch geringe Erhöhung der Zugaben beträchtlich gesteigert wird, kann bei 1573 K, 80 $N\ mm^{-2}$ durch den Gehalt an Al_2O_3 praktisch keine Verschlechterung des Kriechverhaltens erreicht werden. Erst durch die Anhebung des Temperaturniveaus wird eine allmähliche Steigerung der Kriechgeschwindigkeit bei Sorten mit hoher Al_2O_3 -Konzentration erreicht. Die Geschwindigkeiten steigen stetig mit immer größer werdenden Schrit-

ten an (Abb. 58).

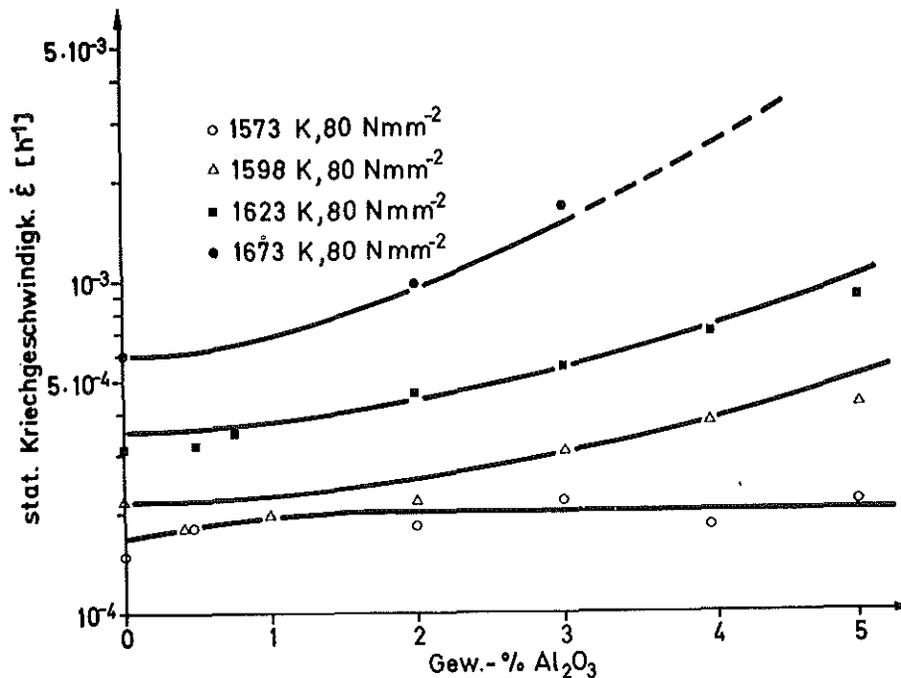


Abb. 58: Abhängigkeit der stat. Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem Al₂O₃ Gehalt

Das Arrheniusdiagramm Abb. 59 zeigt ein Bild, das eher dem des zusatzlosen Materials gleicht: Zwar liegen die Geraden parallel, doch ändert sich die Steigung mit zunehmender Temperatur. Als Grenzwerte werden bei niedrigen Temperaturen 80 ± 15 kJ/mol, bei höheren Temperaturen 510 ± 10 kJ/mol gemessen. Der Übergang von den niedrigen Aktivierungsenergien erfolgt bei geringen Al₂O₃-Gehalten in einem relativ breiten Temperaturbereich auf einem relativ hohen Temperaturniveau, während bei den hohen Al₂O₃-Gehalten die Änderung schon bei niedrigeren Temperaturen in zunehmend kleiner werdenden Temperaturintervallen erfolgt. Das geht soweit, bis bei Al₂O₃-Gehalten über 3,0 % der Übergangsbereich mit einer mittleren Aktivierungsenergie nicht mehr zu verzeichnen ist: Die Geraden knicken unmittelbar von der Steigung 80 kJ/mol auf die Steigung 510 kJ/mol ab.

Hier liegt ein Wechsel des Kriechmechanismus vor: Bei niedrigen Temperaturen und geringen Al₂O₃-Gehalten ähnelt das Verhalten dem des zusatzlosen HPSN; mit zunehmender Temperatur gleicht

sich der Verformungsmechanismus (mehr oder weniger schnell) dem der Mg-dotierten Sorten an.

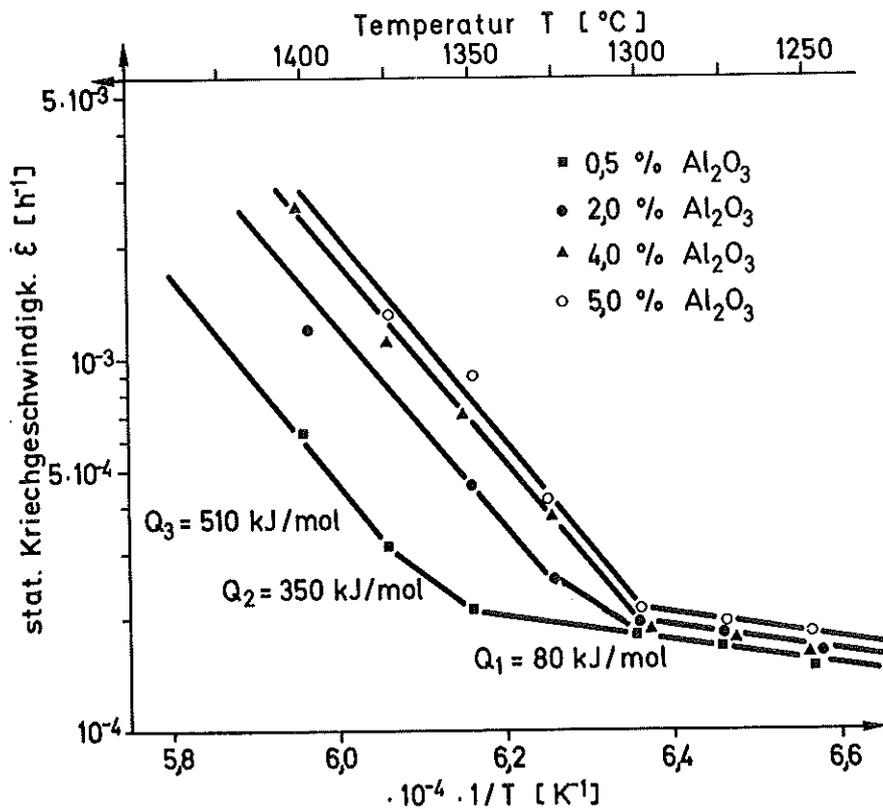


Abb. 59: Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bei verschiedenem Al_2O_3 -Gehalt bei 80 Nmm^{-2}

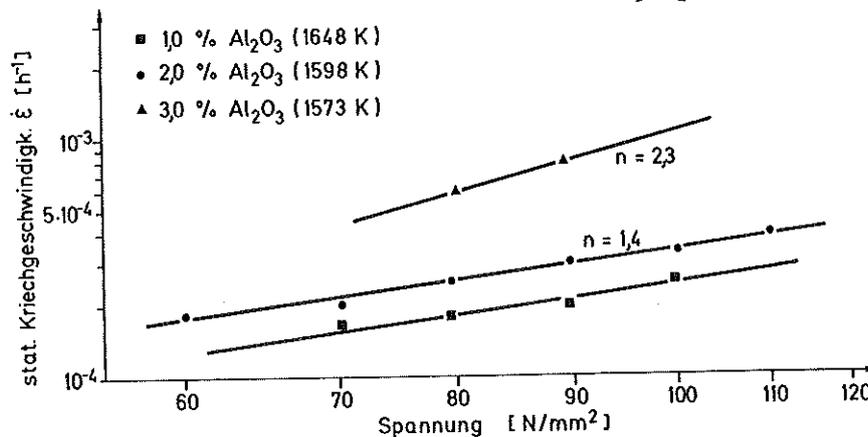


Abb. 60: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem Al_2O_3 -Gehalt

Dieser Wechsel im Verformungsmechanismus wird auch durch die Veränderung des Spannungsexponenten deutlich (Abb. 60). Bei konstanter Temperatur wird bis 2 % Al_2O_3 ein Spannungsexponent von

$1,4 \pm 0,2$ ermittelt, bei höheren Gehalten nimmt der Werte von $n = 2,3 \pm 0,4$ an.

Dabei werden die hohen Werte für n parallel zu der hohen Aktivierungsenergie gemessen, der Wert von 1,4 entspricht dem Niveau von 80 kJ/mol.

4.4.5. HPSN mit AlN-Zusatz

In Analogie zu den Heißpreßversuchen (Kap. 3.2.8.) zeigen die Proben der AlN-Reihe andere Abhängigkeiten vom Zuschlagsgehalt wie die Proben der übrigen Zusammensetzungsreihen. In gleicher Weise wie die Sintergeschwindigkeit durch kleine AlN-Zugaben nicht beeinflusst wird, so erfährt auch die Kriechgeschwindigkeit der entsprechenden Proben im Vergleich zum zusatzlosen Material keine Veränderung. Ab 2 % Zugabe, wenn durch die Reaktion des AlN mit dem SiO_2 (Gl. 15) der SiO_2 -Gehalt bereits stark vermindert worden ist, nehmen sowohl die Kriechgeschwindigkeiten, wie auch die Standzeiten in Folge einer stark verminderten Bruchdehnung (< 1 o/oo) erheblich ab (Abb. 61).

Bei geringen AlN-Gehalten kann ein Wechsel des Kriechmechanismus in analoger Weise zur Al_2O_3 -Reihe mit steigender Temperatur verzeichnet werden. Der Wechsel des Mechanismus verschiebt sich jedoch hier mit steigendem AlN-Gehalt zu höheren Temperaturen, bis schließlich kein Wechsel mehr erfolgt und sich eine Aktivierungsenergie von 80 kJ/mol im gesamten gemessenen Temperaturbereich einstellt (Abb. 63).

Für die Proben mit 2 %, 3 % und 4 % AlN können hier keine Werte angegeben werden, da die geringe Standzeit keine Parameterwechselversuche mehr zuläßt: Die Proben brechen innerhalb weniger Minuten völlig spröde unter den Kriechbedingungen. Erst bei einem Gehalt von 5 % AlN wird wieder eine ausreichende Lebensdauer erreicht, jedoch liegen die erhaltenen Ergebnisse außerhalb des bisher abgesteckten Rahmens: Zum einen ist die Kriechgeschwindigkeit die niedrigste von allen untersuchten Proben ($1 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$), und diese erhöht sich bis zu Temperaturen von 1673 K nicht. Auf die Gründe für dieses Materialverhalten wird im Diskussionskapi-

tel (6.2.) eingegangen.

Auch die wenigen Meßwerte zur Ermittlung der Spannungsabhängigkeit zeigen, daß der Verformungsmechanismus im Bereich von 80 kJ/mol dem der Al_2O_3 -haltigen Proben gleicht: Es werden Werte von $n = 1,4 \pm 0,3$ ermittelt (Abb. 62).

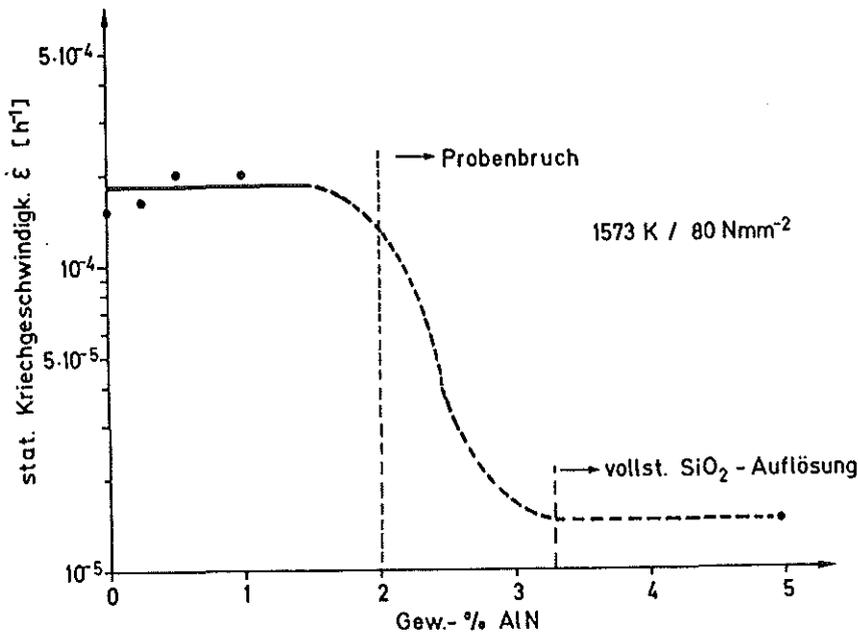


Abb. 61: Abhängigkeit der stat. Kriechgeschwindigkeit von HPSN von verschiedenem AlN-Gehalt

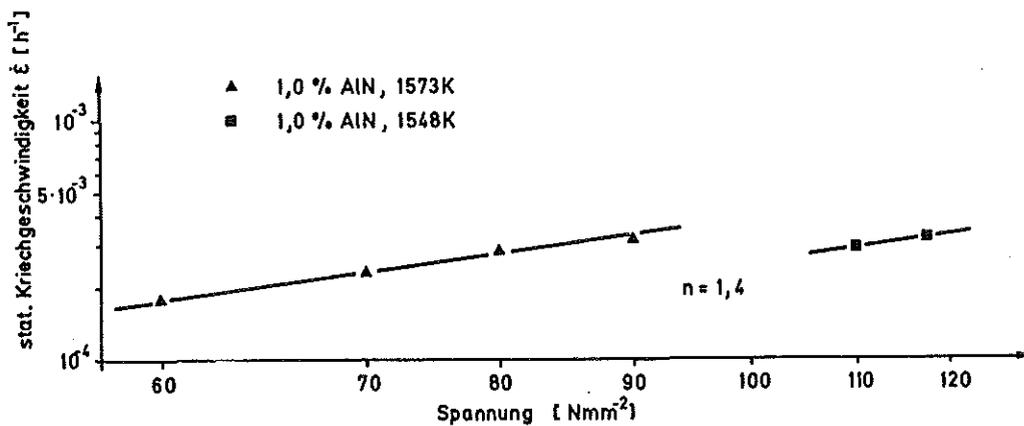


Abb. 62: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von HPSN mit verschiedenem AlN-Gehalt

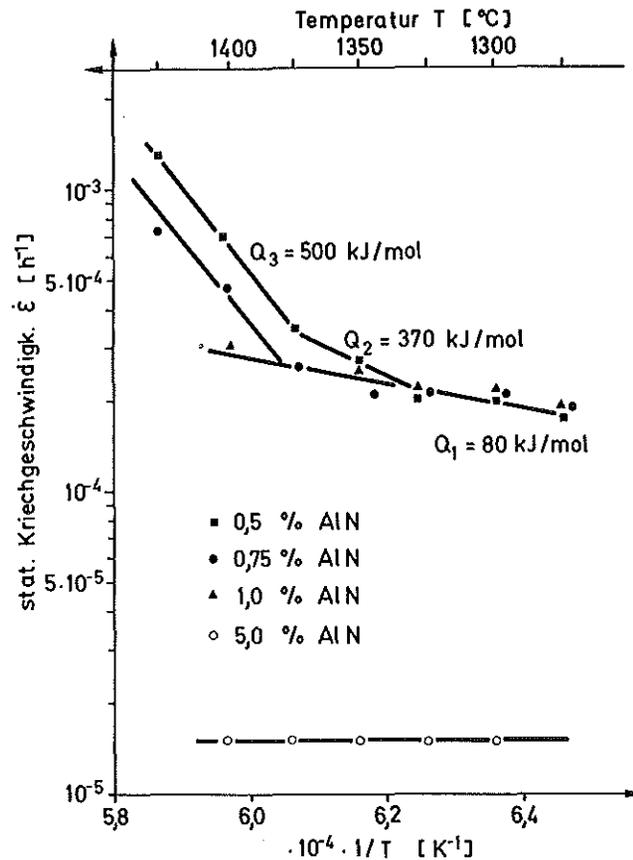


Abb. 63: Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bei verschiedenem AlN-Gehalt bei 80 Nmm^{-2}

4.4.6. Atmosphäreneinfluß auf das Kriechverhalten von HPSN

Da in Arbeiten aus diesem Hause ein beträchtlicher Einfluß von Luft auf das Kriechverhalten von RBSN festgestellt wurde /2, 75 /, sollte eine Reihe von Kriechversuchen zeigen, ob ähnliches für HPSN gilt. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung kann ein unterschiedliches Oxidationsverhalten nicht ausgeschlossen werden (Kap. 5.). Ob dieses jedoch einen Einfluß auf das Kriechverhalten mit sich bringt, kann von vornherein weder negativ noch positiv beantwortet werden.

Im Zusammenhang mit den für RBSN ermittelten Abhängigkeiten darf nicht übersehen werden, daß es sich bei RBSN um ein poröses Material handelt, wobei die innere Oxidation den wesentlichen Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit mit sich bringt (diese wird mit zunehmendem Oxidationsgrad erhöht) /75 - 78/. Bei HPSN, als völlig dichtem Material, ist nur dann ein Unterschied zu erwarten,

wenn durch die Oxidation die Probenmorphologie durch Diffusionsvorgänge, z. B. der flußmittelbildenden Erdalkalitionen nach außen, stark verändert wird. Langzeitoxidationsversuche /79 - 82/ weisen auch nach, daß in Oxidschichten auf HPSN die Alkali- bzw. Erdalkalitionen angereichert sind.

Die Versuche wurden ebenfalls als 4-Punkt-Biegekriechversuche durchgeführt, wobei die Probenabmessungen und auch die Auflagergeometrie von den in 4.4.1. - 4.4.5. verwendeten Maßen abweichen.

Die hier verwendeten prismatischen Probestäbe sind:

45 mm lang, 3,5 mm hoch und 4,5 mm breit

Die Auflagerabstände weichen von denen der Vakuumversuche ab: Bei diesen war $l_a = l_p = 6,5$ mm. Für die Versuche an Luft, ebenso wie für die folgenden Festigkeitsmessungen, ist $l_p = 2 l_a = 20$ mm. Diese andere Geometrie wird natürlich bei der Spannungs- und Dehnungsberechnung (Gl. 18, 22, 23) berücksichtigt.

Die Luftkriechanlage ist ein mit SiC-Elementen beheizter Ofen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt/Rh-Thermoelement, welches auch den Istwert in die Temperaturregelstrecke (PID-Regler) einspeist. Die Regelgenauigkeit beträgt ± 2 K.

Die Belastung erfolgt vollhydraulisch, wobei die Last über Al_2O_3 Stempel und Saphir-Auflagerschneiden auf die Probe übertragen wird. Die Lastregelung erfolgt über ein Servoventil, das von einem PID-Regler gesteuert wird. Die Regelabweichung beträgt weniger als 1 % der Maximallast.

Die Dehnung wird linear mittels eines SiC-Stäbchens in der Probenmitte aufgenommen und in den kalten Bereich der Anlage übertragen. Dort wird das Signal von einem induktiven Wegaufnehmer in ein elektrisches umgewandelt und von einem x, t-Schreiber kontinuierlich aufgezeichnet. Das Auflösungsvermögen dieser Anordnung beträgt 100 mV/mm.

Die ermittelten Meßwerte ergeben für den prinzipiellen Kurven-

verlauf und die stationären Kriechgeschwindigkeiten keine signifikanten Unterschiede zu den Vakuumversuchen. Dies zeigt die folgende Gegenüberstellung deutlich:

Zusatz %	0	0,5 MgO	0,5 Mg ₃ N ₂
$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} \text{ h}^{-1}$ (Vakuum)	$1,5 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	3×10^{-4}
$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} \text{ h}^{-1}$ (Luft)	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
Q_{Vakuum} [kJ/mol]	80	520	520
Q_{Luft} [kJ/mol]	100	400*	510

Zusatz %	3,0 Mg ₃ N ₂	0,25 AlN	3,0 Al ₂ O ₃
$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} \text{ h}^{-1}$ (Vakuum)	9×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}
$\dot{\epsilon}_{\text{stat}} \text{ h}^{-1}$ (Luft)	9×10^{-4}	2×10^{-4}	$6 \times 10^{-4} **$
Q_{Vakuum} [kJ/mol]	520	80	80/510
Q_{Luft} [kJ/mol]	510	100	100/510

* nicht stationär bei Temperaturwechsel

** Infolge Anlagendefekt Last einseitig aufgebracht
-Biegemoment erhöht

Die Werte wurden einheitlich bei 1573 K als Basistemperatur und 80 N mm⁻² Spannung aufgenommen.

Die sich ergebenden Abweichungen können in beiden Fällen auf Unregelmäßigkeiten in der Versuchsdurchführung zurückgeführt werden.

5. Festigkeitsuntersuchungen und Bruchverhalten

Weitere wichtige Aussagen über die Hochtemperatureigenschaften von HPSN sollten Biegebruchversuche liefern. Hierzu wird der Vergleich der Raumtemperaturfestigkeit und der Heißbiegefestigkeit (1473 K) herangezogen.

Es ist zu erwarten, daß gerade diejenigen Materialien, welche eine relativ schlechte Kriechfestigkeit gezeigt hatten, auch einen hohen Festigkeitsverlust im Bereich erhöhter Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperaturfestigkeit aufweisen /68, 83 - 87/. Dabei ist es aber durchaus möglich, daß auf Grund der stark unterschiedlichen Mikrostruktur das Niveau der Werte selbst große Unterschiede aufweist /27, 28/.

Festigkeitsmessungen sollten streng genommen nur mit einer größeren Probenmenge der jeweils zu untersuchenden Werkstoffqualitäten durchgeführt werden. Der Grund hierfür liegt in einer statistischen Verteilung der Festigkeit bei ein und demselben Material. Dies beruht auf der inhärenten Sprödigkeit von keramischem Material. Für die Festigkeit sind hier nämlich Gefügefehler (flaws) verantwortlich, da, wie in der Einleitung bereits erwähnt, Spannungsüberhöhungen an solchen Fehlern nicht, wie bei duktilen Werkstoffen, durch plastische Vorgänge abgebaut werden können, sondern Ribentstehung und Ribwachstum zur Folge haben, was schließlich zum Materialversagen führt. Solche zum Bruch führende Fehler (critical flaw) sind im Probenvolumen statistisch verteilt. Dies hat zur Folge, daß die aus der Streuung ermittelte Festigkeit vom getesteten Probenvolumen abhängig ist und mit ansteigendem Volumen niedrigere Werte annimmt, da die Chance der Anwesenheit eines besonders großen Materialfehlers mit steigendem Volumen ebenfalls zunimmt.

Außerdem wird die Streuung der Festigkeitswerte durch die Anzahl und die Verteilung der Fehler beeinflusst. Das heißt, daß ein gutes, homogenes Material zumindest in der Streuung eine wesentlich schmalere Bandbreite aufweist als ein schlechtes Material mit vielen Gefügefehlern.

Diesem Problem trägt die sogenannte Weibull-Statistik /88/ Rechnung, die die Streuung der Festigkeitsdaten und die Abhängigkeit der Festigkeit vom Probenvolumen durch die Einführung einer Bruchwahrscheinlichkeit (F) oder Überlebenswahrscheinlichkeit ($P = 1 - F$) erfasst.

$$P = 1 - F = \exp \left\{ -D \left(\frac{\sigma_f - \sigma_u}{\sigma_o} \right)^m \right\} \quad (30)$$

D = unter Spannung stehendes Volumen

σ_u = untere Bruchspannung = 0

σ_f = Bruchspannung

σ_o = Bezugsspannung

m = Weibull-Modul

Trägt man F bzw. P gegen die ermittelte Bruchspannung auf, so ergibt sich für 2 unterschiedliche Werkstoffe das gezeigte Bild (Abb. 64). Dabei entspricht die rechte Kurve einem besseren Material mit geringerer Streuung bei erhöhtem Festigkeitsniveau. Als Kenngröße geht der Weibull-Modul m ein, hier ist $m_2 > m_1$.

Um auch bei schlechten Materialien die Streuung einzugrenzen (und so mit einer geringeren zu prüfenden Probenzahl auszukommen), hat sich ein Verfahren als nützlich erwiesen, die Proben einer Versuchsreihe mittels eines Knoop-Eindrucks gezielt vorzuschädigen und den entstandenen scharfen Anriß im Kerbgrund durch eine Oxidationsbehandlung auszuheilen. Hierdurch wird ein definierter kritischer Fehler eingebracht, der nach Möglichkeit größer als der im Material enthaltene größte Fehler sein soll. Dadurch wird zwar der absolute Wert der Festigkeit erniedrigt, jedoch kann die Streuung stark eingeschränkt werden.

Für die Untersuchung von Proben, die eine stark unterschiedliche Zusammensetzung und auch Mikrostruktur aufweisen, bringt dieses Verfahren jedoch 2 gravierende Nachteile:

- . Die Vorschädigung ist für jede Materialsorte möglicherweise unterschiedlich stark, da das Materialverhalten im Bezug auf die Rißausbreitung unterschiedlich sein kann.

- Die oxidative Ausheilung kann durch ein unterschiedliches Oxidationsverhalten ebenfalls unterschiedlich ausgeprägt sein.

So könnte der Fall eintreten, daß ein Material aufgrund seiner Struktur durch den Knoop-Eindruck stark geschädigt wird und gleichzeitig aufgrund einer guten Oxidationsbeständigkeit die Ausheilung nur sehr schwach ist. Die Folge wäre eine sehr geringe ermittelte Festigkeit. Ein anderes Material könnte genau das umgekehrte Verhalten zeigen. Das Ergebnis wäre eine vergleichsweise zu hohe Festigkeit.

Zwar hätte man nun für jede einzelne Materialsorte die Streuung verringert, jedoch für den Vergleich verschiedener Materialqualitäten eine neue Streuung der jeweiligen Festigkeitswerte herbeigeführt.

Für die Proben, die für diese Arbeit Festigkeitsuntersuchungen unterzogen werden sollten, wurde aus diesem Grund auf eine Vorschädigung verzichtet. Durch einige Versuchsmessungen hat sich erwiesen, daß das Material so gleichmäßig ist, daß auch ohne Vorschädigung die Streuung nur sehr gering ist, was einem hohen Weibull-Modul entspricht. Bei HPSN mit 1 % MgO z. B. ergab sich aus 4 Messungen eine Festigkeit von 770 N mm^{-2} mit einer Streubreite von nur 20 N mm^{-2} .

Anstelle der Vorschädigung wurden die Kanten der Zugseite, wie bei den Kriechversuchen, sorgfältig verrundet und die Fläche selbst poliert, um Randeffekte auszuschließen. Die glücklicherweise sehr geringe Streuung macht es möglich, mit teilweise nur einer Probe je Materialqualität die Einflüsse der Herstellungsbedingungen auf die Biegebruchfestigkeit herauszuarbeiten. Die Beobachtungen zum Bruchverhalten beschränken sich auf die jeweils erreichte Gesamtdehnung und auf ein etwaiges Erreichen der Streckgrenze. Weitere Aussagen zum Bruchverhalten liefert die Feststellung, daß die Proben eine verschieden starke Neigung zum verzögerten Bruch mit teilweise unterschiedlichen Bruchmechanismen (transkristallin bzw. intergranular) haben.

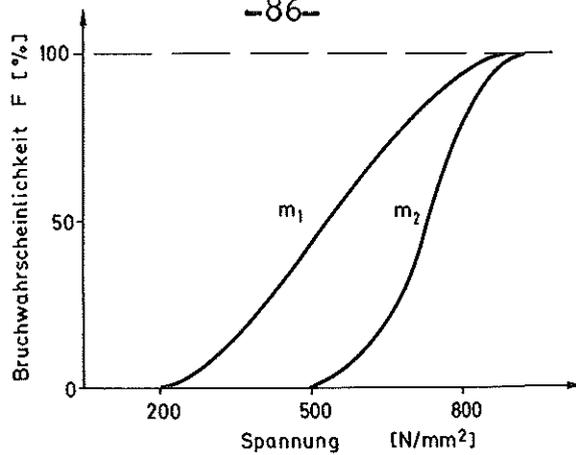


Abb. 64: Streuung der Festigkeit bei Keramiken, schematisch

5.1. Raumtemperatur- und Heißbiegefestigkeit verschiedener HPSN-Sorten.

Die Proben zur Messung der RT-Festigkeit haben die folgenden Abmessungen: Länge 45 mm, Breite 3,5 mm, Höhe 4,5 mm. Die Auflagergeometrie entspricht der der Luftkriechversuche (Kap. 4.4.6.). Die Belastung erfolgt durch Absenken des oberen Maschinenquerhauptes mit einer Geschwindigkeit von 396 $\mu\text{m}/\text{sek}$. Für die Warmfestigkeitsmessung gilt bezüglich der Proben- und Auflagergeometrie nämlich das. Die Versuche wurden an Luft bei 1473 K in einem Durchschubofen durchgeführt. Die Belastungsgeschwindigkeit ist 12,5 N/sec. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen festgehalten (Abb. 65 - 73).

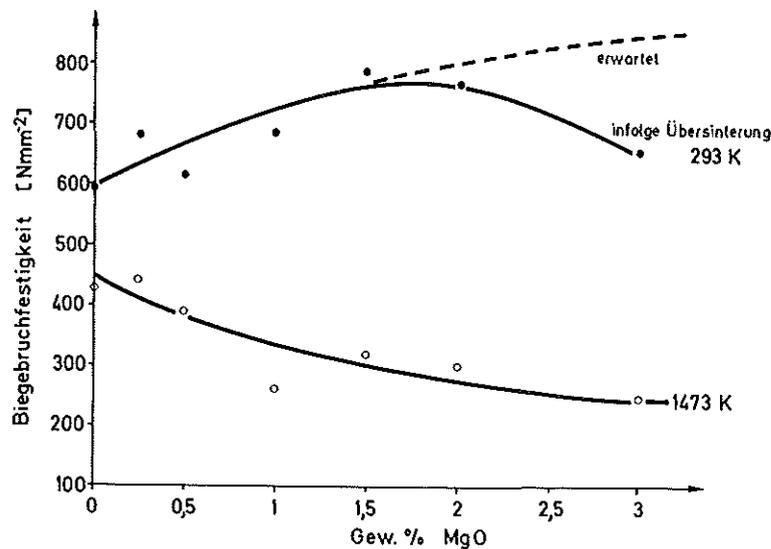


Abb. 65: Biegebruchfestigkeit von HPSN mit verschiedenem MgO-Gehalt

Der MgO-Gehalt bewirkt für die Kaltfestigkeit eine nicht unerhebliche Steigung, während die Warmfestigkeit doch deutlich mit zunehmender MgO-Konzentration abnimmt. Die Kaltfestigkeit steigt jedoch nicht stetig an. Die Meßwerte fallen nach dem Maximum zu höheren Gehalten hin und wieder ab (Abb. 65).

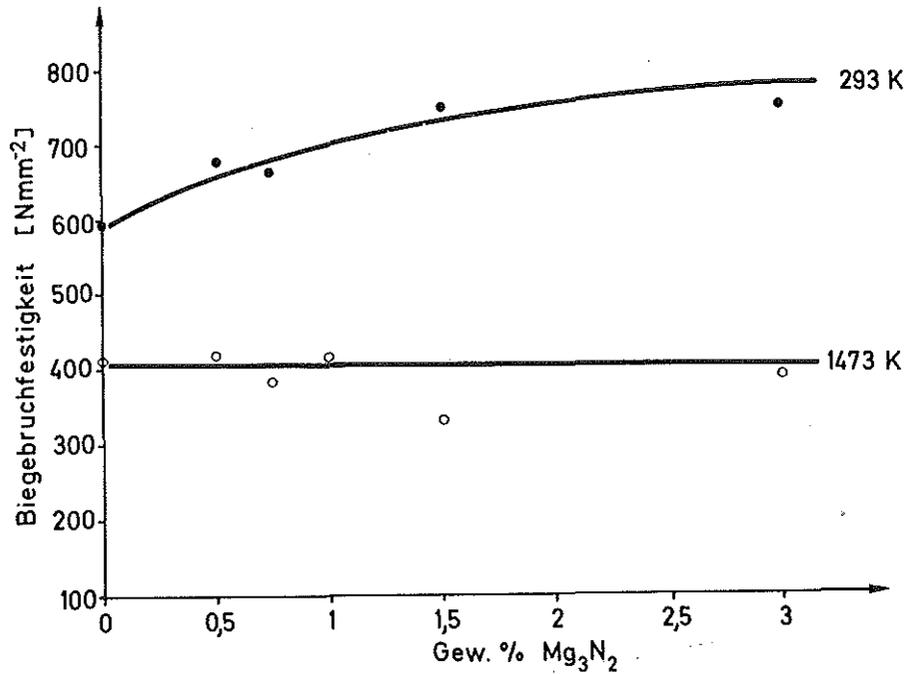


Abb. 66: Biegebruchfestigkeiten von HPSN mit verschiedenem Mg_3N_2 -Gehalt

Wie durch den MgO-Zusatz wird mit der Mg_3N_2 -Zugabe eine Steigerung der RT-Festigkeit erreicht. Der Anstieg erfolgt jedoch kontinuierlich, ohne die Festigkeitseinbuße bei höheren Zuschlagsgehalten.

Die Warmfestigkeit ist zwar auch hier geringer als die Kaltfestigkeit, aber sie bleibt (überraschenderweise) auf dem Niveau des zusatzlosen Materials bei 400 N mm^{-2} (Abb. 66).

Eine Zugabe von Al_2O_3 wirkt sich nicht auf die Kaltfestigkeit aus. Mit keiner Zusammensetzung werden die 600 N mm^{-2} des zusatzfreien Materials übertroffen. Ebenso ändert sich die Heißbiegefestigkeit durch Al_2O_3 -Zugabe im gesamten Mischungsbereich nicht (Abb. 67), allerdings ist die Streuung größer als bei den anderen Zusammensetzungsreihen.

Wie auch bei den vorangegangenen Untersuchungen hat das Aluminiumnitrid auch hier einen andersartigen Einfluß auf die Festigkeit von HPSN. Die Tendenz ist aber analog zu der bei den Kriechversuchen: Mit zunehmendem Gehalt an AlN fällt die Kaltfestigkeit stark ab, um schließlich die Werte der Warmfestigkeit anzunehmen. Diese jedoch geht ebenfalls beträchtlich zurück. Diese liegt mit 250 N mm^{-2} (300 N mm^{-2}) für die Warm- (Kalt)festigkeit schon im Bereich von RBSN (Abb. 78).

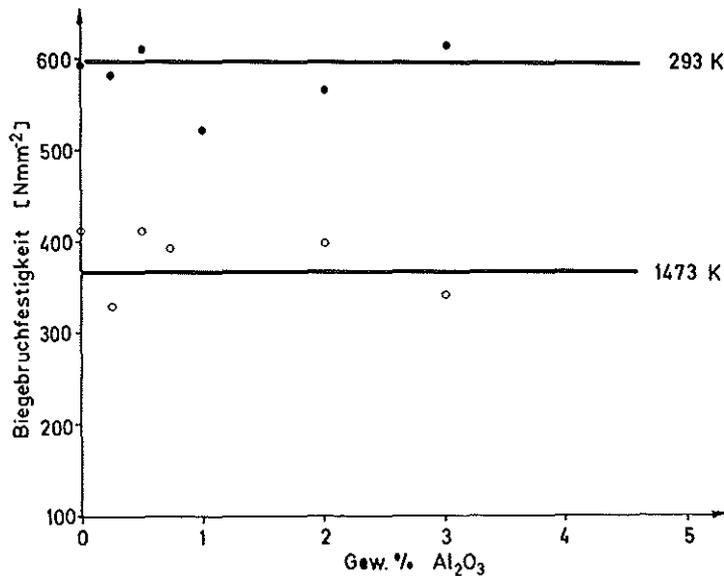


Abb. 67: Biegebruchfestigkeit von HPSN mit verschiedenem Al₂O₃ -Gehalt

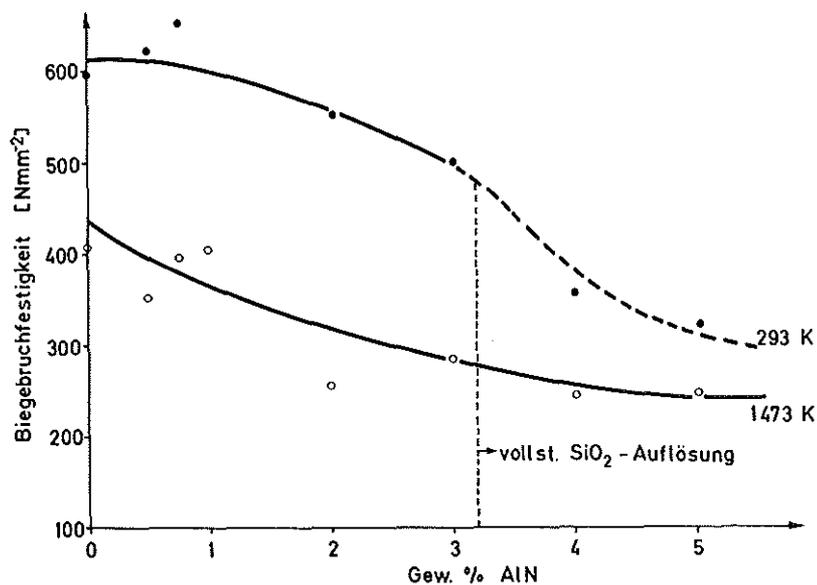


Abb. 68: Biegebruchfestigkeit von HPSN mit verschiedenem AlN-Gehalt

5.2. Bruchverhalten in Biegefestigkeits- und Kriechversuchen

Bei den Heißbiegefestigkeitsversuchen wurde die Absenkung des oberen Auflagers über den Weg des Lastübertragungstempels gemessen und auf einem Schreiber registriert. Auf diese Weise kann, nach einer Eichung, die jeweilige Gesamtdehnung ermittelt werden und aus dem Kurvenverlauf abgelesen werden, ob die Proben die Streckgrenze erreichen oder der Bruch völlig spröde verläuft. In Abb. 69 und 70 sind die Meßwerte des MgO- bzw. Mg_3N_2 -haltigen HPSN aufgetragen. Die Kurvenverläufe der Bruchdehnung über dem Zuschlagsgehalt ähneln stark den Kurvenverläufen der Kriechgeschwindigkeiten (Abb. 51 und 55).

Alle Proben, außer dem zusatzlosem Material, erreichen die Streckgrenze, brechen also zäh nach plastischer Deformation. Die Bruchdehnung nimmt mit steigendem Gehalt bis zu Gehalten von 1,5 bzw. 1 % Flußmittel zu (Kap. 4.4.2. und 4.4.3.). Dabei werden durch den MgO-Zusatz größere Durchbiegungen erreicht als mit Mg_2N_3 -Zusatz.

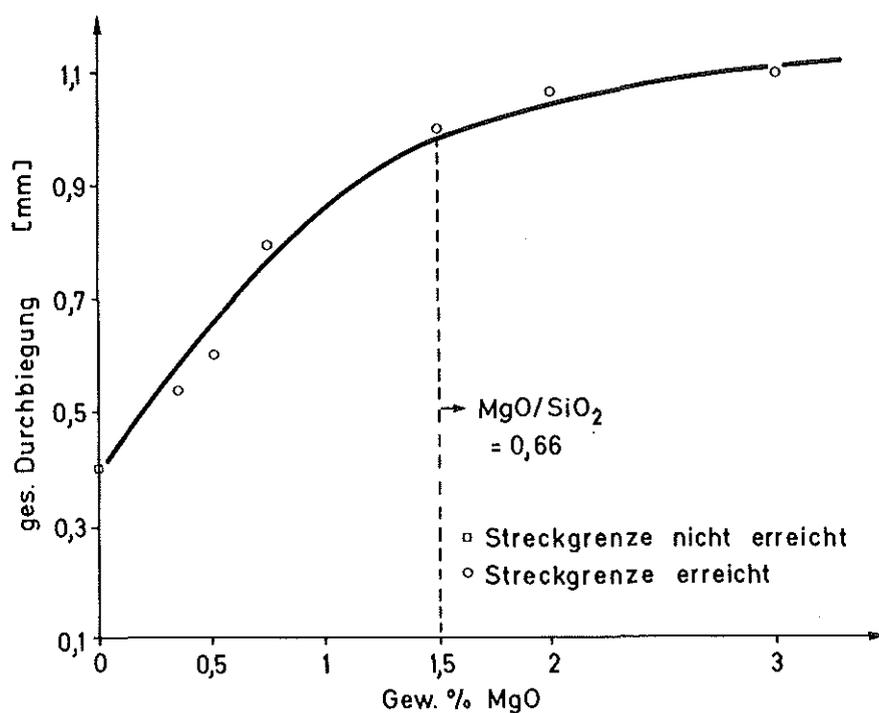


Abb. 69: Bruchbiegung von HPSN in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt (bei 1473 K)

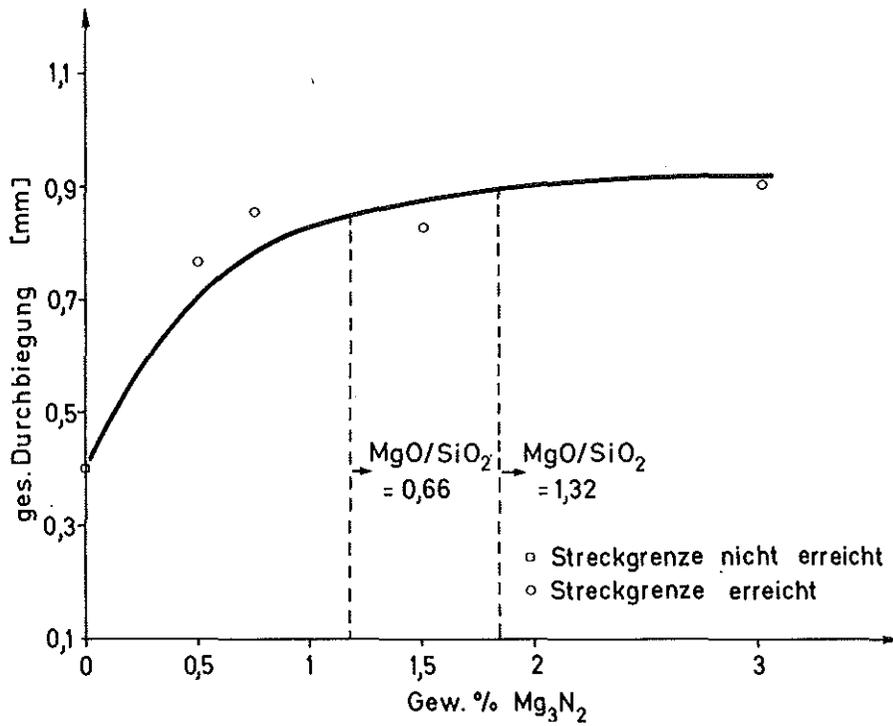


Abb. 70: Bruchbiegung von HPSN in Abhängigkeit vom Mg_3N_2 -Gehalt (bei 1473 K)

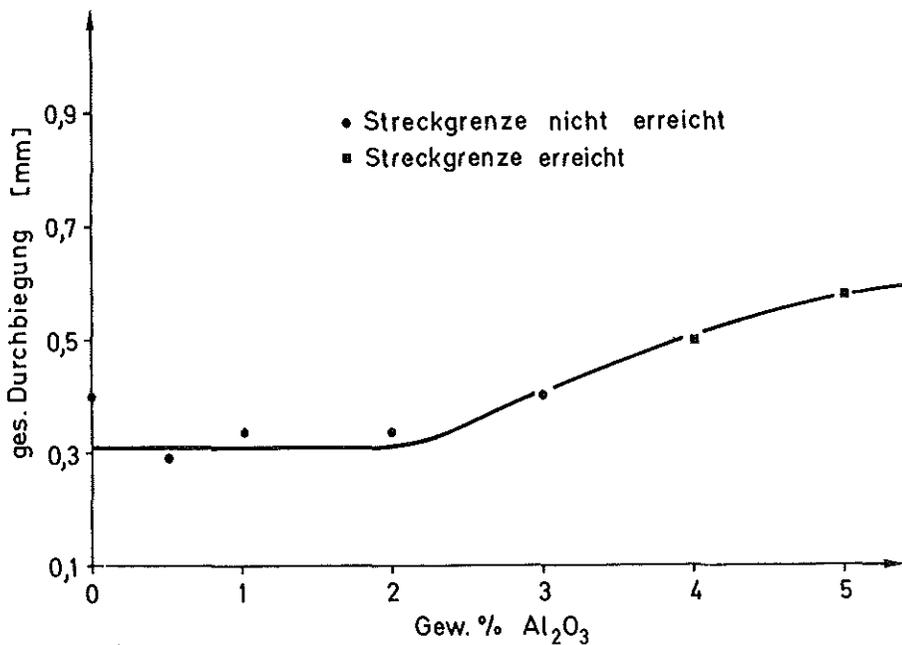


Abb. 71: Bruchbiegung von HPSN in Abhängigkeit vom Al_2O_3 -Gehalt (bei 1473 K)

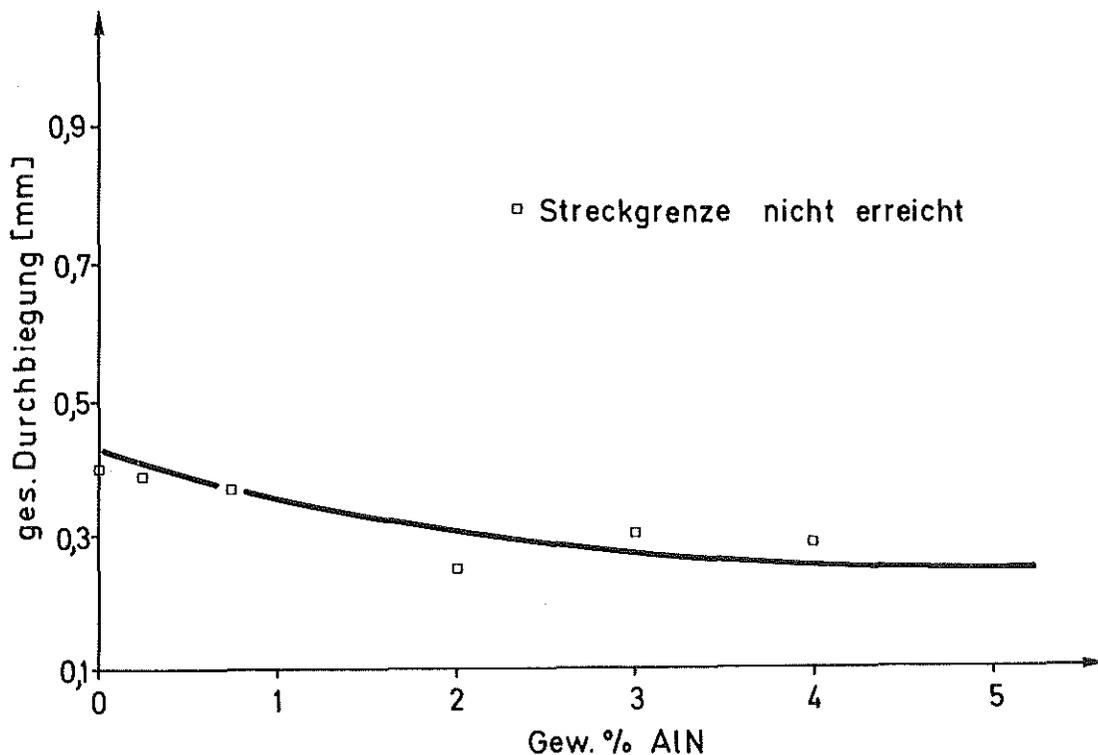


Abb. 72: Bruchbiegung von HPSN in Abhängigkeit vom AlN-Gehalt (bei 1473 K)

Anders verhalten sich die Proben mit Al_2O_3 - oder AlN-Zusatz (Abb. 71 und 72). Mit Al_2O_3 -Gehalten bis zu 2 % erreichen die Proben bei etwa gleicher Durchbiegung die Streckgrenze nicht. Bei höheren Gehalten wird diese erreicht, und die Dehnung nimmt um einen steigenden plastischen Anteil zu.

Ein Zusatz von AlN setzt, wie bei den Kriechversuchen, die Bruchdehnung herab, und keine der Proben erreicht die Streckgrenze. Der Bruch verläuft völlig spröde.

Eine kaltgebrochene Probe zerbricht typischerweise in 3 Teile: 2 lange Teile mit einem T-förmigen Mittelstück (Abb. 73). Daneben fallen eine Fülle von winzigen Splittern an. Auch ist die Bruchfläche stark zerklüftet. Dieses Phänomen muß in irgend einer Weise mit dem Korngrenzenglas in Zusammenhang gebracht werden. Der Kaltbruch verläuft, mit Ausnahme der hoch AlN-haltigen und zusatzlosen Proben vorwiegend transkristallin. Dies zeigen REM-Aufnahmen von Bruchflächen recht deutlich (Abb. 74). Erstaun-

licherweise ähneln diese kaltgebrochenen Proben in ihrem makroskopischen Aussehen den warmgebrochenen Proben (Abb. 75).

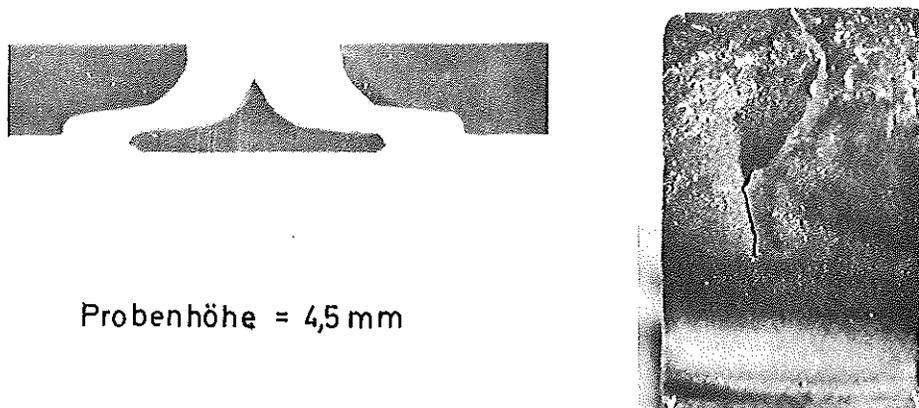


Abb. 73: Kaltgebrochene HPSN-Probe: Bruchstücke und Ansicht einer Bruchfläche. Beachtenswert der dreiteilige Bruch und die Bruchfläche, die eine sehr ausgeprägte Scherlippe (nicht senkrechter Bruchverlauf) zeigt.

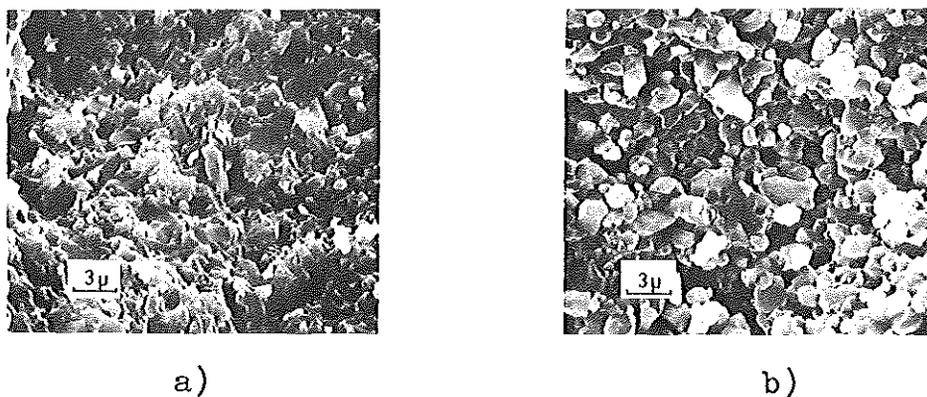
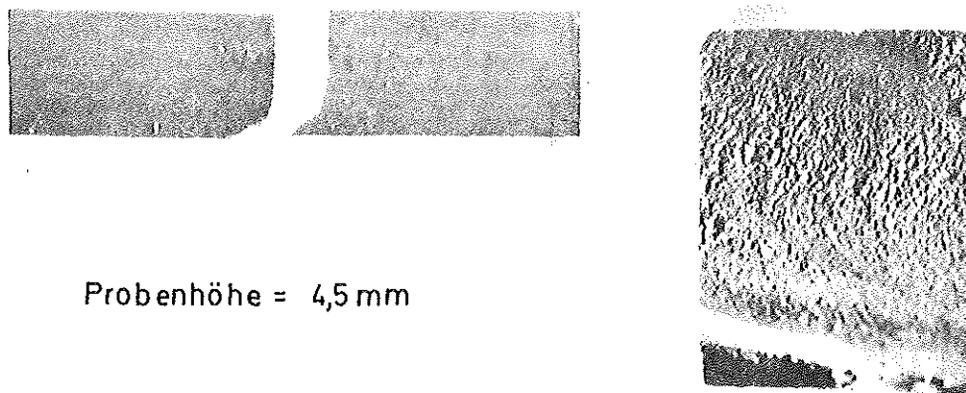


Abb. 74: Brucharten von HPSN; a) transkristalliner Bruch bei Material mit 1 % MgO, b) intergranularer Bruch bei Material mit 3 % AlN

Das Bruchverhalten beim Heißbiegebruchversuch unterscheidet sich von dem bei den Kaltbrüchen. Dies ist schon daran zu ersehen, daß die Proben in nur zwei Teile zerbrechen, wobei sich eine Scherlippe ausbildet und die Bruchfläche selbst völlig glatt ist (Abb. 75). Damit unterscheiden sich diese von den kaltgebrochenen Proben erheblich. Offenbar liegen infolge der hohen Temperatur andere Rißausbreitungsmechanismen vor, die mit denen, wie sie in glas-



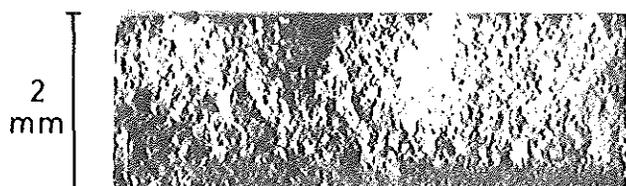
Probenhöhe = 4,5 mm

Abb. 75: Warmgebrochene HPSN-Probe: Bruchstücke
und Ansicht einer Bruchfläche

freien Sorten auftreten, vergleichbar sind. Leider erlaubt die Oxidation keine Beurteilung der Mikrostruktur von warmgebrochenen Proben: Die Bruchfläche wird von einer Oxidschicht zugedeckt.

Aus diesem Grund werden zur Beurteilung des Warmbruchverhaltens die durch Kriechbrüche erzeugten Bruchflächen untersucht. Dabei fällt auf, daß der Bruch bei Proben, die im Heißbiegeversuch unter Erreichen einer Streckgrenze gebrochen sind, zunächst langsam von der Zugseite her in den Probenquerschnitt fortschreitet (verzögerter Bruch) und dann in sprödem Gewaltbruch endet (Abb. 76). Dabei ist die Zone des verzögerten Bruches unterschiedlich stark ausgebildet: Bei Proben mit hohem Glasgehalt und starker "Verzahnung" der Körner verläuft der Bruch bis auf einen sehr geringen Rest-Gewaltbruch verzögert durch die Probe (Abb. 76 a). Bei geringerem Glasgehalt steigt der Anteil des Gewaltbruches (Abb. 76 b).

Wenn keine Zusätze oder wie bei den hoch AlN-haltigen Proben kein Glas mehr im Korngrenzenbereich mehr vorhanden ist, brechen die Proben völlig spröde (Abb. 76 c). Bei diesen Proben wird auch die Streckgrenze nicht erreicht, bzw. die Proben brechen bei den Kriechversuchen ohne deutlich ausgeprägten Tertiärbereich.



a) HPSN mit 1 % MgO, hoher Anteil von verzögertem Bruch

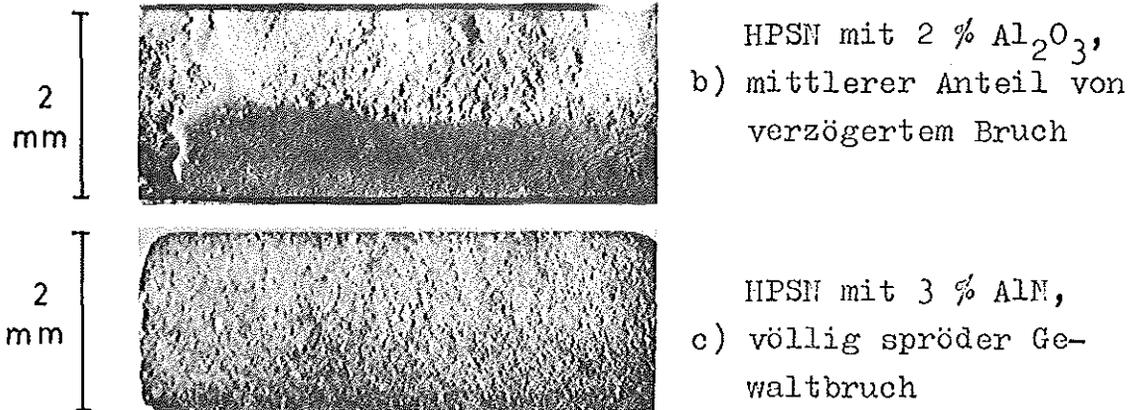


Abb. 76: Bruchflächen von HPSN-Proben nach Kriechversuchen

Der verzögerte Bruch erfolgt bei allen Materialien überwiegend intergranular, die Rißfront verläuft nicht auf dem kürzesten, sondern, nach vielen Verzweigungen, auf dem leichtesten Weg durch das Gefüge. Die Bruchfläche ist dem zu Folge rau und weist Unebenheiten auf.

Der Gewaltbruch verläuft zum großen Teil transkristallin, die Si_3N_4 -Körner werden getrennt und die Bruchfläche ist glatt (Abb. 77).

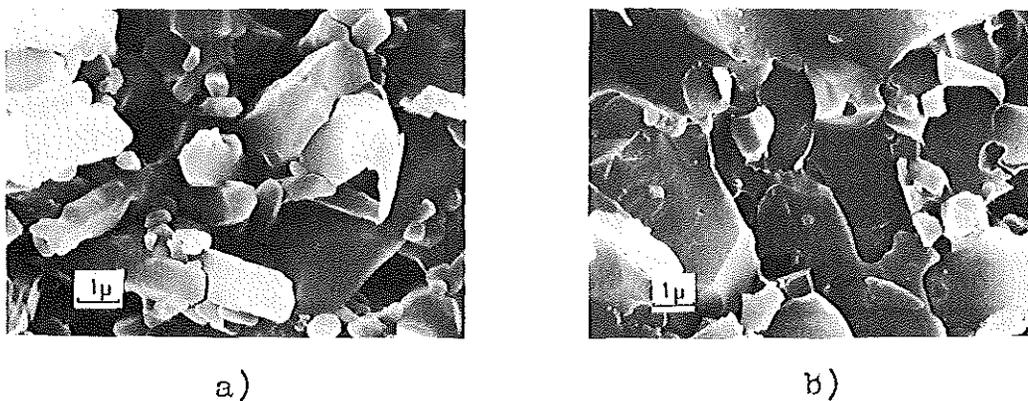


Abb. 77: Verzögerter Bruch und Gewaltbruch in HPSN mit 3 % MgO;
a) intergranularer, verzögerter Bruch
b) transkristalliner Gewaltbruch

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1. Wirkungsweise der Zusätze auf das Verdichtungsverhalten und die Gefügeausbildung

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eindeutig, daß es sich bei der Verdichtung von Si_3N_4 um einen Flüssigphasensinterprozeß handelt. Dies kann zwar nicht aus einer Analogie zwischen den in der Literatur /49 - 52/ zitierten Gleichungen:

$$S \sim 1 - e^{-kt} \quad (11), \text{ sowie}$$

$$S \sim t^{1/n} \quad (12)$$

und der hier ermittelten, rein empirischen Beziehung:

$$S = b \cdot e^{a/t} \quad (10) \text{ mit: } a < 0$$

geschlossen werden; dafür zeigen die Abhängigkeiten der kinetischen Parameter a und b den unmittelbaren Bezug zu Größen, die für die Menge und die Zusammensetzung des Flußmittels charakteristisch sind. (Abb. 26, 27).

Die jeweils unterschiedliche Sintergeschwindigkeit wird durch den Zeitparameter a ausgedrückt, der im Falle der MgO (bzw. Mg_3N_2) Dotierung linear mit dem Produkt aus Gesamtglasgehalt und Molenbruch MgO ($c \cdot x$) steigt. Der Zeitparameter beschreibt den Einfluß des Flußmittels auf die ersten beiden Sinterstadien:

1. Bildung der flüssigen Phase und Partikelneuanordnung
2. Lösung und Wiederausscheidung der festen Matrix in (aus) der Schmelze

Es ist unmittelbar einsichtig, daß eine größere Menge Glas mit einer anderen Zusammensetzung die ersten Sinterstadien positiv beeinflußt. Unabhängig davon kann gemäß der Gleichung 10 für $b \leq 1$ die theoretische Dichte nicht oder nur in unendlich langer Zeit erreicht werden. Hier wird den realen Verhältnissen durch den Proportionalitätsfaktor b Rechnung getragen, der im Falle einer sinterfördernden Wirkung von Zusätzen Werte von $b \geq 1,1$ annimmt und so die vollständige Verdichtung in endlichen Zeiträumen beschreibt.

Werte von $b > 1$ entstehen, rein formal, durch lineare Extrapolation der Schwindungsgraden von $t = 20$ min zu $t = \infty$ und sind rein physikalisch unmöglich. Zweifellos ist die Gleichung 10 in diesem Bereich nicht mehr gültig. Dennoch sind solche extrapolierten b -Werte zur Beurteilung stofflicher Einflüsse von Nutzen. Der Faktor b charakterisiert dementsprechend den zweiten und dritten Sinterabschnitt:

2. Lösung und Wiederausscheidung der festen Matrix in (aus) der Schmelze
3. Diffusionsgesteuerte Verdichtungs- und Kornwachstumsmechanismen

Besonders die Beeinflussung der Endverdichtung ist im Falle von Si_3N_4 beachtenswert: Durch die Anwesenheit der silikatischen Flußmittelphase wird diese entscheidend beschleunigt. Silikatschmelzen besitzen eine ausgeprägte Löslichkeit für Gase /94/, so daß die, hier bereits geschlossene, Restporosität durch Auflösung des eingeschlossenen Gasvolumens vermindert wird. Dies kann wesentlich schneller ablaufen als eine durch Diffusion gesteuerte Porenschwindung. Da die Verdichtung unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen äußerst rasch abläuft, können die einzelnen Stadien des Sinterprozesses nicht mehr in diskreten Gleichungen ausgedrückt werden. Der phänomenologische Verlauf der Schwindung mit der Zeit ist jedoch vergleichbar mit der Beschreibung mit verschiedenen mathematischen Ausdrücken, die die individuellen physikalischen Gegebenheiten der einzelnen Prozeßschritte berücksichtigen.

Wenn eine ausreichende Menge an flüssiger Phase vorhanden ist, wird der Abschnitt der Partikelneuanordnung im wesentlichen nur von der Viskosität der Flußmittelphase abhängig sein. Dies dokumentieren die erhaltenen Ergebnisse deutlich: Durch bloße Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes wird kein Einfluß auf die Verdichtungsgeschwindigkeit ausgeübt. Die Werte für den Zeitparameter a und den Faktor b bleiben konstant (Kap. 3.2.2.). Jedoch schon geringe Mengen MgO erniedrigen die Viskosität der Schmelze erheblich, außerdem nimmt die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Schmelze

stark zu. Entsprechend steigen die Werte für a und b an, was einer Verschiebung zu höheren Verdichtungsgeschwindigkeiten entspricht (Abb. 25, 26, 27). Analoges gilt für den Zusatz von Mg_3N_2 , die Werte für a und b sind jedoch nicht so hoch wie im Fall des MgO , weil aus dem zugesetzten Mg_3N_2 erst durch eine Reaktion mit SiO_2 (Gl. 15) MgO gebildet werden muß. Der hierfür notwendige Zeitbedarf schlägt sich offenbar in den geringeren Werten nieder. Inwieweit auch ein durch den höheren Magnesiumgehalt im Silikat geänderter Benetzungswinkel für diesen Effekt mit verantwortlich ist, kann nicht entschieden werden, da hierfür keine detaillierten Messungen vorliegen. Aufgrund der Gefügebilder erscheint die Benetzung jedoch nicht unterschiedlich, so daß auf einen weitgehend einheitlichen Randwinkel geschlossen werden kann. Dieser wird für ein Verhältnis von $MgO / SiO_2 = 0,66$ bei 1818 K mit 9° angegeben /83/.

Für das zweite Sinterstadium ist hauptsächlich die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Schmelze geschwindigkeitsbestimmend. Die Ergebnisse zeigen, daß die Löslichkeit von Si_3N_4 im Silikatglas durch die Anwesenheit von MgO positiv beeinflusst wird (Kap. 3.2.3.). Dies drückt sich bei MgO -Zugabe ebenfalls in einer Vergrößerung der Steigung a und des Faktors b aus.

Wiederum sind die Ergebnisse mit denen der Mg_3N_2 -Reihe vergleichbar, wenn man den insgesamt geringeren Flußmittelgehalt und somit die geringere gelöste Menge Si_3N_4 betrachtet.

Einen weiteren Hinweis auf erleichterte Transportvorgänge durch die Umlöseprozesse gibt die rasche und vollständige α - β -Umwandlung bei hoch MgO -haltigen Proben. Lediglich bei Proben mit niedrigem MgO -Gehalt ist noch Rest- α vorhanden (Abb. 32). Diese irreversible Phasenumwandlung läuft umso schneller ab, je schneller das α - Si_3N_4 von der Schmelze aufgelöst wird. Bei der Wiederausscheidung findet dann der Neuaufbau des durch die hohe Temperatur begünstigten β -Gitters statt. Dabei kommt es zu einem in die c-Achse gerichteten Kornwachstum. Dieses Kornwachstum ist bei den mit MgO -heißgepreßten Proben sehr viel deutlicher ausgeprägt, als bei den mit Mg_3N_2 hergestellten. Der Grund ist wieder die durch den SiO_2 -Verbrauch insgesamt geringere Flußmittelmenge.

Durch den hohen Flußmittelgehalt kommt es bei langen Haltezeiten zur Übersinterung der hoch MgO-haltigen Proben: Es bilden sich sehr große β - Si_3N_4 -Körner, wozu zum Teil die kleinen Nadeln "verbraucht", d. h. umgelöst werden (Abb. 78). Dies hat einen erniedrigenden Einfluß auf die Festigkeit (Abb. 65, 66).

Abgesehen von den einheitlichen langen Haltezeiten (120 min), wird die vollständige Verdichtung innerhalb mit steigendem MgO - (Mg_3N_2) Gehalt kürzer werdender Zeiten erreicht ($t_{\text{end}} = -a/\ln b$), da die Löslichkeit bzw. die Löslichgeschwindigkeit für Gase mit zunehmendem MgO-Anteil offenbar ansteigt.

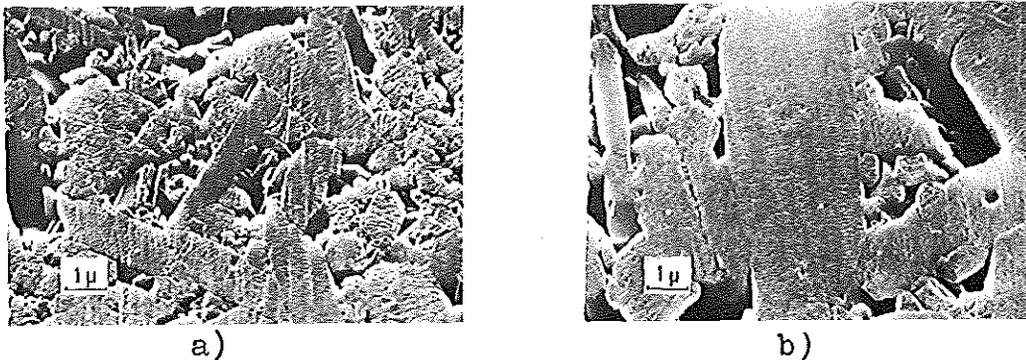
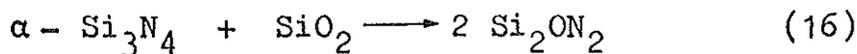


Abb. 78: Grobkornbildung bei HPSN mit 3 % MgO
a) Sinterzeit 20 Min.
b) Sinterzeit 120 Min.

Anders sind die Verhältnisse bei den Proben mit Al_2O_3 -Zusatz. Zwar wird die Sinterung beschleunigt (a wächst an), jedoch ist die Sinterung insgesamt nicht so schnell wie beim MgO-Zusatz, da b konstant ($b = 1,1$) bleibt. Das Al_2O_3 bewirkt offenbar keine Veränderung der Aufnahmefähigkeit von Gasen, oder aber die Konzentration ist so gering, daß daher kein Effekt zu verzeichnen ist. Die Lösung von Al_2O_3 im Silikat (Aluminiumsilikatbildung) läuft nämlich in Konkurrenz zur Lösung von Al_2O_3 in Si_3N_4 -Gitter ab. Die Bildung des dabei entstehenden Sialon-Mischkristalls bewirkt jedoch eine Reaktions-sinterung /55/, so daß die Geschwindigkeit der Sinterung insgesamt gegenüber dem zusatzlosem Material zunimmt. Die Sinterung läuft bei 5 % Al_2O_3 aber immer noch wesentlich langsamer ab, als im Falle von MgO-Zusatz.

Aus den Gefügebildern ist weiterhin ersichtlich, daß die Ausbildung

von nadeligem β - Si_3N_4 nicht stark ausgeprägt ist. Die α - β - Umwandlung verläuft langsamer. Daraus kann auf in geringerem Umfang ablaufende Umlöseprozesse geschlossen werden. Ein Indiz für die verlangsamte α - β - Umwandlung ist bei den hohen Al_2O_3 - Gehalten und langen Sinterzeiten noch nachweisbares Rest- α . In solchen Proben, die noch relativ viel α - Si_3N_4 enthalten, ist darüberhinaus noch Oxinitrid zu finden, daß durch eine Reaktion von SiO_2 mit Si_3N_4 gebildet wird:



Durch AlN-Zusätze wird im wesentlichen eine sinterhemmende Wirkung verursacht. Dies beruht auf dem geringer werdenden Flußmittelgehalt durch den steigenden SiO_2 - Verbrauch (Gl. 15). Haben gering AlN-haltige Proben noch die gleichen verdichtungskinetischen Werte wie zusatzloses HPSN, so kann aus der Erniedrigung des Wertes für den Faktor b ab 1 % bereits eine Verlangsamung der Endverdichtung abgelesen werden. Auch der Zeitparameter a nimmt dann stark ab und nur die Probe mit 3 % AlN, bei der noch 0,5 % SiO_2 als Flußmittel vorliegen, kann in der vorgegebenen Zeit noch voll verdichtet werden. Bei allen weiteren Proben fällt der Wert für b unter 1. Dadurch wird ausgedrückt, daß hier eine vollständige Verdichtung unter den angewandten Bedingungen nicht mehr möglich ist. Das Gefüge zeigt ein völliges Fehlen der Korngrenzenphase (Abb. 39). Dafür steigt der Rest- α - Gehalt an (Abb. 40).

Diese Tatsache verdeutlicht nochmals, daß die Sinterung von Si_3N_4 ein Flüssigphasensinterprozeß ist: Ist eine flüssige Phase während der Sinterung vorhanden, bestimmt deren Menge und Zusammensetzung die Kinetik der Verdichtung, fehlt die flüssige Phase, oder ist diese infolge einer chemischen Reaktion nur sehr kurze Zeit anwesend, wird die Verdichtung stark behindert oder unmöglich.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Mg-haltigen Sinterzusätze ohne nennenswerte Verluste vollständig im gebildeten Silikatglas verbleiben, während die aluminiumhaltigen zum überwiegenden Teil im Matrixgitter gelöst werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Feststellungen anderer Autoren /53 - 64/.

Beim Abkühlen nach Beendigung der Sinterung ist das Verhalten der

Flußmittelphase für die späteren Materialeigenschaften von großer Bedeutung. Von der Zusammensetzung her ist die Kristallisation von stöchiometrischen Magnesiumsilikatphasen (Enstatit $\text{MgO} / \text{SiO}_2 = 0,66$ und Forsterit $\text{MgO} / \text{SiO}_2 = 1,32$) durchaus möglich und in letzter Zeit auch nachgewiesen worden /84/. Auf der anderen Seite ist im Falle dieser Arbeit die Abkühlgeschwindigkeit nach dem Heißenpressen sehr hoch (ca. 200 K / min), so daß eine Kristallisation mangels Zeit nicht oder nur zu geringen Teilen ablaufen kann. Hinzu kommt, daß durch CaO, welches als Verunreinigung in HPSN vorliegt, die amorphe Erstarrung von Silikaten begünstigt wird. Bei der röntgenographischen Untersuchung zeigen sich keine kristallinen Magnesiumsilikate, selbst nach mehrstündigerer Temperung im Kriechversuch.

Somit kann angenommen werden, daß Kristallisation in größerem Umfange nicht erfolgt. Phänomene, die bei den Kriechversuchen und Festigkeitsuntersuchungen eine Ursache in einer vermeintlichen Auskristallisation zu haben schienen, müssen und können aus diesem Grunde auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Darauf wird im Kap. 6.2.2. eingegangen.

6.2. Einfluß der Zusammensetzung und der Gefügeausbildung auf das Kriechverhalten

6.2.1. Kriechmechanismus

Verschiedene Autoren /67, 69, 71 - 73, 83, 85 - 87/ haben bereits Untersuchungen an industriell hergestelltem HPSN durchgeführt und anhand der erhaltenen kinetischen Daten auf den Verformungsmechanismus geschlossen.

Das Kriechverhalten von HPSN ist charakterisiert durch die inhärente Sprödigkeit der Si_3N_4 -Körner, die auch bei hohen Temperaturen kaum eine plastische Verformung derselben zuläßt. Die sich ereignende plastische Deformation kann nur durch Kornverschiebung hervorgerufen werden, sei es durch viskoplastische oder diffusionskontrollierte Abgleitung und Umlagerung.

Beide Korngrenzengleitprozesse machen eine Akkomodation zur Wahrung der Gefügekontinuität notwendig. Ist eine Akkomodation nicht

mehr ausreichend schnell möglich, kommt es infolge der weiter fortschreitenden Kornverschiebung zu Tripelpunkt-Keilrissen (cavities) /85/ (Abb. 79), die letztlich die Ursache für die makroskopische Rißentstehung im tertiären Kriechbereich und das dann eintretende Materialversagen sind (Abb. 44). Eine mangelnde Akkomodation ist insbesondere dann zu erwarten, wenn die Verformungsgeschwindigkeiten hoch sind, d. h. wenn die plastische Deformation durch viskoses Korngrenzengleiten erfolgt.

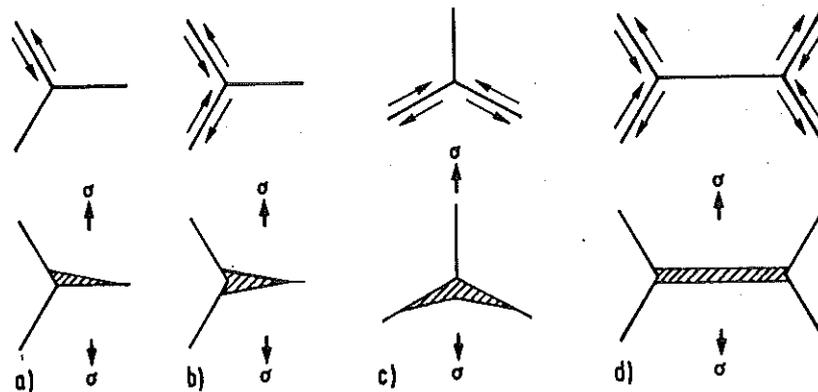


Abb. 79: Modell für die Entstehung von Tripelpunkt-Keilrissen infolge Kornverschiebung

Die Werte des kinetischen Parameters Q , die für eine rein viskoplastische Verformung über die Korngrenzenphase charakteristisch sind, werden von anderen Autoren /69, 72, 89/ einheitlich angegeben:

$$500 \leq Q \leq 650 \text{ kJ/mol}$$

Dies entspricht der Aktivierungsenergie für das viskose Fließen von Silikatgläsern /69, 70/.

Der Spannungsexponent n müßte für diesen Fall theoretisch den Wert $n = 1$ annehmen, jedoch werden durchweg größere Werte im Bereich:

$$1,2 \leq n \leq 2,5 \quad \text{in einem Fall sogar } n = 4,8 \quad /88, 89/$$

gemessen. Eine zugrunde liegende quantitative Erklärung ist bislang noch nicht bekannt. Prozesse, die bei metallischen Werkstoffen zu Spannungsexponenten von $n > 2$ führen (insbesondere Versetzungsmechanismen) /74/, können für Si_3N_4 aufgrund seiner speziellen Eigenschaften ausgeschlossen werden /2/.

Für den Fall der diffusionsgesteuerten Korngrenzengleitung werden für die Aktivierungsenergie Q Werte von:

$$80 \leq Q \leq 140 \text{ kJ/mol}$$

angegeben /67/. Dies entspricht der Aktivierungsenergie der Diffusion von verschiedenen Ionen in Glas (so z. B. O^{2-} , oder Alkali) /92 -103/. In diesem Fall ergibt sich durch die verformungstheoretische Betrachtung für den Spannungsexponenten der Wert $n = 1$.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit weisen in eindeutiger Weise die Bedeutung der intergranularen Silikatphase für das Kriechverhalten von HPSN nach. Dabei können aufgrund der Fülle von verschiedenartigen Materialien wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution dieser eigenschaftsbestimmenden Phase gezogen werden.

Wie schon in ähnlicher Weise aus der Diskussion der Sinterergebnisse hervorgegangen ist, sind die erhaltenen Meßwerte im wesentlichen in zwei Gruppen einzuordnen:

- diejenigen Sorten, die unter MgO-Einfluß heißgepreßt wurden
- sowie die mit Al_2O_3 als Preßhilfe hergestellten.

Beide Gruppen unterscheiden sich sowohl was den Verformungsmechanismus anbelangt, als auch durch das Geschwindigkeitsniveau recht deutlich von dem zusatzfreien, nur SiO_2 -haltigen Material. Die aus MgO- und SiO_2 gebildete Korngrenzenphase führt in einem weiten Temperaturbereich (1473 - 1773 K) zu einem völlig identischen Materialverhalten. Die ermittelten Aktivierungsenergien der MgO- und Mg_3N_2 -Reihe weisen darauf hin, daß die Kriechverformung über einen viskoplastischen Mechanismus ab-

läuft (520 kJ/mol, Abb. 53 und 56).

Im Vergleich dazu muß der Verformungsmechanismus bei flußmittelfreiem Material eindeutig einem diffusionsgesteuerten Korngrenzengleiten entsprechen, wobei jedoch die Temperatur noch eine wichtige Rolle spielt: Die Aktivierungsenergien steigen mit zunehmender Temperatur bis auf 370 kJ/mol an.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Proben der Al_2O_3 -Reihe bestätigt: Proben mit geringem Al_2O_3 -Gehalt ähneln in ihrem Verhalten stark den zusatzlosen Proben, d. h. auch hier ist ein Übergang vom diffusionsgesteuerten zum viskosen Korngrenzengleiten zu verzeichnen (Abb. 59). Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt jedoch verschiebt sich die Temperaturgrenze des Mechanismuswechsels nach unten (Abb. 80) und die bei geringen Konzentrationen zu beobachtenden Übergangsbereiche schrumpfen zusammen. Dieser Mechanismuswechsel hat auch einen jeweils unterschiedlichen Spannungsexponenten zur Folge (Abb. 60).

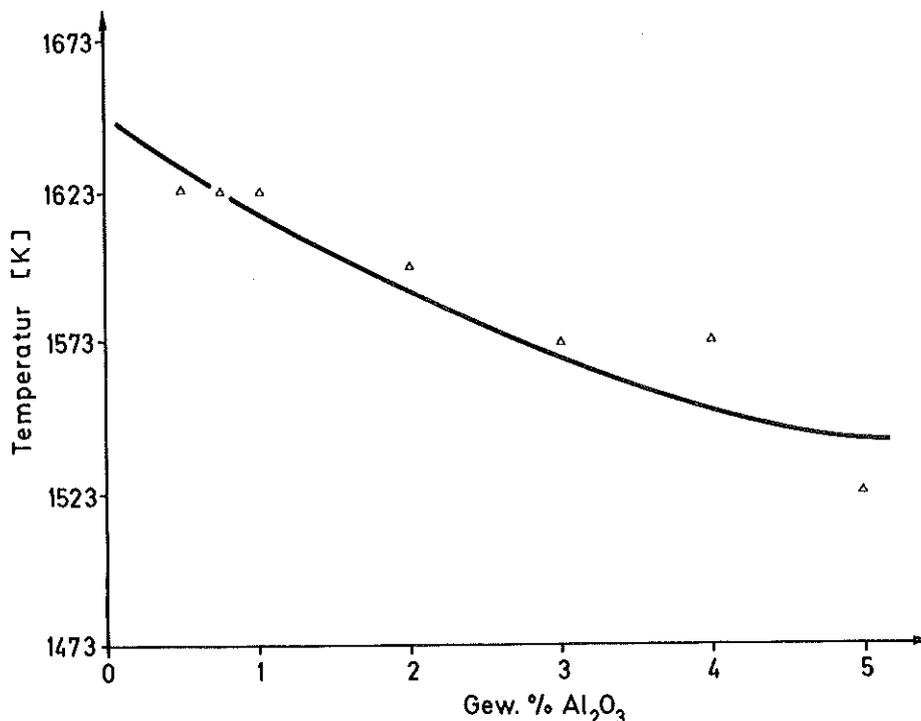


Abb. 80: Abnahme der Temperatur des Mechanismuswechsels mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt

Der Grund für dieses Verhalten liegt in einem Charakteristikum von amorphen Substanzen:

Bei Gläsern spricht man von einer Transformationstemperatur, wenn eine Zähigkeit von 10^{13} Poise unterschritten wird. Unterhalb dieser Temperatur sind Verformungsprozesse nur über diffusionsgesteuerte Transportmechanismen möglich, erst darüber ist viskoplastische Verformung möglich.

Die sinterfördernden Zusätze nehmen nun Einfluß auf diese Transformationstemperatur derart, daß sie diese bis zu einer gewissen Grenze nach unten verschieben. So kommt es, daß einige Sorten bei der gleichen Temperatur bereits viskoses Fließen zeigen, wenn andere sich noch diffusionsgesteuert deformieren, wobei nun mit steigender Temperatur bei diesen die Bedeutung von viskosen Korngrenzengleitprozessen zunimmt. Man kann sagen, daß die beiden angesprochenen Mechanismen kontinuierlich ineinander übergehen, also unabhängig von einander ablaufen. Je nachdem wie schroff dieser Übergang abläuft, erhält man einen mehr oder weniger ausgedehnten Übergangsbereich mit einer gemischten Verformung und somit einer mittleren Aktivierungsenergie.

Andere Verformungsprozesse als die, die über die Glasphase ablaufen, scheint es in HPSN nicht zu geben. Bei den Proben der ALN-Reihe mit geringem ALN-Gehalt hat das durch die Reaktion von ALN und SiO_2 entstandene Al_2O_3 die gleiche Wirkung wie bei direkter Aluminiumoxidzugabe. Die ermittelten Daten sind bis zu einem Gehalt von 0,5 % weitgehend identisch mit denen der Al_2O_3 -Reihe (Abb. 61, 62). Bei höheren Gehalten jedoch wirkt sich die erhebliche SiO_2 -Auflösung dergestalt aus, daß die Verformbarkeit von HPSN stark abnimmt. Diejenigen Proben, bei denen bereits ein (fast) vollständiger SiO_2 -Verbrauch stattgefunden hat (3 und 4 %), brechen sehr schnell aus dem primären Bereich heraus. Bereits geringste Dehnungen können nicht mehr durch einen Massetransport von Glas akkomodiert werden. Die Folge davon ist Rißbildung in den am stärksten gedehnten Probenbereichen. Diese Risse laufen ungehindert durch den Querschnitt, da das Gefüge in Folge der vorliegenden äquiaxialen Körner keine, die Bruchzähigkeit erhöhende, "Verzahnung" aufweist /28, 29/. So kommt es rasch zum Materialversagen.

Eine Besonderheit stellt die Probe mit 5 % ALN dar. Diese hat

nur eine Dichte von 88 % TD. Die im Probenvolumen enthaltene Restporosität wirkt nun für die Rißausbreitung ausgesprochen hemmend: Immer wenn die Rißspitze in eine Pore trifft, wird durch den endlichen Porenradius die Spannungsüberhöhung abgebaut, so daß der Riß nicht kritisch werden kann. Dadurch wird bei der im Kriechversuch aufgebrachten Last (mit 80 N mm^{-2} ca. 40 % der Bruchspannung) die Lebensdauer stark verlängert. Dieses Phänomen der die Bruchzähigkeit erhöhenden Porosität wird auch an anderer Stelle beschrieben /104, 105/. Die sich einstellende geringe Verformungsgeschwindigkeit ($1 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$) ist nicht auf plastische Verformung, sondern allein auf die Rißausbreitung zurückzuführen. Dies unterstreicht, daß für die plastische Verformung von Siliziumnitrid unbedingt eine zweite Phase benötigt wird. Fehlt diese, so ist bei entsprechender Matrixbeschaffenheit unter Umständen keine plastische Verformung unterhalb ca. 1623 K möglich. Dies weisen neuere Arbeiten unseres Hauses, die sich mit dem Kriechen von hoch dichten RBSN-Sorten beschäftigt haben, eindeutig nach /91/.

Ist eine zweite Phase in einem Maße vorhanden, daß eine vollständige Benetzung der Si_3N_4 -Körner möglich ist, so bestimmen deren Eigenschaften allein den maßgeblichen Verformungsmechanismus. Von dieser Tatsache ausgehend kann man sagen, daß HPSN als eine Dispersion von kristallinem Si_3N_4 in einer amorphen Silikatphase anzusehen ist. Dabei ist dann sowohl die Menge als auch die Zusammensetzung dieser für das Materialverhalten von entscheidender Bedeutung. Aufgrund dieser Betrachtung kann ein Verformungsmodell für HPSN aufgebaut werden, das auf dem Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei benachbarten Kornlagen, in Analogie zu einer Couette-Strömung, beruht (Abb. 82).

Zwischen zwei relativ zueinander bewegten Platten bildet sich in einer dazwischen liegenden viskosen Schicht ein lineares Geschwindigkeitsprofil aus. Die sich dabei einstellende Verformungsgeschwindigkeit ist abhängig von der angelegten Schubspannung und der Viskosität der Grenzphase. Diese Viskosität ist im Falle des HPSN, wie wir gesehen haben, sowohl von der Zusammensetzung als auch von der Temperatur abhängig.

Zum generellen Verständnis dieses Modells muß noch einmal in einem Abriß auf die Eigenschaften einer glasartigen Substanz eingegangen werden:

Wie eben schon erwähnt, wird ein Glas ganz wesentlich durch die Temperatur charakterisiert, bei der es eine Zähigkeit von 10^{13} Poise besitzt. Oberhalb dieser Temperatur kann viskose Verformung erfolgen. Die Viskosität ist in einer Arrheniusbeziehung von der Temperatur abhängig:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-Q / RT} \quad (31)$$

Dies ist leicht einsichtig mit der viskoplastischen Verformung von HPSN zu korrelieren, da die hierbei auftretenden Aktivierungsenergien gleich denen des viskosen Fließens von Glas sind. Etwas schwieriger ist die Veranschaulichung der unterhalb der Transformationstemperatur ablaufenden Verformungsmechanismen.

Dazu muß man sich vor Augen halten, daß ein Glas, als eingefrorene Flüssigkeit, in einem metastabilen Zustand vorliegt, der einem Zustand einer wesentlich höheren Temperatur im Gleichgewicht entsprechen würde.

Glas ist nun nicht ein völlig regelloses Material sondern, je nach Zusammensetzung, durch eine mehr oder weniger ausgeprägte, d. h. weitreichende Nahordnung gekennzeichnet. Diese Bereiche von Nahordnung sind im Falle von SiO_2 -Glas Assoziationen von SiO_4 -Tetraedern /106, 107/. Die Bereiche der regelmäßigen Assoziationen (Cluster) wird nun das vorliegende thermische Ungleichgewicht von der Leerstellenkonzentration geprägt, die der Gleichgewichtskonzentration im Bereich der Transformationstemperatur entspricht /95/.

Es wurde bereits erwähnt, daß unterhalb der Transformationstemperatur keine viskosen, sondern nur diffusionsgesteuerte Prozesse in Gläsern ablaufen können. Die Aktivierungsenergie eines diffusionsgesteuerten Materialtransports ist nun immer die Summe der Energien zur Leerstellenerzeugung (Q_L) und dem Potential zur Losreißung eines "Gitter" -atoms (Q_I):

$$D = D_0 \cdot e^{-Q / RT} \quad (32) \quad \text{wobei: } Q = Q_L + Q_I$$

Im Falle des thermischen Ungleichgewichts, mit stark erhöhter Leerstellenkonzentration, braucht für die Diffusion nur die Wanderung eines Atmos initiiert werden.

Daraus resultiert die geringe Aktivierungsenergie für diffusionsgesteuerte Prozesse. Da unterhalb der Transformationstemperatur Verformungsprozesse in Gläsern nur diffusionsgesteuert möglich sind, entspricht die Aktivierungsenergie für die Initiierung der Atmowanderung der Aktivierungsenergie für die diffusionsgesteuerte plastische Deformation von HPSN.

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Aktivierungsenergie, weil die Leerstellenkonzentration in zunehmenden Maße der der Gleichgewichtstemperatur (Transformationstemperatur) entspricht. Es existiert also ein immer geringer werdender Überschuß an "eingefrorenen" Leerstellen, so daß entsprechend der jeweilig ansteigenden Initiierungsrate neue Leerstellen gebildet werden müssen.

Der Anstieg der Aktivierungsenergie endet mit einem Maximum bei Erreichen der Gleichgewichtstemperatur, da hier die Leerstellenkonzentration dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Bei weiter erhöhter Temperatur ist die Transformationstemperatur überschritten und die Viskosität ist bereits so gering, daß die Fließprozesse an Bedeutung gewinnen. Die Messung verschiedener Autoren für die Aktivierungsenergie der Diffusion ergeben Werte von 80 - 140 kJ/mol /70, 79, 80, 92 - 94/, während für die Aktivierungsenergie im Bereich der Transformationstemperatur und darüber Werte von $640 \geq Q \geq 550$ kJ/mol angegeben werden /70, 96, 103/.

Diese Werte stimmen mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten überein, so daß das bereits zuvor erwähnte Verformungsmodell für HPSN als realistisch angesehen werden kann (Abb. 82). Dieses Modell wird bereits dem Namen nach an anderer Stelle bezeichnet: "Sand and molasses" (Sand und Binder) /108/.

Es bleibt nun noch zu klären, warum die einzelnen Zuschlagsstoffe die gezeigten Effekte auf den bei einer bestimmten Temperatur vorliegenden Verformungsmechanismus haben.

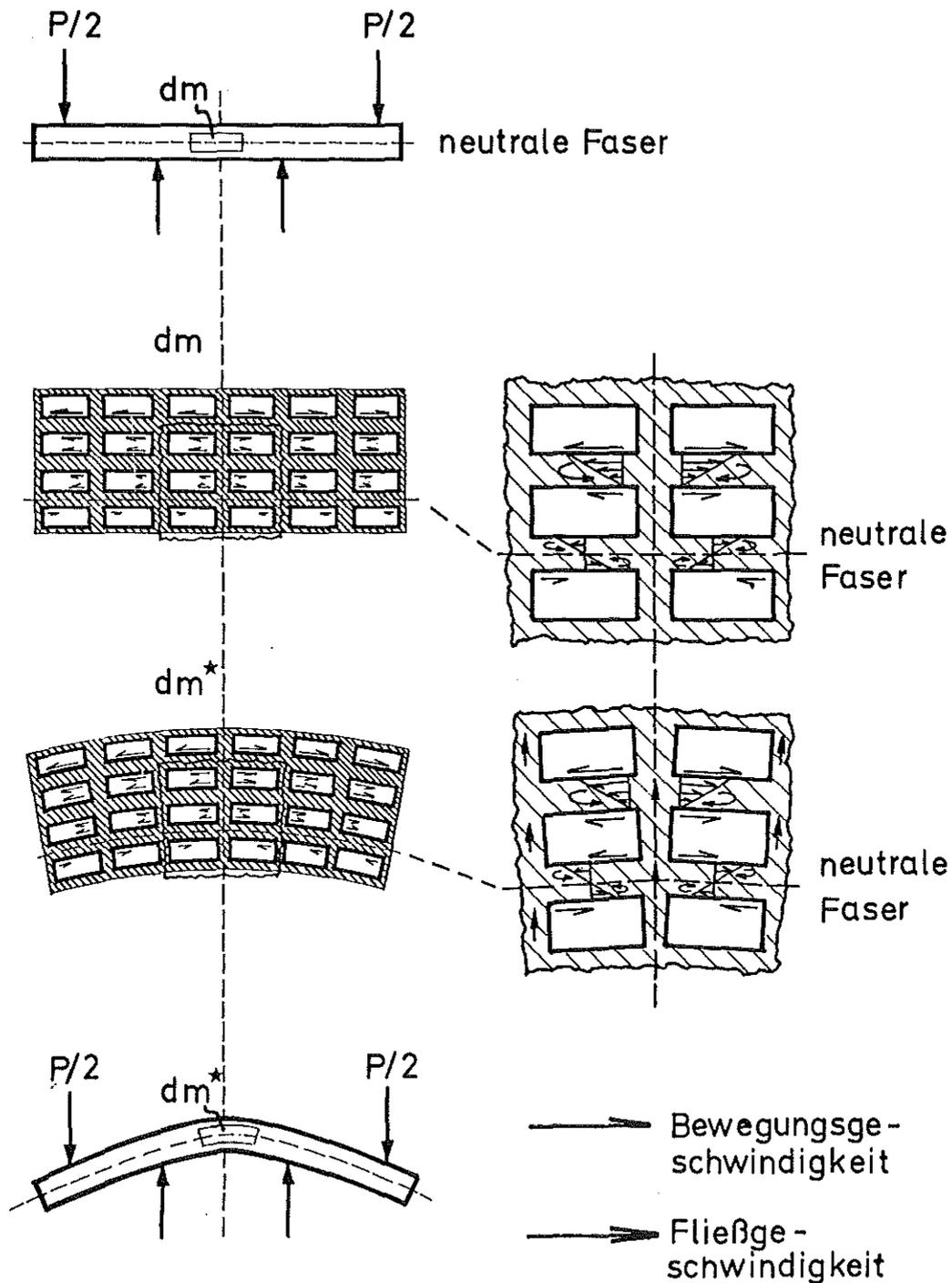


Abb. 81: Verformungsmodell von HPSN, bei der die Verformung ausschließlich über Transportvorgänge in der Korngrenzenphase abläuft (Sand und Binder-Modell)

Zur Klärung trägt der Einfluß von Metallionen auf den Aufbau der Silikatischen Nahordnung bei:

In reinem SiO_2 -Glas liegt ein maximaler Ordnungsgrad der SiO_4 -Tetraeder vor, der eine relativ hohe Transformationstemperatur bewirkt. Durch den Einbau von Metallionen in die Silikatstruktur wird die Nahordnung durch die unterschiedliche Wertigkeit von Silizium und Metallionen gestört, und zwar umso mehr, als die Wertigkeit stärker von der des Silizium (4 +) abweicht. (Demnach ist der Effekt für 1-wertige Ionen am stärksten und für 3-wertige am geringsten.) Durch die Störung des Nahordnungsgrades wird aber die Transformationstemperatur herabgesetzt. Desgleichen wird der Nahordnungsgrad selbstverständlich mit wachsender Anzahl von Metallionen im Glas vermindert. So ist es erklärbar, daß die Proben mit einem Magnesiumsilikat, aufgrund einer sehr niedrigen Transformationstemperatur, im ganzen gemessenen Temperaturbereich viskoses Kriechen zeigen, Proben mit Aluminiumsilikaten dagegen entsprechend der unterschiedlichen, d. h. mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkenden Transformationstemperatur, einen Wechsel zwischen diffusionsgesteuerter und viskoser Kriechverformung zeigen. Dies gilt in besonderem Maße für die nur SiO_2 -haltigen HPSK-Sorten, bei denen bis zu 1723 K keine rein viskose Verformung erreicht werden kann.

Aus dem Absinken der Transformationstemperatur mit steigendem Al_2O_3 -Zusatz kann aufgrund des Vorgesagten weiter geschlossen werden, daß nicht alles Al_2O_3 im Si_3N_4 -Gitter gelöst wird, sondern ein Teil im Silikat verbleibt.

Anhand des vorliegenden Verformungsmodells kann in anschaulicherweise die unterschiedliche Bruchdehnung im Kriechversuch erklärt werden.

Der Bruch im Kriechversuch ereignet sich nach Risikeim- und Risßwachstumsmechanismen im tertiären Bereich. Die Risßbildung aber ist nichts anderes als der Verlust der Gefügekontinuität. Diese geht verloren, sobald die Bewegungen in der Mikrostruktur nicht mehr akkomodiert werden können.

Eine Akkomodation kann bei diesem Modell nur durch die Bewegung von Glasphase aus dem Druckbereich der Probe in den Zugbereich erfolgen: Im Druckbereich verkleinern sich die Kornabstände, während sich im Zugbereich die Körner von einander entfernen und zwar umso mehr, je näher sie am oberen Probenrand liegen (am stärksten gedehnte Faser). Dadurch kommt es so lange zu einer Umverteilung der intergranularen Glasphase, wie im Druckbereich noch plastische Verformung möglich ist. Sind die plastischen Verformungen hier erschöpft, hat jede weitere Dehnung im Zugbereich, mangels "Nachfließen" von Glas, Ribildung durch Kornseparation zur Folge, was den Bruch einleitet.

Dies erklärt, warum Proben mit hohem Glasgehalt größere Bruchdehnungen erreichen als glasarme oder gar glasfreie.

6.2.2. Kriechgeschwindigkeit

Unabhängig vom jeweiligen Mechanismus beeinflussen die Zusätze die Kriechgeschwindigkeit von HPSN enorm. Dies liegt einerseits in einer schlichten Vermehrung des Anteils der intergranularen Silikatphase, andererseits wird die Viskosität dieser durch einen steigenden Anteil von Alkali oder Erdalkalitionen stark herabgesetzt (Kap. 6.2.1.). Einen weiteren Einfluß übt die vorliegende Korngröße, respektive die vorliegende Kornform aus. Ein Ergebnis dieser Arbeit ist die Feststellung, daß eine Kornvergrößerung immer von einem ausgeprägtem Wachstum in Richtung der c-Achse des hexagonalen β - Si_3N_4 begleitet wird (Kap. 3.2.5. - 8.). Dabei wird eine Kornvergrößerung eine Verminderung der Kriechgeschwindigkeit bewirken. In der in 4.4.2. zitierten Gleichung (28) geht die Korngröße in der Wurzel ein. Diese empirische Beziehung gilt im Bezug auf die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von Glasgehalt und Glaszusammensetzung nur so lange, wie das Verhältnis $\text{MgO} / \text{SiO}_2 < 0,66$ ist. Über dieses Verhältnis hinaus wird keine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit mehr festgestellt. Durch die Überlegung in 6.1. wird aber die Bildung von kristallinen Magnesiumsilikaten ausgeschlossen. Der Grund für den zitierten Effekt muß also ein anderer sein. Nach /89/ steigt die

Viskosität von Magnesiumsilikaten im infrage kommenden Temperaturbereich ab einer Konzentration vom 45 % MgO wieder an.

Dieses Phänomen läßt sich auch aus dem Phasendiagramm MgO-SiO₂ ableiten (Abb. 82). Die Schmelztemperatur fällt mit steigendem MgO-Gehalt zunächst ab, um nach dem eutektischen Punkt wieder anzusteigen. Dies ist zwar das Verhalten der Phasen im Gleichgewicht, jedoch ist anzunehmen, daß auch bei der amorphen Erstarrung (Ungleichgewicht) der Zusammensetzungseffekt die gleiche Tendenz hervorruft, indem er nämlich die Transformationstemperatur herabsetzt, bzw. wieder heraufsetzt.

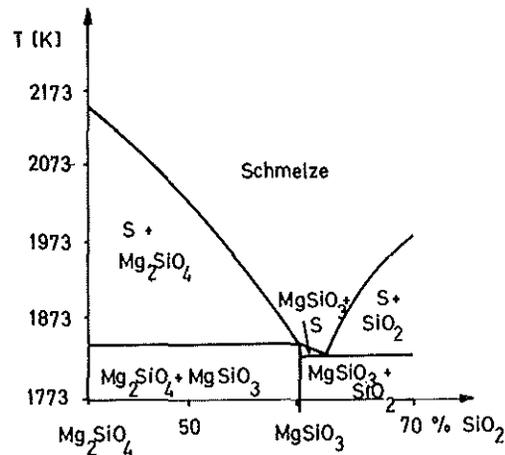


Abb. 82: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm MgO-SiO₂ /109/

Durch diesen Sachverhalt wird die Kriechgeschwindigkeit erniedrigt.

Parallel dazu steigt aber in den einzelnen Proben durch die erhöhten Zusatzmengen der Gesamtglasgehalt weiter an. Dies hat für sich die Wirkung, daß die Kriechgeschwindigkeit steigt. In der Summe ergibt sich nun eine Kompensation der beiden Effekte, so daß das Kriechverhalten nicht mehr weiter verschlechtert wird. Dieser Sachverhalt gilt für alle Temperaturen, bei denen Kriechversuche gefahren wurden (1473 - 1773 K).

Wegen des unterschiedlichen Gesamtglasgehaltes ergeben sich für die Proben der MgO-Reihe durchweg höhere Kriechgeschwindigkeiten als für die der Mg₃N₂-Reihe. Sie liegen gegenüber dem zuzusetzenden Material bei 1573 K um den Faktor 15 bzw. 8 höher.

Der Einfluß durch die Anwesenheit von Al₂O₃ ist bei weitem nicht

so ausgeprägt. Die Kriechgeschwindigkeit ist bei 1623 K nur 3,5 x höher als die des Zusatzlosen HPSN. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Kriechgeschwindigkeiten so lange vergleichbar, wie die Kriechverformung überwiegend durch die Diffusion gesteuert wird.

Für die Proben mit geringen AlN-Gehalten gilt das gleiche wie für die Al_2O_3 -haltigen Sorten. Bei höheren Gehalten prägt dann aber der stark verminderte Glasgehalt das Materialverhalten.

Alle Ergebnisse zeigen, daß die plastische Hochtemperaturverformung ganz empfindlich von der Menge und der Zusammensetzung der silikatischen Glasphase im Korngrenzenbereich abhängt. Trotzdem kann daraus nicht die Forderung nach einem völlig glasfreiem HPSN abgeleitet werden, denn die Festigkeit eines solchen Materials vermindert sich in unzulässigerweise.

6.3. Atmosphäreneinfluß

Aus der Übersicht (Seite 82) wird deutlich, daß sich an Luft keine Veränderung der Kriechgeschwindigkeit gegenüber dem Vakuum einstellt. Auch die Kriechkinetik wird durch die Luftatmosphäre nicht beeinflusst.

Die sich ergebenden Unterschiede sind eindeutig auf Unregelmäßigkeiten im Versuchsablauf zurückzuführen.

Allerdings sind die Belastungsverhältnisse und die Probenabmessungen für Vakuum- und Luftversuche nicht identisch. Bei den Luftversuchen ist das unter Spannung stehende Probenvolumen erheblich größer. Ob aber das Probenvolumen in ähnlicher Weise auf die Kriechgeschwindigkeit Einfluß nimmt wie auf die Festigkeit (Kap. 5), kann nicht zufriedenstellend beantwortet werden.

Zweifellos ist das Oxidationsverhalten unterschiedlich, wobei die Mg-haltigen Proben sichtbar stärker oxidieren als das Flußmittelfreie HPSN. Diese Abhängigkeit ist auch in /110/ herausgestellt. Desweiteren sind in Oxidschichten auf HPSN erhöhte Anteile an Magnesium festgestellt worden /79 - 81/.

Dieses muß aus dem Probeninnern herausdiffundiert sein. Eine Verarmung an Magnesium in der intergranularen Korngrenzenphase hätte jedoch eine Verminderung der Kriechgeschwindigkeit zur Folge. Demnach müßte das vergrößerte Probenvolumen die Kriechbeständigkeit verschlechtern, um in der Summe keinen meßbaren Unterschied der Kriechgeschwindigkeiten im Vakuum und an Luft zu ergeben.

Dies ist nach meinem Dafürhalten jedoch unwahrscheinlich. Denn das stat. Kriechen wird nicht, wie die Festigkeit, vom größten Fehler im Testvolumen bestimmt, sondern ist eine integrale Eigenschaft. Wenn aber die Kriechgeschwindigkeit nicht durch ein vergrößertes Volumen erhöht wird, kann durch die Oxidation kein maßgeblicher Einfluß ausgeübt werden. Dies ist vorstellbar, denn die Oxidschichten sind im Vergleich zur Probendicke nur sehr dünn, d. h. nur eine geringe Menge Magnesium ist aus dem intergranularen Silikat an die Oberfläche diffundiert.

Zur endgültigen Klärung können nur detaillierte Versuche mit variablem Probenvolumen unter sonst gleichen Versuchsparametern beitragen, um so einen eventuellen Volumeneinfluß zu identifizieren. Dies ist ein Problem, mit dem sich derzeit eine Arbeit in unserem Hause beschäftigt.

6.4. Einfluß der Zusammensetzung und der Gefügeausbildung auf die Festigkeit und das Bruchverhalten

Daß die silikatische Korngrenzenphase die eigenschaftsbestimmende Spezies in HPSN ist, wird durch die ermittelten Festigkeitswerte weiter unterstrichen: Die Proben der ALN-Reihe weisen bis zu 2 % bei noch ausreichendem Glasgehalt befriedigende Festigkeiten auf. Das Niveau liegt auf gleicher Höhe wie das des zusatzlosen Materials (ca. 600 N mm^{-2} bei RT, ca. 400 N mm^{-2} bei 1473 K). Die Ergebnisse sind in soweit nach den Kriechversuchen erwartungsgemäß, denn zum einen ist der Gesamtglasgehalt vergleichbar wie bei dem zusatzlosen Proben, zum anderen unterscheidet sich die Glaszusammensetzung nicht so erheblich, daß dadurch eine Erniedrigung der Festigkeit infolge einer frühen Erweichung resultieren würde.

Der Verbund von Glas und Si_3N_4 erweist sich als äußerst konsistent, da die Kaltbrüche und auch ein großer Teil der Warmbrüche zum überwiegenden Teil transkristallin verlaufen (Abb. 74).

Fehlt das Glas völlig, so gehen die Festigkeitswerte bis auf das Niveau von RBSN zurück (ca. 250 N mm^{-2}). Weil neben dem Fehlen von Glasphase auch keine Gefügeverzahnung vorliegt, verläuft der Bruch auch bei RT völlig intergranular.

Die Proben der Al_2O_3 -Reihe liegen bei RT und bei 1473 K immer auf dem Niveau des zusatzlosen Materials, und bis auf die Zusammensetzung mit 4 und 5 % Al_2O_3 wird die Streckgrenze nicht erreicht. Es ist also auch hier so, daß die Glaszusammensetzung in Folge des Einbaues von Al_2O_3 ins Si_3N_4 -Gitter, sich nicht stark von dem reinen SiO_2 -Glas unterscheidet und sich der Einfluß von Al^{3+} -Ionen im Silikat erst ab dieser Grenze durch eine Erweichung des Glases bemerkbar macht. Im Heißbiegefestigkeitsversuch wird die Streckgrenze dann erreicht, gleichzeitig erhöht sich die Bruchdehnung.

Aufgrund der Kriechversuche kann auf eine relativ niedrige Transformationstemperatur geschlossen werden (1573 K, Abb. 59), so daß das hier gezeigte Bruchverhalten auch darauf zurückgeführt werden kann.

Völlig anders ist das Verhalten der Proben der Mg_3N_2 - und MgO -Reihe. In verblüffender Weise ähneln sich die Kurvenverläufe der Kriechgeschwindigkeit und der Bruchdehnung über dem Zuschlagsgehalt (vgl. Abb. 51, 55, 69, 70). Nach anfänglich steilem Anstieg erfolgt oberhalb des Verhältnisses MgO zu $\text{SiO}_2 = 0,66$ ebenfalls eine deutliche Stagnation. Erklärbar ist dieser Anstieg damit, daß die übertragbare Dehnung mit steigendem Glasgehalt gesteigert wird, weil entsprechend dem hohen Anteil von Glas das Auftreten von Rissen (Abb. 81), welches den Bruch einleitet, zur höheren Dehnungen verschoben wird. Genau wie bei der Kriechgeschwindigkeit geht der Effekt der Zusammensetzung solange in die gleiche Richtung, wie die Viskosität der Silikatphase mit größer werdendem MgO -Anteil abnimmt. Dadurch sind Fließprozesse im Korngrenzenbereich, die zur Wahrung der Gefügekontinuität

nötig sind, leichter möglich. Erfolgt durch weitere MgO-Zugabe wieder ein Anstieg der Viskosität, wird der Effekt der steigenden Glasmenge weitgehend kompensiert. Alle Proben weisen eine Streckgrenze auf, was in Einklang mit dem beim Kriechen gezeigte Plastizitätsverhalten steht.

Erstaunlich bleibt der Abfall der Warmfestigkeitswerte bei hohen MgO-Gehalten. Bei 2 und 3 % MgO geht die Festigkeit auf ca. 65 % der des zusatzlosen Materials zurück, während die Festigkeit der Proben der Mg_3N_2 -Reihe für alle Zusammensetzungen konstant bei ca. 400 N mm^{-2} bleibt. Erklärbar ist dies unter Berücksichtigung der vorliegenden Mikrostruktur. Einen Hinweis erhält man aus dem Verlauf der Kaltfestigkeit mit steigendem Flußmittelgehalt (Abb. 65, 66). Bei Mg_3N_2 -Zusatz steigt die Festigkeit stetig an, während bei MgO-Zusatz nach einem Anstieg von ca. 600 auf 800 N mm^{-2} ein deutlicher Abfall zu verzeichnen ist. Dieses Phänomen wird auch an anderer Stelle beschrieben /110/. Der Grund hierfür liegt in einer Übersinterung des Gefüges. Beim Heißpressen bewirkt ein anwesendes Mg-Silikat ein ausgeprägtes Kornwachstum in die Richtung der c-Achse. Dies hat eine optimierbare Einstellung eines "verfilzten und verzahnten Gefüges" mit hohem Reißwiderstand und hoher Festigkeit zur Folge / 27, 28/. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß hierfür das l / d Verhältnis der entstandenen Nadeln den entscheidenden Einfluß ausübt. Daneben spielt auch die absolute Größe der Körner eine Rolle. Bei dem angenommenen "Sand und Binder"-Modell von HPSN stellen sich optimale Verhältnisse nur bei einem Maximum an kontaktierender Kornoberfläche bei möglichst hoher Gesamtkornoberfläche ein. Dies hat bei gleichen Volumenanteilen von Glas eine jeweils dünnere intergranulare Silikatschicht zur Folge.

Es ist nun zu erwarten, daß sich, ausgehend von einem feinen äquiaxialen Korn durch Umlösevorgänge in der Silikatphase bei konstanter Zusammensetzung (gleicher Sinterkinetik) und konstanten Sinterbedingungen mit zunehmender Sinterzeit ein zunächst feinnadeliges Korn ausbildet. Mit weiter ausgedehnter Sinterdauer wird hier ein Optimum erreicht und überschritten. Bei konstanter Sinterdauer hat ein zunehmender MgO-Gehalt

den gleichen Effekt wie eine verlängerte Sinterzeit: Bei einem gewissen Anteil und einer gewissen Zusammensetzung wird sich ein optimales Gefüge einstellen, darunter wird dieser Zustand noch nicht erreicht, während er darüber bereits überschritten ist.

Die Versuche haben gezeigt, daß der Mg_3K_2 -Zusatz wegen seiner speziellen Auswirkung auf die Silikatphase stetig auf ein Optimum hinführt. Bei MgO -Zusatz wird dieses Optimum sehr bald überschritten, was zu einem Abfall der Raumtemperatur- und Heißbiegefestigkeit führt.

Aus diesem Sachverhalt wird ersichtlich, wie stark die Eigenschaften von HPSN durch "microstructural engineering" beeinflusst werden können und dadurch gezielt eine Materialqualität mit speziellen Eigenschaften hergestellt werden kann.

7. Zusammenfassung und Folgerungen

In einer fast tabellarischen Übersicht sollen die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit übersichtlich dargestellt werden:

- . Die Herstellung von "zusatzfreiem" HPSN ist technologisch auch unter Anwendung einer konventionellen Preßtechnologie möglich, wenn durch entsprechende verfahrenstechnische Methoden die Verunreinigung des Ausgangspulvers verhindert und dessen Reaktivität durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche gesteigert wird. Gleichzeitig muß die Anwendung von scharfen Sinterbedingungen durch die Unterdrückung von Zersetzungsreaktionen ermöglicht werden. Aus der Tatsache, daß für das Erreichen der theoretischen Dichte von Si_3N_4 ein minimaler SiO_2 -Gehalt erforderlich ist, folgt, daß die Verdichtung von HPSN ein Flüssigphasensinterprozeß ist. Das an Si_3N_4 -Partikeln vorhandene SiO_2 reicht in der Regel zur vollständigen Verdichtung aus. Die Wirkung von sinterfördernden Zusätzen beeinflusst lediglich die Geschwindigkeit der Sinterung. Dabei geht die stärkste Wirkung vom MgO aus, gleich, ob es unmittelbar zugesetzt oder durch die Reaktion von Mg_3N_2 und SiO_2 erst gebildet

wird. MgO verbleibt vorwiegend in der Glasphase, Al_2O_3 hingegen wird zum großen Teil im Si_3N_4 -Gitter gelöst (Sialonbildung). Daher ist die verdichtungsfördernde Wirkung nicht so stark. Ein Zusatz von AlN vermindert den Glasgehalt schnell unter eine kritische Grenze, wodurch die Sinterfreudigkeit von Si_3N_4 stark herabgesetzt wird und schließlich eine vollständige Verdichtung nicht mehr möglich ist.

- Die Hochtemperatureigenschaften werden durch die Zusätze in der Reihenfolge (AlN) - Al_2O_3 - Mg_3N_2 - MgO in zunehmendem Maße verschlechtert. Dabei geht der Einfluß sowohl von der Gesamtmenge als auch von der Glaszusammensetzung aus.
- Für MgO und Mg_3N_2 sind die Zusammenhänge zum Teil quantifizierbar.
- Die Annahme, daß ein völlig glasfreies Produkt hier die Lösung der Probleme bringt, hat sich als falsch erwiesen. Ein solches Material ist durch stöchiometrische Zugabe von AlN zwar herstellbar, aber in den Eigenschaften, insbesondere in der Festigkeit, völlig unzureichend.
- Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß HPSN durch ein Sand-Binder-Modell charakterisiert werden kann. Dabei werden die Eigenschaften weitestgehend von der intergranularen Silikatphase (Binder) und nur zum Teil vom Si_3N_4 (Sand) beeinflusst. Die Mechanismen der Kriechverformung werden hauptsächlich durch Menge und Zusammensetzung der Silikatphase geprägt, während der Einfluß des Si_3N_4 (Korngröße und Kornform) nur gering ist. Jedoch auch dieser Einfluß wird mittelbar durch die Eigenschaften der Glasphase hervorgerufen, die eine unterschiedliche Ausbildung des Gefüges beim Heißpressen bewirkt. Bei Anwesenheit von Magnesiumsilikat kommt es im Verlauf der Sinterung zu einem Längenwachstum der Si_3N_4 -Körner, was die Festigkeit und die Bruchzähigkeit des Produkts positiv beeinflusst.

- Zur Lösung der speziellen Probleme von HPSN könnte die Schaffung einer besonders refraktären intergranularen Phase beitragen. Diese muß aber auch die während der Sinterung ablaufenden Gefügebildungsprozesse in ähnlicher Weise wie MgO positiv beeinflussen.

Es ergibt sich ein heterogenes und schwer umfassend zu beschreibendes Parameter- und Eigenschaftsfeld für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten verschiedenen Materialqualitäten. Allerdings wird durch eine zusammenfassende Bewertung der durch unterschiedliche Dotierung mit verschiedenen Sinterhilfsmitteln hergestellten HPSN-Sorten deutlich, daß für spezielle Anwendungen durchaus ein geeignetes Material herstellbar ist. In der folgenden Matrix sind für unterschiedliche Materialsorten die gemessenen Eigenschaften mit Ziffern bewertet. Auf diese Weise kann ein Werkstoff für einen gezielten Anwendungszweck herausgesucht werden, indem nach einer Multiplikation mit Bewertungsfaktoren, die die Wichtigkeit der einzelnen Eigenschaften berücksichtigen, das Material mit der niedrigsten ermittelten Punktesumme herausgefunden wird.

Als Beispiel soll hier die Findung eines Materials mit guter Warm- und Kriechfestigkeit sowie eines Materials mit guter Kaltfestigkeit bei unproblematischer Verdichtbarkeit vorgeführt werden: Im ersten Fall würden die in der Matrix angegebenen Eigenschaften mit den folgenden Bewertungsfaktoren belegt:

Kaltfestigkeit 1, Warmfestigkeit 5, Bruchdehnung 0,
Kriechfestigkeit 5, Reproduzierbarkeit 2, Verdichtbarkeit 0.

Im zweiten Fall:

Kaltfestigkeit 5, Warmfestigkeit 1, Bruchdehnung 1,
Kriechfestigkeit 2, Reproduzierbarkeit 5, Verdichtbarkeit 5.

Das Ergebnis weist für den ersten Fall zusatzloses Material neben HPSN mit weniger als 2 % AlN, bzw. weniger als 0,5 % MgO (Mg_3N_2) als optimales aus. Im zweiten Fall ist hier

	MgO			Mg ₃ N ₂			Al ₂ O ₃		AlN		./.
	<0,5	<1,0	>1,5	<0,5	<1,0	>1,0	<2,0	>2,0	<2,0	>2,0	
Kaltfestigkeit	2	1	2	2	2	1	2	2	2	5	2
Warmfestigkeit	2	3	5	2	2	2	2	2	2	5	2
Bruchdehnung	2	1	1	2	1	1	4	3	4	5	5
Kriechfestigkeit	3	5	5	3	4	4	3	3	2	5*	2
Reproduzierbarkeit	1	1	2	1	2	3	3	3	2	3	3
Verdichtbarkeit	3	2	1	3	2	1	3	3	3	5	3

* abgewertet wegen früher Kriechbrüche

die relativ beste Wahl ein HPSN mit mehr als 1 % MgO bzw. Mg_3N_2 . Mit geringem Abstand folgen die Qualitäten mit weniger als 1 % und 0,5 % magnesiumhaltiger Zusätze. Daraus geht hervor, daß die letztgenannten Materialgruppen eine gewisse Allround-Eigenschaft besitzen und mit geringen Abstrichen für beide, bewußt extrem gewählten Anforderungsfälle, einsetzbar sind.

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen muß gesagt werden, daß HPSN nicht ein Werkstoff mit typischen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten ist, sondern in einer großen Anzahl von möglichen Variationen eine ganze Palette von durchaus unterschiedlichen und speziell einsetzbaren Werkstoffen bietet. Es ist nun die Aufgabe des Anwenders unter Einsatz der zur Verfügung stehenden Verfahrensparameter das für einen jeweiligen Einsatzzweck bestgeeignete Material herzustellen.

Literaturübersicht

- /1/ Rahmenprogramm: Forschung und Entwicklung zur Sicherung der Rohstoffversorgung 1976 - 1979.
BMFT, Bonn 1976
- /2/ G. Grathwohl: Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid
Diss. Universität Karlsruhe (1978), KfK 2675
- /3/ E. Gugel; G. Leimer: Keramik in der Gasturbine
Ber. Dt. keram. Ges. 5 (1973) 151 - 155
- /4/ BMFT - Förderungsprogramm, Status-Seminar 18./19. April 78
Keramische Komponenten für Fahrzeuggasturbinen
W. Bunk; N. Böhmer ed: Springer, Berlin-Heidelberg, 1978
- /5/ J. J. Burke; A. E. Gorum; R. N. Katz;
Proceedings of a conference on ceramics for high-performance applications, held at Hyannis, Mass., Nov. 13 - 16, 1973; Brook Hill, Chestnut Hill (1974)
- /6/ D. J. Godfrey; The use of ceramics in high temperature engineering
Metals and Mater. (1968) 305 - 311
- /7/ E. Glenny; T. A. Taylor: The high temperature properties of ceramics and cermets
Powder Met. 1/2 (1958) 189 - 228
- /8/ R. A. J. Sambell; R. W. Davidge: Ceramics - engineering materials of the future?
Atom 215 (1974) 215 - 229
- /9/ A. F. Mc Lean; E. A. Fisher; R. J. Bratton: Brittle materials design, high temperature gas turbine
ARPA-Ford-Westinghouse
- /9a/ Interim report, July 1-Dec. 31; 1971 AMMRC CTR 71 - 3
- /9b/ Interim report, Jan. 1-June 30; 1972 AMMRC CTR 72 - 19
- /9c/ Interim report, July 1-Dec. 31; 1972 AMMRC CTR 73 - 9
- /9d/ Interim report, Jan. 1-June 30; 1973 AMMRC CTR 73 - 32

- /9e/ Interim report, July 1-Dec. 31; 1973 AMMRC CTR 74 - 26
- /9f/ Interim report, Jan. 1-June 30; 1974 AMMRC CTR 74 - 59
- /9g/ Interim report, July 1-Dec. 31; 1974 AMMRC CTR 76 - 12
- /9h/ Interim report, Jan. 1-June 30; 1975 AMMRC CTR 76 - 12
- /9i/ Interim report, July 1-Dec. 31; 1975 AMMRC CTR 76 - 28
- /9k/ Interim report, Jan. 1-June 30; 1976 AMMRC CTR 76 - 31
- /10/ J. E. Restall; C. R. Gostelow: A limited assesment of selected low-expansion coefficient ceramic materials with potential for high-temperature applications
Proc. Brit. Cer. Soc. 22 (1973) 89 - 115
- /11/ Proceedings of a conference on ceramics for high-performance applications II, held at Newport
March 21 - 25, 1977 (im Druck)
- /12/ P. Walzer; M. Langer; J. Siebels: Development of a turbine rotor of silicon nitride
in /11/ und Z. werkstofftechnik 8 (1977) 294 - 299
- /13/ D. J. Godfrey: The fabrication and properties of silicon nitride ceramics and their relevance to aerospace applications
J. Brit. Interplanet. Soc. 22 (1969) 353 ff
- /14/ A. Fickel: Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten von Siliziumnitrid-Werkstoffen
CZ Chemie Techn. 4 (1973) 155 - 159
- /15/ J. A. Mangels: Effect of $H_2 - N_2$ nitriding atmospheres on the properties of reaction-sintered Si_3N_4
J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 354 ff
- /16/ J. A. Mangels: Strength - density - nitriding cycle relationships for RBSN
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen ceramics, Canterbury (1976), Applied Science No 23, Verlag Noordhof / Leyden 1977
- /17/ D. P. Elias; M. W. Lindley: Reaction bonded silicon nitride
Journal of Material Science 11 (1976) 1278 - 1295

- /18/ M. H. Richman: An investigation of the effect of processing parameters on the reaction sintering of silicon nitride
Report ARO - 1061 8 - MC Brown University Providence;
R. J. AD - AO 12 954 (1975)
- /19/ R. Kieffer; W. Wruss; E. Gugel; H. Feld: Beitrag zur Kenntnis der Gefügeausbildung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid
Prakt. Metallogr. 12 (1075) 225 - 233
- /20/ L. J. Bowen; R. J. Weston; T. G. Carruthers; R. J. Brook: Mechanisms of densification during pressure sintering of α - Si_3N_4
Ceramurgia International 2 (1976) 173 - 176
- /21/ I. Colquhoun; D. P. Thompson; W. J. Weston; P. Grieveson; K. H. Jack: The determination of surface silica and its effect on the hot pressing behaviour of α - Si_3N_4
Proc. Brit. Cer. Soc. 22 (1973)
- /22/ G. G. Deely et al: Dense silicon nitride
Powder Metallurgie 8 (1961) 145 - 151
- /23/ P. Drew; H. Lewis: The microstructure of silicon nitride ceramics during hot-pressing transformations
J. Mat. Sc. 9 (1974) 261 - 269
- /24/ L. J. Gauckler: Untersuchungen über Aufbau, Eigenschaften und Sinterverhalten von Si_3N_4
Forschungsbericht NT (1974), BMFT (1975)
- /25/ G. E. Gazza: Hot pressed silicon nitride
J. Am. Cer. Soc. 56 (1975) 662 ff
- /26/ R. Kossowsky: Wetting of Si_3N_4 by alkaline-doped MgSiO_3
J. Mat. Sc. 9 (1974) 2025 - 2033
- /27/ H. Knoch; G. Ziegler: Der Einfluß von Pulverzusammensetzung und Sintertemperatur auf Umwandlung, Gefüge und mechanische Eigenschaften von heißgepresstem Siliziumnitrid
Ber. d. DKG 55 (1978) 242 - 245

- /28/ H. Knoch; G. Ziegler: Influence of MgO-content and temperature on transformation kinetics, grain structure and mechanical properties of HPSN
Science of Ceramics 9 (1977) 494 - 501
- /29/ R. J. Lumby; R. F. Coe: The influence of some process variables on the mechanical properties of HPSN
Proc. of Brit. Cer. Soc. 15 (1970) 91 - 101
- /30/ Y. Oyama: A study of the sintered MgO-Si₃N₄-system
Yogy - Kyokai - Shi 7 (1973) 153 - 156
- /31/ G. Petzow; L. J. Gauckler: Untersuchungen über Herstellung, Aufbau und Eigenschaften von neuartigen, hochwarmfesten Keramikwerkstoffen auf Siliziumnitridbasis
unveröffentlicht
- /32/ A. F. Fickel: Untersuchungen zum Heißpressverdichten von Siliziumnitrid mit MgO-Zusätzen
Diss. Universität Clausthal (1975)
- /33/ G. R. Terwilliger; F. F. Lange: Hot-pressing behaviour of Si₃N₄
J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 25 - 29
- /34/ R. J. Weston; T. G. Carruthers: Kinetics of hot-pressing of Si₃N₄ -powder with additives
Proc. Brit. Cer. Soc. 22 (1973) 197 ff
- /35/ A. Hendry; O. S. Perera; O. P. Thompson; K. H. Jack: Phase relationships in the system MgO-Si₃N₄-Al₂O₃
Popper, Spec. Ceramics 6 (1975) 321 - 331
- /36/ S. Wild; P. Grieveson; K. H. Jack; M. J. Latimer: The role of magnesia in hot-pressed silicon nitride
Popper, Spec. Ceramics 5 (1972) 377 - 383
- /37/ K. H. Jack: Nitrogen ceramics
Trans. Brit. Cer. Soc. 72 (1972) 376 - 384
- /38/ R. Becker: Der Einfluß von verschiedenen Zusätzen auf die Eigenschaften von HPSN
Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe (1976)

- /39/ Patent der Allmänna Svenska Elektrika AB, Västerås
(Schweden) 1975
DTOS 254870
- /40/ F. F. Lange; G. R. Terwilliger: The Powder vehicle hot-
pressing technique
Am. Cer. Soc. Bull. 7 (1973) 563 - 565
- /41/ K. H. Jack: Sialon glasses
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen ceramics,
Canterbury (1976), Applied Science No 23, Verlag
Noordhoff / Leyden 1977 257 ff
- /42/ I. Amato; D. Martorana; B. Silengo: Some considerations
on the kinetics of hot pressing α - Si_3N_4 powder
Mat. Sc. and engineering 28 (1977) 215 - 220
- /43/ R. J. Brook; T. G. Carruthers; L. J. Bowen; R. J. Weston:
Mass transport in the hot-pressing of α - silicon nitride
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen ceramics, Canter-
bury (1976), Applied Science No 23, Verlag Noordhoff /
Leyden 1977 383 - 391
- /44/ F. Thümler: Die keramischen Hochtemperaturwerkstoffe
 Si_3N_4 und SiC ; in: W. Bunk; N. Böhmer ed: Keramische
Komponenten für Fahrzeuggasturbinen
Springer, Berlin-Heidelberg 1978, 45 - 87
- /45/ W. B. Hincke; L. R. Brantley: High temperature equi-
librium between Si_3N_4 , Si, N
J. Am. Cer. Soc. 52 (1930) 48 - 52
- /46/ E. A. Ryklis; A. S. Bolgar; V. V. Fesenko: Evaporation
and thermodynamic properties of silicon nitride
Soviet Powder Met. (1969) 73 - 76
- /47/ H. D. Batha; E. D. Whitney: Kinetics and mechanism of
the thermal decomposition of Si_3N_4
J. Am. Cer. Soc. 56 (1973) 365 - 369
- /48/ Laborbericht des Volkswagenwerkes Wolfsburg, unveröffentlicht
- /49/ L. J. Bowen; R. J. Weston; T. G. Carruthers; R. J. Brook:
Hot-pressing and the α/β - phase transformation in silicon
nitride
J. Mat. Sc. 13 (1978) 341 - 350

- /50/ T. Vasilos: Densification of nitrides by hot-pressing
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen ceramics,
Canterbury (1976), Applied Science No 23, Verlag Noord-
hoff / Leyden 1977 367 - 383
- /51/ F. Thümmeler; W. Thomma: The sintering process
Metallurgical Reviews 115, 12 (1967) 69 ff
- /52/ V. N. Eremenko et al.: Liquid-phase sintering
Consultants Bureau, New York (1970)
- /53/ R. J. Lumby; B. North; A. J. Taylor: The formation of
single phase sialon ceramics
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen Ceramics,
Canterbury (1976), Applied Science No. 23, Verlag
Noordhoff / Leyden 1977 393 ff
- /54/ L. J. Gauckler; G. Prietzel; G. Bodemer; G. Petzow:
Some properties of $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$
unveröffentlicht
- /55/ L. J. Gauckler; H. L. Lukas; T. Y. Tien: Crystal
chemistry of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ solid solutions containing metal
oxides
Mat. Res. Bull. 1 (1976) 503 - 512
- /56/ L. J. Gauckler; S. Bosovic; G. Petzow; T. Y. Tien:
Status report on densification of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ solid
solutions containing $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ during chemical reaction
Nato Advanced Study Institute, Nitrogen Ceramics,
Canterbury (1976), Applied Science No. 23, Verlag Noord-
hoff / Leyden 1977 405 - 417
- /57/ F. F. Lange: Fabrication, microstructure and selected
properties of sialon composites
Final Report 1974 of Naval Air Systems Command
- /58/ Y. Oyama: Solid solution in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$
Yogyo - Kyokai - Shi 82 (1974) 351 - 357
- /59/ Y. Oyama: Solid solution in the ternary system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$
J. Appl. Phys. Jap. 11 (1972) 750 - 751

- /60/ Y. Oyama: Hot-pressing of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$
J. Cer. Soc. Jap. 80 (1972) 327 - 336
- /61/ Y. Oyama; O. Kamigaito: Solid solubility of some oxides
in Si_3N_4
J. Appl. Phys. Jap. 10 (1971) 1637
- /62/ W. Wruß; R. Kieffer; E. Gugel; B. Willer: Technologische
Untersuchungen im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$
Sprechsaal Keramik und Glas 13/14 (1975)
- /63/ H. C. Yeh; W. A. Sanders; J. L. F. Luttner: Pressive
sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$
Cer. Bull 56 (1977) 189 - 193
- /64/ S. Timoshenko: Strength of materials, Part II, Advanced
theory and problems
Princeton D. van Nostrand Co (1968)
- /65/ G. Engelhardt: Untersuchungen zum Kriechverhalten von
polykristallinem Al_2O_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr-Cermets}$
KFK Bericht 1753 (1973)
- /66/ G. W. Hollenberg; G. R. Terwilliger; R. S. Gordon:
Calculation of stresses and strains in four-point-
bending tests
J. Am. Cer. Soc. 54 (1971) 195 - 199
- /67/ R. Kossowsky; D. G. Miller; E. S. Diaz: Tensile and
creep strength of hot pressed Si_3N_4
J. Mat. Sc. (1975) 983 - 997
- /68/ P. K. Talty; R. A. Dirks: Determination of tensile and
compressive creep behaviour of ceramic materials from
bend tests
J. Mat. Sc. 19 (1978) 580 - 586
- /69/ E. M. Lenoë; G. D. Quinn: Deformation of ceramic
materials
ed. by Bradt and Tessler (1975) 399 ff
- /70/ S. E. Bold; G. W. Groves: Tensile creep and high tempera-
ture fracture in a $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4 SiO}_2$ glass ceramic
J. Mat. Sc. 13 (1978) 611 - 619

- /71/ U. D. Salah; P. S. Nicholson: Creep of hot-pressed silicon nitride
J. Mat. Sc. 10 (1975) 1375 - 1380
- /72/ N. J. Osborne: Creep testing of high temperature engineering ceramics
Proc. Brit. Cer. Soc. 25 (1975) 263 - 281
- /73/ M. S. Seltzer: High temperature creep of Si_3N_4 and sialons
Am. Cer. Soc. Bull. 54 (1975) 398 ff
- /74/ B. Ilschner: Hochttemperatur Plastizität,
Springer Verlag, Berlin (1973), Library of Congress Catalog No. 72 - 93420
- /75/ G. Grathwohl; F. Thümmeler: Kriechen von Si_3N_4 unter oxidierenden und nicht oxidierenden Bedingungen
Ber. Dt. keram. Ges. 8 (1975) 268 - 270
- /76/ W. Engel; E. Gugel; F. Thümmeler: Kriechen von Siliziumnitrid bei hohen Temperaturen
Sc. Cer. 7 (1973) 415 - 430
- /77/ W. Engel; F. Thümmeler: Kriechverhalten von reaktionsgesintertem Si_3N_4 bei 1200 bis 1400°C
Ber. Dt. keram. Ges. 6 (1973) 204 - 210
- /78/ F. Thümmeler; F. Porz; G. Grathwohl; W. Engel: Kriechen und Oxidation von reaktionsgesintertem Si_3N_4
Presented at the 8th Intern. Conf. on Science of Ceramics, Cambridge, Sept. 1975
- /79/ S. C. Singhal: Thermodynamic analyses of the high temperature stability of Si_3N_4 and SiC
Ceramurgia International, 2 (1973) 123 ff
- /80/ S. C. Singhal: Thermodynamics and kinetics of oxidation of HPSN
J. Mat. Sc. 11 (1976) 500 - 509
- /81/ J. Schlichting; L. J. Gauckler: Oxidation of some β - Si_3N_4 materials
Powder Met. Int. 9 (1977) 36 - 37

- /82/ A. J. Kiehle; L. K. Heung; R. J. Gielisse; R. J. Rockett:
Oxidation behaviour of hot-pressed Si_3N_4
J. Mat. Sc. 58 (1975) 17 - 20
- /83/ F. F. Lange; J. L. Iskoe: High temperature strength
behaviour of hot-pressed Si_3N_4 and SiC: Effect of
impurities
Ceramics for high performancs applications, ed. by
J. J. Burke; A. E. Gorum; R. N. Katz (1974)
Metals and Ceramics Information Center, Columbus Ohio, 223 ff
- /84/ J. E. Weston; P. L. Pratt; B. C. H. Steele: Crystallisation
of grain-boundary phases in hot-pressed silicon nitride
J. Mat. Sc. 13 (1978) 2137 - 2146
- /85/ F. F. Lange: High temperature strength behaviour of
hot-pressed Si_3N_4 : Evidence of subcritical crack growth
J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 84 ff
- /86/ W. Ashcroft: Mechanical properties of silicon nitride
at elevated temperatures
Proc. Brit. Cer. Soc. 22 (1973) 169 ff
- /87/ R. Kossowsky: Creep and fatigue of Si_3N_4 as related to
the microstructure
Ceramics for high temperature applications, ed by
J. J. Burke; A. E. Gorum; R. N. Katz (1974) 347 - 373
Metals and Ceramics Information Center, Columbus Ohio
- /88/ W. Weibull: A statistical distribution function of wide
applicability
J. Appl. Mech. (1951) 293 - 297
- /89/ A. Charpentier: Etude du fluage a haute temperature de
ceramique a base de sialon
Diplomarbeit am Conservatoire National des Arts et
Metiers, Orleans, France, Juni 1977
- /90/ F. F. Lange; G. R. Terwilliger: Fabrication and proper-
ties of silicon compounds
Tech. Report AD - 73 8865 (1972)
- /91/ Untersuchungen an neuen, hochdichten RBSN-Sorten,
Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karls-
ruhe, noch nicht veröffentlicht

- /92/ T. H. Elmer; M. E. Nordberg: Nitrided glasses
Proc. VII Inter. Congress on Glass, Brüssel (1965)
- /93/ G. W. Morey: The properties of glass
Reinhold Publishing Corporation, New York (1954)
- /94/ H. O. Mulfinger: Physical and chemical solubility
of nitrogen in glass melts
J. Am. Cer. Soc. 49 (1966) 462 - 467
- /95/ H. A. Schäffer: Persönliche Mitteilungen
Institut für Glas und Keramik der Universität
Erlangen-Nürnberg
- /96/ J. Schlichting: Heißkorrosionsverhalten von SiC und
Si₃N₄ in Brennergas
Werkstoffe und Korrosion 10 (1975) 753 ff
- /97/ H. A. Schäffer: Correlations between oxygen transport-
phenomena in non-crystalline silica
J. Mat. Sc. 13 (1978) 1146 - 1148
- /98/ R. Ebi: Hochtemperaturoxidation von SiC und Si₃N₄ in
technischen Ofenatmosphären
Diss. Universität Karlsruhe (1973)
- /99/ R. M. Barrer: Mechanism of activated diffusion through
silica glass
J. Chem. Soc. London (1934) 378 - 386
- /100/ F. J. Norton: Permeation of gaseous oxygen through
vitreous silica
Nature 191 (1961) 701
- /101/ P. J. Burkhardt; L. V. Gregor: Kinetics of the thermal
oxidation of silicon
Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 299 - 305
- /102/ A. G. Revsesz; R. J. Evans: Kinetics and mechanism of
thermal oxidation of silicon with special emphases on
impurity effects
J. Phys. Chem. Solids 70 (1969) 551 ff

- /103/ R. Rossin; J. Bersan; G. Urbain: Etude de la viscosité de laitiers liquides appartenant au système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$
Rev. Hautes Temp. Refract. 1 (1964) 159 ff
- /104/ N. Claussen: Erhöhung des Reißwiderstandes von Keramiken durch gezielt eingebrachte Mikrorisse
Ber. Dt. keram. Ges. 54 (1977) 420 - 423
- /105/ R. Kleinlein: Persönliche Mitteilungen
Institut für Werkstoffkunde III der Universität
Erlangen-Nürnberg
- /106/ Salmang, Scholze: Die Keramik
5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1970
- /107/ Sosman: The Phases of silica
Rutgers University Press. New Brunswick, New Jersey, 1965
- /108/ D. R. Clarke; G. Thomas: Grain boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride
J. Am. Cer. Soc. 60 (1977) 491 ff
- /109/ M. Levin; C. R. Robbins; H. F. Mc Murdie:
Phase diagrams for ceramists
The Am. Cer. Soc. (1964)
- /110/ F. F. Lange: Phase relations in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ and their interrelation with strength and oxidation
J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 53 - 56