

KfK 3375
Oktober 1982

Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften

F. Porz
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3375

REAKTIONSGESINTERTES SILIZIUMNITRID: CHARAKTERISIERUNG, OXIDATION
UND MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN*

Franz Porz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Abstract

PORZ, FRANZ:

REAKTIONSGESINTERTES SILIZIUMNITRID: CHARAKTERISIERUNG, OXIDATION UND MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid (RBSN) wurde charakterisiert und das Oxidationsverhalten in Luft bis zu Temperaturen von 1500°C und Zeiten von 3000 h untersucht. Ferner wurde die Veränderung der RT-Festigkeit von RBSN durch statische und zyklische Oxidationsbehandlung gemessen.

Das Oxidationsverhalten wird wesentlich davon bestimmt, inwieweit die Oxidation an inneren Oberflächen des porösen RBSN verhindert werden kann. Dazu ist es erforderlich, die Porenkanäle in der Nähe der Probenoberfläche zu verengen oder zu verschließen. Dies ist bei Porenkanälen mit sehr kleinen Radien möglich, da sich wegen der sehr viel größeren Reaktionsgeschwindigkeit als Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit in den Porenkanälen ein starker Sauerstoffgradient über die Kanallänge ergibt. Die mittels Hg-Porosimetrie gewonnenen mittleren Porenkanalradien korrelieren gut mit den Oxidationsergebnissen. Aus den Diffusions- und Reaktionsdaten sowie den Porencharakteristika kann die Eindringtiefe der Reaktion errechnet werden.

Das Festigkeitsniveau von RBSN Materialien ähnlicher Dichte kann, verursacht durch die Menge und Anordnung der Poren und durch Oberflächendefekte, sehr unterschiedlich sein. Durch kurzzeitige Oxidation können Oberflächenfehler ausheilen und zu erheblicher Festigkeitssteigerung führen. Nach längeren Zeiten erleiden alle untersuchten Materialien einen Festigkeitsabfall.

Heute vorliegende gute RBSN-Qualitäten sind gekennzeichnet durch eine Dichte von etwa 2,7 g/cm³ $\hat{=}$ 15 % Gesamtporosität, eine offene Porosität von etwa 10 %, mittlere Porenkanalradien von 30 nm und größte Makroporen von etwa 20 μ m Durchmesser. In diesen Materialien bleibt die innere Oxidation nur auf schmale Randbereiche beschränkt und der Festigkeitsverlust durch Oxidation ist gering.

Abstract:

Porz, Franz

REACTION-BONDED SILICON NITRIDE: CHARACTERIZATION, OXIDATION AND MECHANICAL PROPERTIES

Reaction-bonded silicon nitride (RBSN) has been characterized. The oxidation behaviour in air up to 1500°C and 3000 h and the effects of static and cyclic oxidation on room-temperature strength have been studied.

RBSN oxidizes at the geometrical surface and around internal pores, which have to be narrowed or closed near the surface, to prevent the specimen from severe oxidation attack. In RBSN containing extremely small pore-channels this is possible, due to the oxygen gradient along the pore-channels resulting from the very high reaction-rate compared with the diffusion-rate of oxygen through the channels. The oxidation results correlate with the mean pore-channel-radii measured by Hg-porosimetry. It is possible to calculate the depth of the reaction-zone using diffusion- and reaction-data and the pore characteristics.

The strength of different RBSN-materials of nearly equal density may vary considerably, caused by the amount of large pores and surface defects. Surface defects can heal after short oxidation treatment thus increasing the strength. After prolonged oxidation treatment the RT-strength of all materials investigated is reduced.

Good RBSN-Qualities are characterized by densities of about $2.7 \text{ g/cm}^3 \hat{=}$ 15 % total porosity, 10 % open porosity, mean pore-channel-radii of 30 nm and largest macropores with diameters lower than 20 μm . These materials exhibit only limited internal oxidation and moderate strength decrease after oxidation.

Inhalt

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung und Problemstellung | 1 |
| 2. Der Werkstoff RBSN | 7 |
| 2.1. Kristallstruktur | 7 |
| 2.2. Herstellung von RBSN | 9 |
| 2.3. Gefügeausbildung | 16 |
| 3. Gefügecharakterisierung von RBSN | 20 |
| 3.1. Experimentelle Grundlagen | 20 |
| 3.1.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie an keramographischen Anschliffen und Bruchflächen | 20 |
| 3.1.2. Quecksilber-Hochdruckporosimetrie | 21 |
| 3.1.3. Bestimmung der spezifischen Oberfläche | 27 |
| 3.1.4. Chemische Analyse und röntgenographische Phasenanalyse | 27 |
| 3.2. Charakterisierung der verwendeten RBSN-Materialien | 29 |
| 3.2.1. Herstellungsart, Dichte und Zusammensetzung | 29 |
| 3.2.2. Gefügecharakterisierung und Mikroporen- charakteristik | 31 |
| 4. Literaturübersicht zum Verhalten von Si_3N_4 in oxidierender Atmosphäre | 39 |
| 4.1. Thermodynamik des Systems Si-N-O | 40 |
| 4.2. Kinetik der Si_3N_4 -Oxidation | 46 |
| 4.3. Quantitative Angaben zum Oxidationsverhalten von Si_3N_4 | 53 |
| 4.3.1. Si_3N_4 -Pulver und CVD-Materialien | 53 |
| 4.3.2. Struktur von SiO_2 und Vergleich des Oxida- tionsverhaltens von Si_3N_4 mit dem Sauerstoff- transport durch SiO_2 | 60 |
| 4.3.3. Reaktionsgesinterte Materialien | 69 |
| 4.3.4. Oxidation in feuchter Atmosphäre | 72 |
| 4.3.5. Einfluß der Phasenzusammensetzung und von Verunreinigungen auf das Oxidationsverhalten | 75 |

| | |
|---|-----|
| 5. Eigene Untersuchungen zur Oxidation von RBSN | 78 |
| 5.1. Experimentelles | 78 |
| 5.2. Vergleichende Oxidationstests mit unterschiedlichen Materialqualitäten | 80 |
| 5.3. Untersuchungen zur Oxidationskinetik | 82 |
| 5.4. Langzeitoxidation verschiedener RBSN-Materialien | 92 |
| 5.5. Oxidation in feuchter Atmosphäre | 94 |
| 5.6. Nachuntersuchungen an oxidierten Proben | 96 |
| 6. Festigkeitseigenschaften von RBSN | 106 |
| 6.1. Mechanische Eigenschaften keramischer Werkstoffe | 106 |
| 6.2. Die Festigkeit des RBSN bestimmende Parameter | 111 |
| 6.3. Veränderung der Raumtemperaturfestigkeit durch Oxidation | 114 |
| 7. Festigkeit von RBSN nach Oxidationsbehandlung | 118 |
| 7.1. Experimentelles | 118 |
| 7.2. Ergebnisse der Festigkeitstests | 119 |
| 7.3. Nachuntersuchungen an Biegeproben | 126 |
| 8. Diskussion | 133 |
| 8.1. Gefüge von RBSN | 133 |
| 8.2. Oxidationsverhalten und Mechanismus des Porenverschließens | 134 |
| 8.3. Festigkeitsänderung durch Oxidation | 142 |
| 9. Zusammenfassung | 147 |
| 10. Literatur | 149 |

1. Einleitung und Problemstellung

Keramische Materialien, irdene Stoffe, hergestellt durch eine gezielte Wärmebehandlung, gehören zu den ältesten Werkstoffen der Menschheit mit deren Entwicklungsgeschichte sie eng verbunden sind /1/. Mit jeweils neuen Antworten, durch neue Herstellungstechniken oder neue Materialien, auf die gestellten Anforderungen, haben sich Keramiken in vielen Bereichen durchgesetzt. In den letzten beiden Jahrzehnten sind neuartige keramische Werkstoffe als Strukturmaterialien für Anwendungen u.a. in fortgeschrittenen Energieumwandlungs- und Antriebssystemen in den Vordergrund des Interesses gerückt /2,3/, wegen der sehr guten Hochtemperatureigenschaften und nicht zuletzt wegen der Verknappung der metallischen Rohstoffe. So werden in den heutigen metallischen Hochtemperaturwerkstoffen erhebliche Mengen von Chrom, Kobalt, Niob und Nickel verwendet, die relativ teuer sind und deren Verfügbarkeit nicht immer gewährleistet ist, da die Hauptvorkommen in politisch instabilen Ländern liegen /4/. Die Verbrauchszuwachsraten für die Metalle Nickel, Chrom und Kobalt bis zum Jahr 2000 werden mit 2,8 bis 3,3 % pro Jahr angegeben /5/. Entsprechend dieser prognostizierten Zuwachsrate werden die Weltreserven an Nickel in ca. 40 Jahren aufgebraucht sein /6/. Als Beispiel für den hohen Metallbedarf sei genannt, daß für ein Flugtriebwerk eines modernen Kampfflugzeuges etwa 2 Tonnen Nickel und 400 kg Kobalt gebraucht werden /7/. Bei keramischen Materialien, deren Hauptbestandteil Silizium ist, sollte die Verfügbarkeit des Rohstoffs keine Probleme ergeben, da Silizium in Form von Quarz und Silikaten den Hauptbestandteil der Erdkruste bildet. Neben der Verfügbarkeit des Rohstoffes ist auch der Energiebedarf zur Herstellung des Werkstoffs ein wichtiger Faktor. So beträgt der Energiebedarf für die Gewinnung einer Aluminium-Legierung 40 kWh/kg, einer Superlegierung 36 kWh/kg und für Si_3N_4 nur 19 kWh/kg /8/. Die Gruppe der nichtoxidischen Sonderkeramiken auf Siliziumbasis ist für viele Anwendungsfälle besonders vielversprechend: Dieselmotoren, Automobilgasturbinen, stationäre Gasturbinen zur Stromerzeugung, Schiffsturbinen, Flugtriebwerke, Radardome, Sonnenenergiesysteme sowie Fusionsreaktoren sollen damit ausgerüstet werden /9-18/.

Siliziumnitrid wird bereits verwendet u.a. für Dichtringe, Kugellager, Mahlaggregate, Thermoelementschutzrohre, Schneidkeramik, Verdampferdüsen für Ölbrenner und als Trägermaterial bei der Wärmebehandlung von Metallen /19-25/. In der Elektronikindustrie findet Siliziumnitrid in Form von dünnen aus der Gasphase abgeschiedenen Schichten als Diffusionssperre und zur Oberflächenpassivierung Anwendung /26/. Außerdem kann Si_3N_4 als Coating für hochschmelzende Metalle verwendet werden /27/.

Das Potential von Siliziumnitrid für ingenieurtechnische Anwendungen wurde Ende der 50er Jahre in Großbritannien erkannt und ab 1959 in Symposien über "Special Ceramics" und in mehreren Publikationen dargestellt /28-32/.

Seit etwa einem Jahrzehnt werden weltweit große Anstrengungen unternommen, keramische Materialien in der Gasturbine einzusetzen. Besonders in den USA und in Deutschland laufen staatliche Förderprogramme zur Werkstoff- und Bauteilentwicklung /33-37/. Die Heißgaskomponenten wie Brennkammer, Turbinenscheibe, Leit- und Laufschaufeln sowie Wärmetauscher sollen aus keramischen Materialien gefertigt werden. Dies ermöglicht etwa 300°C höhere Einsatztemperaturen als mit herkömmlichen Superlegierungen wie in der Abbildung 1.1 zu erkennen ist,

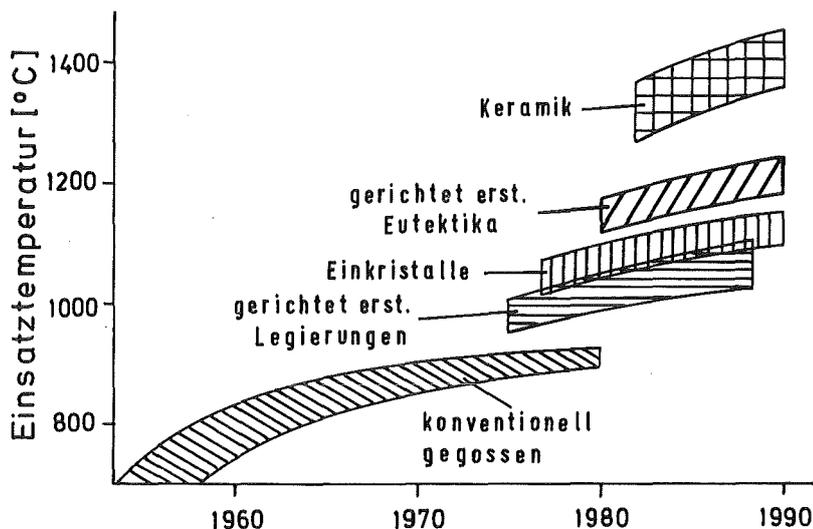


Abbildung 1.1: Entwicklung der Einsatztemperaturen verschiedener Hochtemperaturwerkstoffe (nach /38/)

Der dadurch zu erzielende hohe Wirkungsgrad in Verbindung mit einem geringen Leistungsgewicht führt zu einem reduzierten Brennstoffverbrauch. Es wurde in den USA der Begriff "energy efficiency engineering" geprägt, um zu umschreiben, was in Wärmekraftmaschinen, ihren Komponenten und Materialien an Energieersparnispotential vorhanden ist /38/. Neben der Energieeinsparung zeichnen sich Gasturbinen gegenüber Diesel- und Ottomotoren durch eine weit geringere Schadstoffemission aus; auch das Problem der NO_x -Bildung konnte durch geeignete Brennkammerkonstruktion überwunden werden /8,39/, wodurch teure und wertvolle metallische Rohstoffe für Abgaskatalysatoren /40/ eingespart werden können. Ferner ist durch die hohe Abriebfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit der Keramik auch Brennstoff minderer Qualität und für industrielle Anlagen auch Kohlenstaub einsetzbar.

Die Gasturbine repräsentiert eine Maschine, die an die Materialien höchste Ansprüche stellt. Neben sehr guten mechanischen Eigenschaften bis zu hohen Temperaturen muß der Korrosionswiderstand gegen sehr reaktive Umgebungsbedingungen gewährleistet sein. Auf dem Weg zur einsatzbereiten Gasturbine sind eine Vielzahl von Entwicklungsschritten notwendig. Zunächst müssen vom Konstrukteur die Materialanforderungen erarbeitet werden. Dies erfordert ein keramikgerechtes Konstruieren unter Berücksichtigung der Sprödigkeit dieser Materialien. Durch ihre Sprödigkeit sind diese Werkstoffe sehr empfindlich gegenüber mechanischen und thermischen Spannungszuständen, die sich wegen der mangelnden plastischen Verformbarkeit der Keramiken katastrophal auswirken und zum Versagen des Bauteils führen können. In Kenntnis der geforderten Eigenschaften können diese Anforderungen erfüllende Materialien entwickelt werden.

Höchstbeanspruchtes Teil in einer Turbine ist das Turbinenlaufrad, welches am Schaufelkranz durch hohe Temperaturen in oxidierender Atmosphäre (Gaseintrittstemperatur z.B. 1270°C /41/) und durch Thermoschock infolge rascher Gastemperaturwechsel beansprucht wird; am Schaufelfuß und in der Scheibe treten hohe Zugbeanspruchungen durch mechanische und thermi-

sche Belastung auf. Für ein integrales Axialturbinenrad aus RBSN⁺ mit einem Durchmesser von 125 mm ergeben sich bei einer Drehzahl von 65000 Umdrehungen pro Minute maximale Spannungen von 160 MN/m^2 , die im Kaltstartfall am Schaufelfuß und in der Nabenmitte und im stationären Betrieb im Radius Nabe/Wellenzapfen auftreten /41/.

Keramische Materialien unterliegen im allgemeinen einer statistischen Streuung der Festigkeit. Diese entspricht unter gewissen Voraussetzungen einer Extremwertverteilung, der Weibull-Verteilung. Um geringe Ausfallwahrscheinlichkeiten zu gewährleisten, muß die mittlere Festigkeit des Werkstoffes erheblich höher sein, als die Maximalspannungen im Betrieb. Bei einem Weibull-Exponenten von $m = 15$, der bei heute verfügbaren Materialien erreicht wird, muß für den oben beschriebenen Anwendungsfall eine Vier-Punkt-Biegefestigkeit $> 350 \text{ MN/m}^2$ gefordert werden, um eine Ausfallwahrscheinlichkeit $< 10^{-2}$ zu erhalten /41/.

Zusätzlich ergeben sich wegen der geforderten Betriebsdauer von etwa 3000 h noch weitere Anforderungen an den Werkstoff. Neben dem oxidativen Angriff ist eine Abnahme der Festigkeit durch das Wachsen von Rissen unterkritischer Länge zu berücksichtigen. So kann die Festigkeit über die geforderte Betriebsdauer erheblich absinken. Werte für den unterkritischen Rißausbreitungsfaktor n von 43 sind für ein RBSN mit hohem Ca-Gehalt gemessen worden /43/; im allgemeinen liegen die Werte bei guten Qualitäten jedoch deutlich höher.

Für die meisten Anwendungen von Hochtemperaturwerkstoffen müssen sich gute Festigkeitseigenschaften und gute Oxidationsbeständigkeit ergänzen. Die bisher verwendeten Hochtemperaturlegierungen sind ebenso wie die angestrebten keramischen Werkstoffe in oxidierender Atmosphäre thermo-

⁺ Einer Empfehlung in /37/ folgend werden folgende Abkürzungen je nach Herstellungsart verwendet: SSN = drucklos gesintert, HPSN = heißgepreßt, RBSN = reaktionsgesintert, CVD-SN und auch CNTD-SN /42/ = aus der Gasphase abgeschieden.

dynamisch nicht stabil. Zu den größten Problemen der metallischen Turbinenschaufelwerkstoffe gehört daher die Erzielung eines ausreichenden Oxidationsschutzes durch geeignete Legierungselemente oder Coatings /44,45/. Durch die Ausbildung einer schützenden Siliziumdioxid-Deckschicht ist die Oxidationsbeständigkeit der Silizium-Basis-Keramiken erheblich günstiger. Das Oxidationsverhalten von Siliziumnitrid hängt sehr stark von der Art der Materialien ab. Die beste Oxidationsbeständigkeit besitzen die sehr reinen CVD-Materialien. Beim HPSN und SSN spielen die Sinterzusätze eine entscheidende Rolle, während beim porösen RBSN das Gefüge den größten Einfluß ausübt.

Eine weitere wichtige Forderung an den Werkstoff ist eine gute Kriechbeständigkeit. Für RBSN ist dieses Ziel bei sehr guten Qualitäten mit Kriechgeschwindigkeiten $< 10^{-6}$ /h erreicht worden /46,47/. Voraussetzung hierfür ist eine gute Oxidationsbeständigkeit /48-50/.

Die in der vorliegenden Arbeit zu beschreibenden Untersuchungen beziehen sich nur auf den Werkstoff RBSN, der unter den keramischen Werkstoffen eine Sonderstellung einnimmt. Die Herstellung ist kostengünstiger als die der heißgepreßten oder gesinterten Materialvarianten, da für die Formgebung in der keramischen Industrie eingeführte und großtechnisch realisierte Verfahren verwendet werden können und für die Nitridierung nur relativ niedrige Temperaturen nötig sind. Es treten wegen der Maßhaltigkeit der Formkörper beim Nitridieren keine Probleme der Schwindung auf wie bei gesinterten Materialien. Die Festigkeit ist im Vergleich zu den dichten Qualitäten mäßig, jedoch bleibt diese auch bis zu hohen Temperaturen erhalten, da das RBSN keine Zusätze enthält, die bei Temperaturen oberhalb etwa 1200°C erweichen und dadurch die Festigkeit und das Kriechverhalten stark verschlechtern.

Die Eigenschaften des reaktionsgesinterten Siliziumnitrids werden weitgehend von der Größe und der Verteilung der in diesem Werkstoff immer vorhandenen Poren beeinflusst. Die Festigkeit wird durch große Poren oder Porenansammlungen, die als kritische Fehler wirken, bestimmt. Für das Oxidationsverhalten ist die Anzahl und die Größe der die innere Oberfläche des RBSN für Sauerstoff zugänglich machenden Porenkanäle entscheidend.

In der Literatur bisher bekannt gewordene Untersuchungen zum Oxidationsverhalten und zum Einfluß der Oxidation auf die Raumtemperaturfestigkeit führten oft zu erheblich voneinander abweichenden Ergebnissen. Dies ist neben unterschiedlichen Versuchsbedingungen vor allem auf die unterschiedlichen verwendeten RBSN-Materialien zurückzuführen. Eine eingehende Charakterisierung lag meist nicht vor, auch wurde ein quantitativer Zusammenhang zwischen Gefügeparametern und Eigenschaften nicht gegeben. Ferner ist der Mechanismus des Verschließens der Porenkanäle in der Literatur bisher weder ausreichend qualitativ noch quantitativ beschrieben worden.

In dieser Arbeit wird an RBSN-Materialien unterschiedlicher Hersteller und Herstellungsart das Oxidationsverhalten und der Einfluß der Oxidation auf die Raumtemperaturfestigkeit untersucht, unter besonderer Berücksichtigung der Korrelation Gefüge-Eigenschaften.

Zum Verständnis des für RBSN typischen Gefüges werden im folgenden Kapitel die Herstellung und Gefügeausbildung, wie sie gegenwärtig technisch durchgeführt und vom Mechanismus her verstanden wird, beschrieben. Daran schließt sich die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten RBSN-Materialien an. Als eines der wichtigsten Verfahren hierzu wird die Hg-Porosimetrie angewandt, weshalb die Meßmethode und die Grenzen des Verfahrens besonders erläutert werden.

Das System Si-O-N wird vorgestellt und die in der Literatur bisher bekannt gewordenen Ergebnisse zur Siliziumnitrid-Oxidation zusammengestellt und mit dem Sauerstofftransport durch Siliziumdioxid verglichen. Dazu werden einige Ergebnisse der Silizium- und Siliziumkarbidoxidation vergleichend herangezogen. Dann werden die eigenen Oxidationsversuche an RBSN dargestellt und der für RBSN typische Verlauf der Oxidationsisothermen quantitativ erfaßt.

Bevor die eigenen Ergebnisse der Beeinflussung der Raumtemperaturfestigkeit durch zyklische und isotherme Oxidation beschrieben werden, werden die die Festigkeit des RBSN bestimmenden Parameter erörtert und die Literaturdaten zur Festigkeit nach Oxidationsbehandlung zusammengestellt.

In der abschließenden Diskussion der Ergebnisse wird das Oxidationsverhalten von RBSN auf der Grundlage der Porencharakteristika und mittels Diffusions- und Reaktionsdaten modellmäßig erfaßt und mit den gewonnenen Meßergebnissen verglichen. Ferner werden die das Festigkeitsverhalten nach Oxidation bestimmenden Parameter erörtert.

Das Potential der reaktionsgesinterten Siliziumnitridwerkstoffe für geplante Hochtemperaturanwendungen wird aufbauend auf den Oxidationsergebnissen und den Festigkeitswerten eingeschätzt.

2. Der Werkstoff RBSN

2.1. Kristallstruktur

Kristallines Siliziumnitrid kommt in zwei hexagonalen Modifikationen vor, die mit α und β bezeichnet werden /51-53/. Grundeinheit ist ein leicht verzerrter SiN_4 -Tetraeder, der mit den Nachbartetraedern so verbunden ist, daß ein Stickstoffatom gleichzeitig drei Tetraedern angehört; jedes Siliziumatom besitzt vier Stickstoffatome und jedes Stickstoffatom drei Siliziumatome als nächste Nachbarn /54/. Das Verhältnis der Gitterparameter c/a der α -Phase ist etwa doppelt so groß wie das der β -Phase, die Elementarzelle der β -Phase hat die Zusammensetzung Si_6N_8 , die der α -Phase enthält doppelt soviel Atome, sie hat die Zusammensetzung $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ /54,55/. Die Struktur von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist der von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich nur durch eine andere Anordnung der Tetraeder, das heißt durch eine unterschiedliche Stapelfolge der Basisebenen in Richtung der c -Achse. Die α -Phase besteht abwechselnd aus einer β -Anordnung und ihrem Spiegelbild, so daß aus der Stapelfolge ABAB des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ die Stapelfolge ABCD ABCD wird /54,56,57/. Die theoretische Dichte des $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist geringfügig kleiner als die des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; Werte von etwa 3,18 (α) und 3,19 g/cm^3 (β) werden angegeben /58/.

Zunächst wurde angenommen, daß die α -Phase eine Niedertemperatur- und die β -Phase eine Hochtemperaturmodifikation sei. Jedoch hat sich gezeigt, daß beide Phasen unter einer Vielzahl von Bedingungen nebeneinander gebildet werden. Über den Aufbau der β -Phase bestehen keine Zweifel. Die α -Phase jedoch wird von manchen Autoren auch als sauerstoffstabilisierte Phase angesehen /59-61/, was durch thermodynamische Untersuchungen unterstützt wird /62/. Neuere Ergebnisse von Strukturuntersuchungen /63,64/ und Sauerstoffmessungen /65,66/ zeigen, daß α - Si_3N_4 nicht notwendigerweise Sauerstoff enthalten muß. Durch die Bindungsverhältnisse mit unterschiedlichen Anteilen von π - und σ -Bindungen in der α -Phase, die sich von der β -Phase unterscheiden, ist es im α - Si_3N_4 leichter möglich Stickstoffplätze mit Sauerstoff zu besetzen /67/. Die breite Variation der gemessenen Gitterparameter des α - Si_3N_4 kann nur durch die Variation der Zusammensetzung verursacht sein /68/. Es wurde ein direkter Zusammenhang zwischen den Gitterparametern und dem Sauerstoffgehalt gemessen /69,70/.

Inzwischen werden α - und β - Si_3N_4 als polymorphe Siliziumnitridphasen angesehen, wobei α - Si_3N_4 die Phase mit dem etwas größeren Energieinhalt ist /57, 71-73/. Es wird vermutet, daß das geringfügig größere Molvolumen der α -Phase kinetisch die Entstehung dieser Phase etwas begünstigt /57/. Die rekonstruktive Umwandlung von α - Si_3N_4 in die thermodynamisch günstigere β - Si_3N_4 -Phase geschieht bei Temperaturen oberhalb 1400°C bevorzugt über eine flüssige Phase insbesondere unter Beteiligung von MgO oder auch Si /74-76/. Rekonstruktive Umwandlungen, bei welchen Bindungen aufgebrochen werden, benötigen häufig einen Mineralisator um die neue Struktur zu bilden /77/. Ein bekanntes Beispiel ist die Quarz-Tridymit Umwandlung, die nur in Anwesenheit von Verunreinigungen oder Zusätzen abläuft /78/. Beim α - Si_3N_4 müssen pro Einheitszelle sechs Si-N-Bindungen aufgebrochen werden; infolgedessen ist eine hohe Aktivierungsenergie notwendig, während die Energieänderung beim Übergang in die β -Phase gering ist, wodurch die Umwandlung nur langsam vor sich geht /74/. Es wurde jedoch auch beobachtet, daß beim Schockverdichten ($2,3\text{s}$; 40 GN/m^2) von Si_3N_4 -Pulver die α - β -Umwandlung sehr schnell erfolgen kann /79/.

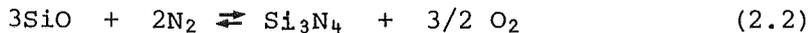
Bei der Abscheidung von Si_3N_4 aus der Gasphase entsteht auch bei hohen Temperaturen (1500°C) nur $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ /70/; eine Umwandlung dieses sehr reinen Materials in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ gelingt selbst bei $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ nicht /68,80/. Die Umwandlung von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ wurde bisher nur von Clancy /81/ beschrieben, der aus dem Vorhandensein von $\alpha\text{-}$ neben $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in Siliziumnitridfasern, die die für die $\beta\text{-Phase}$ typische Morphologie hatten, schloß, daß sich $\beta\text{-}$ in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umgewandelt hatte.

2.2. Herstellung von RBSN

RBSN-Werkstoffe werden durch Nitridieren von Silizium-Pulverpreßlingen in Stickstoff bei Temperaturen unterhalb des Siliziumschmelzpunkts (1410°C) hergestellt. Das Silizium kann als Festkörper, als Flüssigkeit und in der Gasphase mit Stickstoff gemäß



reagieren. Zusätzlich kann in der Gasphase die Reaktion



ablaufen /82/.

Die Nitridierung verläuft stark exotherm, so daß die Temperaturkontrolle schwierig ist. In 5 cm dicken Proben kann die Temperatur um 50 K /83/ und bei großen Ofenladungen um mehrere hundert Kelvin über die Nominaltemperatur erhöht sein /84/.

Die Formkörper bleiben beim Reaktionssinterprozeß maßstabil (0,05 % Dimensionsänderung /85/), obwohl gemäß Gl.(2.1) die Festkörpermasse um 66,5 % und das Festkörpervolumen um 21,7 % ansteigt (mit $\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$).

Viele grundlegende Arbeiten zum Nitridiermechanismus wurden durchgeführt. Bei diesen Arbeiten wird gewöhnlich unter streng kontrollierten Bedingungen (Verunreinigungen des Pulvers, Temperatur, Nitridieratmosphäre etc.) gearbeitet, die in der Praxis der kommerziellen Produktion von RBSN nicht immer eingehalten werden können. Diese Arbeiten sind jedoch wertvoll, um einige wichtige Aspekte der RBSN-Herstellung zu erklären und Wege zur Entwicklung optimaler RBSN-Qualitäten zu weisen.

Die Nitridierung von Silizium stellt ein sehr komplexes System von Reaktionen und diese beeinflussenden Faktoren dar, so daß die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und dem Gefüge und den Eigenschaften noch nicht vollständig verstanden sind. Wegen der Schwierigkeiten bei der Herstellung reproduzierbaren Materials wurde die kommerzielle Produktion von RBSN auch als "schwarze Kunst" bezeichnet /86/.

Erster wichtiger Parameter ist die Si-Partikelgröße, die sich auf die Porengröße, die Si_3N_4 -Korngröße, die Festigkeit und auf deren Streuung auswirkt. Günstig ist ein feines Siliziumpulver mit einer Partikelgröße $< 40 \mu\text{m}$ und einem Mittelwert der Verteilung von etwa $10 \mu\text{m}$ /87,88/. Die spezifische Oberfläche beträgt etwa $1,3-2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ /87,90/. Sehr feine Pulver lassen sich nur schwer verpressen, was zu niedrigen Grünlingsdichten führt, die wiederum zu niedriger Festigkeit des RBSN führen /87,91/.

Typische Verunreinigungen kommerzieller Si-Pulver sind Eisen (0,5-1 %), Aluminium (0,01 - 0,8 %) und Kalzium (0,01 - 0,3 %); außerdem sind noch 0,3 - 2,5 % Sauerstoff vorhanden /90,92/, meist in Form einer etwa 3 nm dicken SiO_2 -Schicht auf den Pulverteilchen /93/. Kalzium ist unerwünscht, da insbesondere die Hochtemperatureigenschaften dadurch stark verschlechtert werden /43,94/. Aluminium hat wenig Einfluß auf die Eigenschaften, da es in das $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gitter eingebaut wird /95/. Eisen ist, besonders in feinverteilter Form, erwünscht zur Beschleunigung des Nitridiervorgangs.

Die Formgebung zu Siliziumformkörpern erfolgt durch in der keramischen Industrie übliche Verfahren, wie koaxiales Pressen, isostatisches Pressen, Warmpressen, Schlickergießen, Spritzgießen oder durch ein Plasma-Spritzverfahren.

Beim Schlickergießen ist ein Dispersionsmittel erforderlich, um eine Suspension von Siliziumpulver z.B. in Wasser zu erhalten; es können komplizierte Formkörper hoher Dichte hergestellt werden /96/.

Für die kostengünstige Massenfertigung z.B. von Turbinenschaufeln bietet sich die Spritzgußtechnik an. Es ist hier, wie auch beim Warmpressen, die Zugabe von organischen Plastifizierungsmitteln nötig, welche in einem Ausheizprozeß wieder aus den Si-Formkörpern entfernt werden müssen. Die Plastifizierungsmasse wie auch die Temperaturführung während des Ausheizens muß so gewählt werden, daß durch die Volumenänderung beim Schmelzen und Verdampfen der organischen Bestandteile keine Zerstörung des Grünlings auftritt /89,97/. Das Ausheizen kann sich über mehrere Wochen erstrecken /98/.

Siliziumpulver läßt sich zu hohen Grünlingsdichten verpressen, jedoch muß, um eine vollständige Durchnitridierung erreichen zu können, die Stickstoffpermeabilität durch den Si-Formkörper gewährleistet sein, wodurch die Grünlingsdichte begrenzt ist. Ferner steigen bei hohen Grünlingsdichten die Zeiten zum Austreiben des organischen Binders sehr stark an. Um vollständig dichtes Si_3N_4 zu erhalten, müßte die Grünlingsdichte $1,91 \text{ g/cm}^3$ sein, was z.B. durch Schlickergießen erreichbar ist, diese Grünlinge sind jedoch nicht mehr vollständig durchnitridierbar. RBSN mit einer Enddichte von $2,8 \text{ g/cm}^3 \approx 1,65 \text{ g/cm}^3$ Grünlingsdichte ist mit heute vorhandenen Verfahren herstellbar /99/.

Die Nitridierung erfolgt in Stickstoff bei Atmosphärendruck, wobei oftmals Wasserstoff zugemischt wird. Die Nitridierreaktion wird mit steigender Temperatur stark beschleunigt. Wegen der exothermen Reaktion und der damit verbundenen Gefahr des Überschreitens des Siliziumschmelzpunktes hat sich das Steuern der Reaktion mittels eines Temperatur-Zeit-Pro-

gramms nicht bewährt. Eingeführt ist der sogenannte "Stickstoff-Verbrauchs-Zyklus" /91,100,101/ bei welchem die Temperatur entsprechend dem jeweiligen Stickstoffverbrauch geregelt wird. Auf diese Weise erfolgt die Nitridierung in einem quasi ruhenden System, was gegenüber der Nitridierung in strömendem Stickstoff vorteilhafter ist /90,102/. Darüberhinaus sind die Nitridierbedingungen auch für große Materialchargen gut einstellbar. Im Gegensatz zu früher üblichen Programmen mit Maximaltemperaturen von 1450°C /28,103/ wird heute auch in späten Nitridierstadien, um Si-Aufschmelzungen zu vermeiden, die Temperatur immer unter der Si-Schmelztemperatur gehalten /91,104/.

Der Reaktionssinterprozeß ist äußerst komplex: Gas/Gas-, Gas/Flüssigkeit/Festkörper-, Gas/Festkörper und Festkörperreaktionen können auftreten. Die Kinetik der Nitridierreaktion wird durch zahlreiche Faktoren, wie etwa Verunreinigungen, Partikelgröße, Gasatmosphäre etc. beeinflusst. Daher werden auch sehr unterschiedliche Zeitgesetze für die Nitridierreaktion gefunden. Im folgenden soll darauf nicht eingegangen werden. Vielmehr werden wegen der Bedeutung für die Gefügeausbildung die Nitridiermechanismen beschrieben. Grundlegende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden besonders in Großbritannien durchgeführt und daraus ein Reaktionsmodell abgeleitet /82,92,105,106/.

In der Abbildung 2.1 sind schematisch die wichtigsten Nitridiermechanismen dargestellt, wobei unterschieden ist zwischen einem System aus Reinstsilizium (abgesehen von der immer vorhandenen SiO_2 -Schicht auf den Si-Partikeln) und reinster Atmosphäre und einem in der Praxis üblichen System mit Eisenanteilen und einer Nitridieratmosphäre aus N_2/H_2 mit niedrigem O_2 - und H_2O -Partialdruck. Der wichtigste Prozeß ist der Übergang von Si in die Gasphase in Form von Si-Dampf oder SiO und die Gasphasenreaktion mit N_2 , die vorzugsweise zur Bildung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ führt. Die Lösung von Stickstoff in Silizidschmelzen tritt auf; dies führt zur Bildung von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Geringe Anteile von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ werden auch durch direkte Reaktion von Stickstoff mit festem Silizium über einen Si_3N_4 -Keimbildungsprozeß gebildet.

Der erste Schritt muß jedoch die Entfernung der bereits vorhandenen oder bei hohem Sauerstoffpartialdruck sich bildenden SiO_2 -Schicht auf den Partikeln sein, da diese die Nitridierung stark behindert /107,108/. SiO_2 reagiert bei genügend kleinem Sauerstoffpartialdruck mit Si zu flüchtigem SiO . Dazu kann zunächst in Argon vorgesintert werden /109/, was jedoch wegen der Gefahr von Aufschmelzungen für die Erzielung hoher Festigkeiten von Nachteil ist /99,110/. Bei intakter Schicht ist das Entweichen des SiO nur schwer möglich. In Anwesenheit von Eisen und Chrom reißt die SiO_2 -Schicht sehr leicht auf, so daß die SiO -Bildung erheblich erleichtert wird /95,106,111,112/. Besonders bei Nitridierungsbeginn wirken die Zusätze über diesen Mechanismus beschleunigend /109/. Die weitere Wirkung metallischer Verunreinigungen beruht darauf, daß diese mit dem Silizium niedrigschmelzende Eutektika bilden, die bei den üblichen Nitridiertemperaturen flüssig sind.

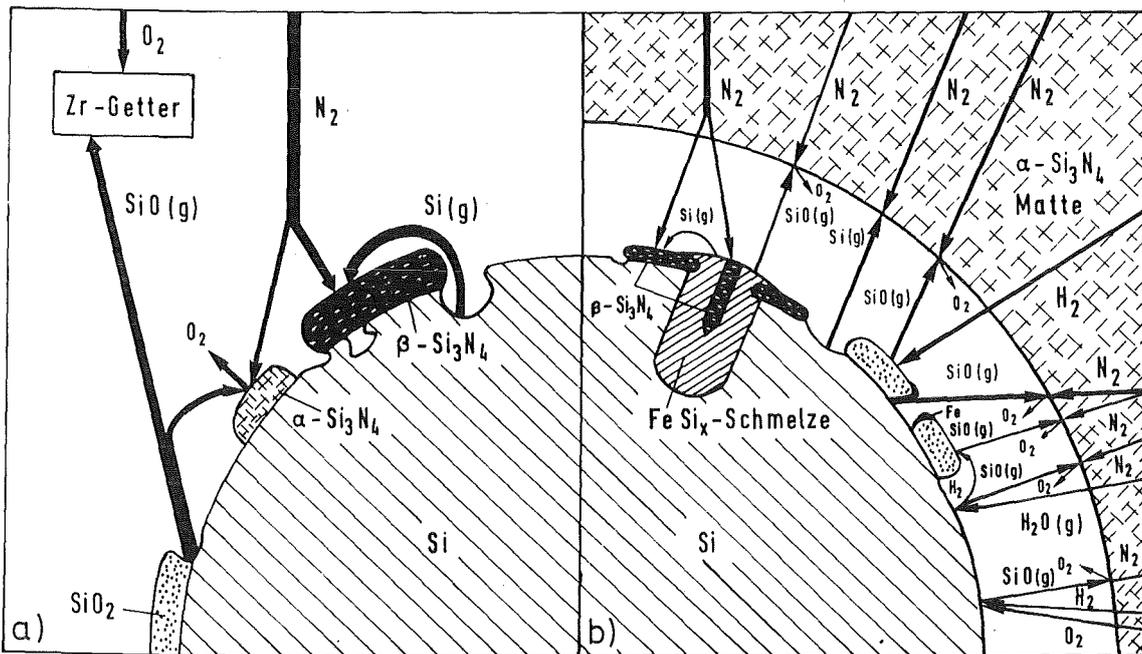


Abbildung 2.1: Schema der wichtigsten bei der Nitridierung von Silizium auftretenden Reaktionen

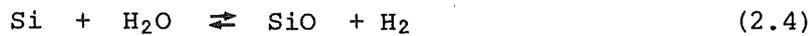
In diese Schmelzen hinein wachsen β - Si_3N_4 -Kristalle /84,106,113/. Der Stickstofftransport zur Reaktionszone kann durch die Schmelze, oder durch Diffusion durch die schon vorhandenen β - Si_3N_4 -Kristalle erfolgen. Stickstoffmoleküle werden zuvor an der Oberfläche adsorbiert, dissoziieren in Stickstoffatome, die dann durch die Si_3N_4 -Körner diffundieren können /114/. Auch die Fe_xSi -Schmelze reagiert mit Sauerstoff, so daß SiO frei wird, was dazu führt, daß wegen der Siliziumverarmung der Schmelze diese sich immer weiter durch das umgebende Silizium frißt und dadurch und wegen der SiO -Bildung die Nitridierung fördert /115/. Neben den metallischen Verunreinigungen wirkt auch Schwefel stark reaktionsfördernd; die Reaktion läuft wahrscheinlich über die Gasphase mit SiS und SiS_2 . Eine beschleunigende Wirkung wurde auch bei Zusatz von BaF_2 beobachtet, wobei die Bildung von SiF_4 oder das Aufbrechen der SiO_2 -Schicht auf den Pulverpartikeln Gründe für die Reaktionsbeschleunigung sein können /116/.

An reinen Siliziumoberflächen kann, ausgehend von Si_3N_4 -Keimen, das Wachsen dieser Keime über die Si-Oberfläche hinweg erfolgen, wobei Silizium durch Oberflächendiffusion und Verdampfung und Wiederkondensation zum Reaktionsort gelangt. Diese Oberflächenreaktion führt vorzugsweise zu β - Si_3N_4 /117/, jedoch wurden auch an Si-Oberflächen massive α - Si_3N_4 -Kristalle gebildet /118,119/; der Antransport des Si erfolgt dabei wahrscheinlich über die Gasphase /117/. Die Oberflächenreaktion kommt schon nach kurzer Zeit zum Stillstand, da für die Reaktionspartner undurchlässige Deckschichten entstehen /109,120/.

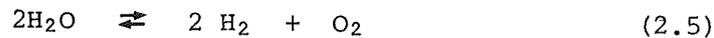
Die wichtige Gasphasenreaktion zu α - Si_3N_4 wird sehr stark von der Zusammensetzung der Nitridieratmosphäre beeinflusst. Wichtigste Einflußgröße ist der Sauerstoffpartialdruck, welcher durch die Anwesenheit von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf bestimmt wird. Reaktionspartner mit dem Stickstoff können gasförmiges Silizium und SiO sein. Bei 1350°C beträgt die Siliziumverdampfungsrate $10^{-6} \text{ kg/m}^2 \text{ sec}$, was für die Nitridierreaktion ausreichend ist, da die maximale Reaktionsrate bei etwa $10^{-7} \text{ kg/m}^2 \text{ sec}$ liegt /82/. SiO entsteht neben der schon erwähnten Reaktion von Si mit SiO_2 auch durch die Reaktion von Silizium mit Sauerstoff



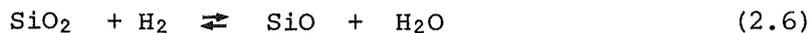
oder Wasserdampf



Um gemäß Gleichung (2.2) Siliziumnitrid zu bilden, muß der Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-21}$ bar sein; dieser niedrige Partialdruck ist über das Gleichgewicht (2.3) nur schwer einstellbar, wird jedoch bei Zugabe von Wasserstoff in das Nitridiergas über das Gleichgewicht



ermöglicht /82,121,122/. Ferner kann Wasserstoff gemäß



den Siliziummonoxidpartialdruck im System erhöhen /105/. Über diese Reaktion wird auch der Abbau der SiO_2 -Schicht auf den Pulverpartikeln beschleunigt, wodurch die Anfangsnitridierreaktion stark erleichtert wird /122,123/. Nur geringe Wasserstoffzugabe ergibt bereits erheblich erhöhte Reaktionsraten /105,124/. Bei der Nitridierung in strömendem Stickstoff kann der SiO -Partialdruck durch den Abtransport des SiO im Gasstrom reduziert werden, wodurch die Gefügeausbildung und Festigkeit des Materials beeinflusst wird /90/.

Über die Reaktionsmechanismen, die zur α - bzw. β -Phase führen, existieren kontroverse Auffassungen zwischen zwei Arbeitsgruppen. Die beiden Phasen entstehen durch unterschiedliche Mechanismen und geschwindigkeitsbestimmende Prozesse, wobei die Gesamtreaktionsrate aus mehreren Einzelreaktionen zusammengesetzt ist /104,120,125/. Die Nitridierung in N_2 ohne H_2 -Zusatz geschieht nach der Gruppe um Jones /102,105,125-127/ hauptsächlich über die SiO/N_2 -Reaktion in der Gasphase zu einem α - Si_3N_4 -Netzwerk; β - Si_3N_4 wird durch die Reaktion von N_2 mit sauberen Si -Oberflächen, flüssigem Si oder Si -Dampf gebildet. Die Gruppe um Moulson /82/ dagegen

nimmt an, daß die Reaktion von Si-Dampf mit N_2 entscheidend ist, und daß alle Gasphasenreaktionen zu α - Si_3N_4 oder amorphem Si_3N_4 führen. Er vergleicht die Reaktionsrate von Si_3N_4 und die Verdampfung von Si bei Reaktionstemperatur. Lin /128/ hat bei massenspektrometrischen Untersuchungen der beim Nitridieren vorhandenen Gase kein O_2 gefunden, welches bei der Reaktion (2.2) gebildet wird, und unterstützt damit diese These; jedoch wird dagegen angeführt, daß der Sauerstoff sofort wieder verbraucht wird und die Reaktion über das SiO doch abläuft /126/.

Die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfes durch verstärkte SiO-Entwicklung wird von beiden Gruppen anerkannt. Jedoch wird von Jones /124/ die Festigkeitssteigernde Wirkung der N_2 - H_2 -Nitridierung auf verstärkte Netzwerkausbildung und -verdichtung zurückgeführt, während /82,123/ die Umverteilung und Abdampfung von Verunreinigungen als Ursache anführen. Daraus wird gefolgert, daß die festigkeitsbestimmenden Defekte in RBSN nicht inhärent in der RBSN-Struktur vorhanden sind, sondern durch Fremdphasen, wie etwa Eisensilizide, gegeben sind /82/.

Daß β - Si_3N_4 auch über eine Gasphasenreaktion gebildet werden kann wurde beobachtet /76/, allerdings wurde unter extremen Bedingungen nitridiert ($1480^\circ C$, 99,999 % reines Si, $N_2/H_2/H_2S$ Atmosphäre). Die Entstehung von β - Si_3N_4 wird durch die Nitridierung bei hohen Temperaturen gefördert, wobei keine Eisensilizidschmelze auftreten muß, vielmehr wird α - Si_3N_4 in flüssigem Silizium gelöst und als β - Si_3N_4 wieder ausgeschieden /76/. Zur Erreichung hoher Anteile einer bestimmten Modifikation ist es möglich, das Si-Pulver mit kleinen Zusätzen von α - bzw. β - Si_3N_4 zu versehen /76, 129/; auf diese Weise werden Keime für das weitere Wachstum eingebracht.

2.3. Gefügeausbildung

Ein bestehendes Gerüst aus Si-Partikeln muß in ein neues festes Gefüge aus sich verbindenden Si_3N_4 -Kristalliten überführt werden. Die oben erwähnten Reaktionsmechanismen, insbesondere die Gasphasenreaktion im Porenraum des Pulverpreßlings, ermöglichen, daß dies ohne Dimensionsänderung abläuft. Dieses System repräsentiert einen Fall des Reaktionsinterns durch Verdampfung und Wiederkondensation ohne Schrumpfung.

Die Nitridierung führt zu Materialien mit einer Porosität von 12 bis 25 %, wobei die Art der Poren die Festigkeit und Oxidationseigenschaften stark beeinflussen. Da die Porenradien sich über mehrere Größenordnungen erstrecken, erscheint eine Unterteilung notwendig. Im folgenden werden unter Makroporen jene Poren verstanden, die am Lichtmikroskop gut sichtbar sind ($r > 1,5 \mu\text{m}$). Kleinere Poren werden als Mikroporen bezeichnet. Auch eine weitergehende Einteilung in Pico- und Nanoporen wurde vorgeschlagen /130/, wird hier aber nicht eingeführt. Bei Kenntnis der Mechanismen, die zu bestimmten Porenarten führen, ist eine gezielte Einstellung bestimmter Porenspektren möglich.

Im Anfangsstadium der Nitridierung verschwinden die Necks zwischen den Si-Partikeln des Si-Grünlings, welche durch das Vorsintern in Argon entstanden waren; gleichzeitig werden die Poren über die Gasphasenreaktion mit einem Skelett von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Nadeln durchsetzt. Mit fortschreitender Nitridierung werden die Si-Partikel nach und nach abgebaut und das Si_3N_4 -Netzwerk zu einem stabilen Gerüst verdichtet. Diese Art der Ausbildung eines kompakten Si_3N_4 -Körpers wurde schon 1960 beschrieben /28/ und in jüngerer Zeit eingehend diskutiert /86,102,105/. Das äußerst feine Netzwerk von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körnern wird mit α -Matte oder α -Filz bezeichnet /28,67,131/.

Daß zunächst die Ausbildung eines zusammenhängenden Gerüsts aus Silizium (Neckbildung) und schließlich die Si_3N_4 -Entstehung ausgehend von den Neckregionen die tragende Struktur des RBSN-Körpers darstelle wurde berichtet /132/; die Morphologie des gebildeten Si_3N_4 ähnelte der des bei der Nitridierung von Silizium-Einkristallen gefundenen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ /118/. Es wurde bei diesen Versuchen jedoch sehr reines Siliziumpulver verwendet und bei einem Stickstoffdruck von nur 0,07 bar nitridiert. Die Tatsache, daß bei kommerziellem Si-Pulver und in N_2/H_2 -Nitridieratmosphäre die Festigkeit im Frühstadium der Nitridierung geringer ist als die des Si-Grünlings, sowie, daß trotz mechanischer Schädigung des Grünlings hohe Festigkeiten des RBSN-Materials gemessen werden /102/, stützen die Gültigkeit des Modells der Si_3N_4 -Netzwerkbildung beim kommerziellen Nitridieren. Schon nach kurzer Nitridierzeit sind bei der Nitridierung von eisenhaltigem Si

im Schliffbild keine zusammenhängenden Si-Partikel mehr zu erkennen /106/. Bei der Nitridierung in N_2/H_2 -Atmosphäre dient das Netzwerk als Substrat für weitere Gasphasenabscheidung, wobei schließlich im Endstadium ein mikroporöses Si_3N_4 -Gefüge entsteht.

Zusätzlich zur Netzwerkbildung über die Gasphase wird über flüssige Silizidphasen und an Si-Oberflächen vorzugsweise β - Si_3N_4 gebildet. Der Anteil des auf diese Weise entstandenen Siliziumnitrids ist jedoch weitaus geringer, da für diese Reaktionsmechanismen die Diffusion von Stickstoff oder auch Silizium geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die beiden Si_3N_4 -Phasen können im kommerziellen RBSN in vielfältiger Morphologie vorkommen, die von den Wachstumsbedingungen abhängt. Die α -Phase tritt auf in Form von langen α -Nadeln, α -Matte, feinkörnigen α -Bereichen und großen α -Körnern. Lange Nadeln mit Achsenverhältnissen von > 25 /133/ sind in ursprünglich größeren Poren zu finden, welche nicht mit α -Matte gefüllt werden konnten /131/.

Si_3N_4 -Nadeln enthalten oft bis zu 10 % Sauerstoff /134/. Kugelförmig ausgebildete freie Enden der Nadeln /134,135/ weisen auf eine gas/flüssig / fest-Reaktion hin. Das Faserhaufwerk der α -Matte und die feinkörnigen α -Bereiche machen den Hauptanteil des RBSN-Gefüges aus. Typische Korngröße ist etwa $0,5 \mu m$ /135/. Einzelne größere α -Körner von etwa $1 \mu m$ wurden gefunden /131,136/.

Die β - Si_3N_4 -Körner sind oftmals, da hauptsächlich ungehindert in flüssige Bereiche hineinwachsend, regelmäßig begrenzt mit hexagonalem Habitus. Solche sind im Bruchbild häufig an Porenwänden zu finden /134,135/. Diese Spikes haben ein Achsenverhältnis von etwa 10 /133/.

Die Erscheinung von leiterförmigen Gefügebestandteilen im Anschliff wurde zunächst als lamellares Auftreten von abwechselnd β - Si_3N_4 und unreaktiertem Silizium gedeutet /133,137/, später aber als durch Interferenz an dünnen Schichten verursacht, erkannt /138/.

In besonderen Fällen (sehr reines Material, sehr hohe Nitridiertemperatur oder Glühung bei hoher Temperatur) kann auch α - Si_3N_4 als große hexagonale Prismen oder Platten und β - Si_3N_4 als nadelförmige Kristalle vorkommen /76,134/. Die β -Nadeln oder Stengelkristalle entstehen wahrscheinlich durch die Umwandlung der α - in die β -Phase durch Gasphasentransport und Kristallwachstum /128/. Die großen α - Si_3N_4 -Prismen unterscheiden sich von den β -Prismen durch die steileren Ebenen an der Spitze der Prismen /76/.

Da die erreichbare Dichte bei der Nitridierung begrenzt ist, spielen die Poren im RBSN-Gefüge eine besondere Rolle. Die Makroporen sind entweder schon im Grünling vorhanden, oder entstehen beim Vorsintern in Argon bei 1200°C bzw. beim Nitridieren. Bei ungünstiger Si- oder auch Preßhilfsmittelkorngrößenverteilung oder bei ungenügender Verdichtung sind große Poren im Pulverpreßling vorhanden. Beim Vorsintern in Argon und beim Nitridieren können Poren dadurch entstehen, daß Eisensilizidschmelzen in sie umgebende Bereiche hineingesogen werden unter Zurücklassung von oftmals sehr großen Poren /110,139/. Diese flüssigen Phasen treten weit unterhalb des Si-Schmelzpunktes auf. Es existieren zwei Eutektika mit Fe Si_2 bei 1209 und 1206°C /140/; durch Al-Verunreinigungen kann die Liquidus-Temperatur noch weiter abgesenkt werden /141/. Die auf diese Weise entstandenen Poren werden beim Nitridieren nicht mehr vollständig oder auch überhaupt nicht mit α -Matte gefüllt. Das Einfließen der Schmelze in benachbarte Bereiche führt zu einem sehr dichten Si_3N_4 -Saum um die Poren. Diese Gefügeinhomogenitäten erreichen Durchmesser von etwa $600\ \mu\text{m}$ /139/. Wird Si mit fein verteilten Eisenzusätzen nitridiert, können nur sehr kleine Bereiche aufschmelzen und dadurch auch nur kleine Poren entstehen, die wieder mit α -Matte gefüllt werden /142/.

Die Mikroporen sind vorzugsweise in der α -Matte vorhanden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen Poren im Bereich von 5 bis 10 nm /29/. Sehr feine Poren können auch in unreaktiertem Silizium entstehen durch die Kondensation von Leerstellen, die durch die Si-Verdampfung gebildet wurden /67,130/.

Zusätzlich zu den bereits genannten Gefügebestandteilen können noch Fremdphasen wie freies Silizium, Eisensilizide oder Chromsilizide auftreten. Bei Verwendung sehr feiner Pulver und von Zusätzen in fein verteilter Form kann der Anteil dieser Fremdphasen gering gehalten werden /142,143/.

Die Gefügezusätze und Inhomogenitäten können die Festigkeit erheblich beeinflussen. Über den Zusammenhang zwischen Gefüge und Festigkeit, sowie über die kritischen Defekte im RBSN wird im Kapitel Festigkeit berichtet werden.

3. Gefügecharakterisierung von RBSN

3.1. Experimentelle Grundlagen

3.1.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie an keramographischen Ansliffen und Bruchflächen

Die Präparation von RBSN-Proben ist wegen der relativ großen Porosität des Materials mit Schwierigkeiten verbunden. Fehler bei der Anschliffherstellung können durch Ausbrüche an größeren Poren oder durch das Zuschmieren von kleineren Poren entstehen. Das Verfahren zur Herstellung reproduzierbarer Anschliffe zur quantitativen Gefügebrauchung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben /144,145/.

An den Schliffbildern wurde die Verteilung der Makroporen mittels eines halbautomatischen Bildanalysegerätes ermittelt. Dazu wurde die Sehnlänge von etwa 700 bis 1000 Poren ausgemessen. Die Auswertung erfolgte so, daß nur Poren, die auf dem Schliffbild einen Durchmesser von $\geq 1 \mu\text{m}$ hatten, berücksichtigt wurden. Da mit 300facher Vergrößerung gearbeitet wurde, entspricht dies einem kleinsten noch ausgewerteten Porenradius von $1,67 \mu\text{m}$.

Zur Untersuchung der Bruchflächen der nichtleitenden RBSN-Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Proben mit Gold beschichtet. Die Bestimmung der Verteilung einzelner Elemente auf der Bruchfläche erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse.

3.1.2. Quecksilber - Hochdruckporosimetrie

Die Hohlräume im RBSN mit Radien $< 7,5 \mu\text{m}$ wurden mit der Quecksilber- Hochdruckporosimetrie erfaßt. Bei diesem Verfahren wird die nicht benetzende Flüssigkeit Quecksilber in die zuvor evakuierten Hohlräume einer Probe gepreßt und der Druck und das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers gemessen.

Aus den für die Kapillardepression gültigen Gesetzen läßt sich der Druck p in einer zylindrischen Kapillare mit dem Radius r ableiten, /146/:

$$p = - \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (3.1)$$

Darin sind σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und θ der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Schon 1921 wurde von Washburn /147/ vorgeschlagen, diese Beziehung als Grundlage zur Ermittlung von Porenradialverteilungen anzuwenden. Durch Registrieren des Druckes und des jeweils bis zu diesem Druck eingedrungenen Quecksilbervolumens läßt sich die Verteilung der Öffnungsquerschnitte ermitteln, die ein bestimmtes Hohlraumvolumen zugänglich machen. Das Gesamtvolumen des eingedrungenen Quecksilbers kann als Näherungswert für die offene Porosität aufgefaßt werden. Die Gesamtporosität wird zuvor mit der Auftriebsmethode in Wasser bestimmt.

Die Quecksilberporosimetrie ist ein wegen ihrer relativ einfachen Versuchsdurchführung sehr häufig benutztes Verfahren zur Porencharakterisierung. Das Verfahren ist jedoch mit einer Reihe von prinzipiellen Fehlermöglichkeiten behaftet, wodurch die Angabe einer exakten, absoluten Porengröße nur in Ausnahmefällen möglich erscheint. Für Vergleichsmessungen an Proben mit ähnlicher Porenstruktur ist es jedoch sehr geeignet.

Die Gleichung (3.1) zur Bestimmung des Porenradius enthält die die Kräfteverhältnisse in der Pore bestimmenden physikalischen Größen Oberflächenspannung und Kontaktwinkel, die als bekannt vorausgesetzt werden müssen. Die Oberflächenspannung von Quecksilber beträgt bei 20°C 0,485 N/m; die Temperaturabhängigkeit ist mit $-2 \cdot 10^{-4}$ N/mK gering /148/. Die Zahlenangaben über den Kontaktwinkel Hg/Festkörper schwanken zwischen 130 und 140° /149/. An heterogenen Festkörperoberflächen kann sich beim Ausbreiten von Flüssigkeitstropfen ein anderer Kontaktwinkel einstellen als beim Zusammenziehen des Tropfens /150,151/. Dies würde bedeuten, daß der Kontaktwinkel beim Hg-Druckaufbau größer ist als beim Druckabbau: ein Unterschied von 6° wurde berichtet /152/. Außerdem übt die Porenform einen Einfluß auf den Kontaktwinkel aus. Der effektive Kontaktwinkel in einer spitz zulaufenden Pore ist kleiner als in einer zylindrischen /153/. Über die Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels sind in der Literatur keine Angaben vorhanden. Ferner ist nicht genau bekannt welche Kräfte sich in äußerst engen Kanälen von etwa 10 nm Durchmesser, das entspricht 33 Atomlagen Hg (Atomdurchmesser des Hg = 0,30 nm /154/), einstellen. Hg-Porosimetrie und Kapillarkondensation werden als thermodynamisch äquivalente Prozesse betrachtet /155,156/. Die Energieänderung durch den aufgebrauchten hydraulischen Druck wird in Relation gesetzt zum Dampfdruckverhältnis über der gekrümmten und ebenen Oberfläche. Kleine Poren, in denen der Krümmungsradius des Quecksilbers groß ist, können über einen Gastransportmechanismus gefüllt werden /156/.

Die eigenen Versuche wurden mit einem auch bei Glas gefundenen Kontaktwinkel von 140° ausgewertet. Dieser wurde ebenso wie die Oberflächenspannung als während des gesamten Versuches konstant angenommen.

Die Kompressibilität des Quecksilbers, des Probengefäßes und der Probe sind bei der Auswertung zu berücksichtigen. Die ersten zwei Effekte werden durch die Durchführung eines Nullversuches ohne Probe erfaßt. Ohne diese Korrektur wäre ein Meßfehler von bis zu etwa 20 % zu erwarten. Der Einfluß der Kompressibilität der Probe wird, da immer mit dem gleichen Probenvolumen gearbeitet wird, für Vergleichsversuche weitgehend eliminiert.

Bei sehr schnellem Druckaufbau bzw. -abbau, bei dem kein Temperaturausgleich stattfindet, kann es über die thermische Ausdehnung des Quecksilbers und die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu einem Fehler kommen. Versuche, die in acht Minuten bzw. vier Stunden auf 4100 bar gefahren wurden, ergaben einen Volumenunterschied von 0,25 % /157/.

Neben den oben angeführten durch Stoffeigenschaften verursachten Meßunsicherheiten, ergeben sich bei der Interpretation weitere Schwierigkeiten. Eine wichtige grundsätzliche Einschränkung des Verfahrens ist die, daß die Beziehung (3.1) nur für Kapillaren mit konstantem kreisförmigen Querschnitt gilt, was einem Modellsystem aus parallelen Rohren unterschiedlichen Durchmessers entspricht. Dies hat zur Folge, daß in der Praxis der aus der Porosimetrie errechnete Querschnitt einer Pore mit nicht kreisförmigem Querschnitt kleiner ist, als der tatsächliche Öffnungsquerschnitt. Mit steigendem Druck wird schließlich der ganze Querschnitt gefüllt.

Die nächste Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß reale Porensysteme aus Poren mit über ihre Länge variierendem Durchmesser und aus deren Verbindungskanälen bestehen, so daß ein dreidimensionales Porennetzwerk mit sehr großer offener Porosität vorliegt (Abb. 3.1). In diesem System sind größere Hohlräume vorhanden, die nur durch engere Zugänge erreicht werden können. Im Porosimeterversuch wird beim Druckaufbau daher das Volumen des jeweils eindringenden Quecksilbers dem größten zur Oberfläche führenden Öffnungsradius des Hohlraums zugeordnet. Es ergibt sich die Kurve 1 in Abb. 3.2, welche die Verteilung des durch bestimmte Öffnungsquerschnitte zugänglichen Hohlraumvolumens darstellt. Die Verteilung der Porenradien für ein Bündel durchgehender paralleler Poren ergäbe die Kurve 1*. Man erkennt, daß die reale Kurve im Anfangsbereich zu größeren Drücken, d.h. kleineren Porenradien hin verschoben ist, da viele große Poren mit engen Öffnungsquerschnitten erst später gefüllt werden. Eine solche Kurve rechnerisch zu erfassen gelingt nur für wenige Modellfälle wie z.B. einem einfachen Fall eines aus Kugeln zusammengesetzten Formkörpers /155,158,159/.

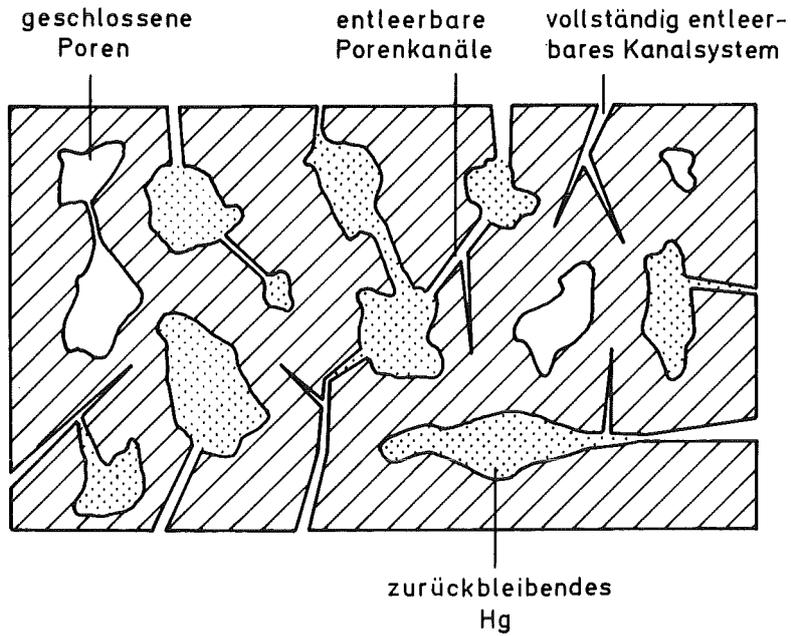


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines realen Porensystems

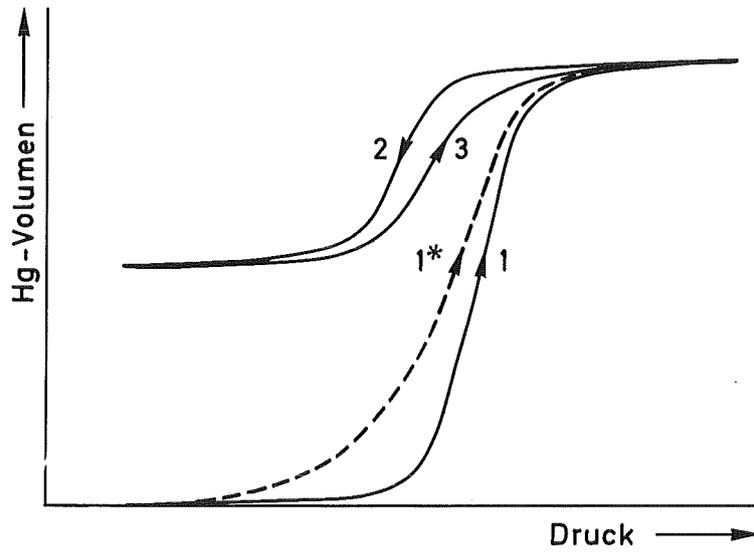


Abbildung 3.2: Beim Porosimeterversuch mögliche Hg-Volumen/Druckkurven

Wird der Druck abgesenkt, so tritt nicht mehr alles zuvor eingetretene Quecksilber wieder aus der Probe aus (Kurve 2 in Abb. 3.2). Es kann nur das Quecksilber wieder austreten, welches nicht in sogenannten "Tintenflaschen"-Poren /160/ war, oder, allgemeiner bei einem Porennetzwerk, welches in Hohlräumen war, die an irgendeiner Stelle einen sich zur Probenoberfläche hin erweiternden Zugang besitzen. Die Verhältnisse beim Quecksilbereintritt und -austritt wurden in /161/ diskutiert.

Wird nach dem Entlasten erneut Druck aufgebaut, so werden die zuvor entleerten Hohlräume wieder gefüllt, wobei erneut eine andere Kurve gemessen werden kann /157,162/ (Kurve 3 in Abb. 3.2). An einem Modell eines zweidimensionalen Netzwerks aus zylindrischen Porenabschnitten unterschiedlichen Durchmessers aber gleicher Länge wird das Auftreten dieser Hysterese und das Zurückbleiben von Quecksilber in den Poren rechnerisch bestätigt /162/.

Die Hysterese tritt dadurch auf, daß bei Druckentlastung, entsprechend wie vorher beim Druckanstieg, nicht alle Hohlräume bei dem Druck entleert werden, der ihrem Radius entspricht.

Es gibt prinzipiell noch weitere Gründe für eine Hysterese beim Porosimeterversuch. So wird in /157/ angenommen, daß in engen Poren eine Kraft existiert, verursacht durch das sogenannte Porenpotential, ähnlich der Adsorptionstheorie, die das Quecksilber erst bei einem geringeren Druck als beim Eindringversuch wieder austreten läßt. Das über der gekrümmten Hg-Oberfläche beim Eindringversuch verdampfte Hg kondensiert bei der Druckabsenkung erst bei einem geringeren Druck. Die Änderung des Kontaktwinkels mit der Druckrichtung würde ebenfalls zu einer Hysterese führen. Bei den eigenen Versuchen wurde eine Hysterese, wie sie zwischen den Kurven 2 und 3 auftritt nicht gemessen. Nur der Verlauf gemäß Kurve 1 und 2 trat auf.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Druckänderungsgeschwindigkeit sowohl beim Druckauf- als auch beim Druckabbau. Da Quecksilber nur mit endlicher Geschwindigkeit durch die engen Kapillaren strömen kann, oft aber relativ große Hohlräume über enge Kanäle gefüllt werden müssen, muß die Druckänderungsgeschwindigkeit so gering sein, daß immer auch die zum jeweiligen Druck gehörenden Hohlräume vollständig gefüllt werden können. Für RBSN ist eine Geschwindigkeit von 5 bar/min ausreichend /161/, so daß sich eine Versuchsdauer von 7 Stunden für den Gesamtversuch ergibt.

Die mögliche Zerstörung von Teilen des Gefüges beim Druckaufbau kann ebenfalls zu falschen Aussagen führen. Vor allem bei sehr porösem Material mit dünnen Porenwänden sind solche Effekte zu erwarten und auch beobachtet worden /163-165/. Bei Versuchen mit RBSN-Proben, bei denen im Vakuum das Quecksilber vollständig wieder ausgedampft wurde, ergaben sich die gleichen Kurven wie beim ersten Versuch, so daß eine Zerstörung des Gefüges weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Die Darstellung der Porosimeterkurven erfolgt derart, daß der Hohlraumvolumenanteil, das ist das bis zu einem bestimmten Öffnungsradius eingedrungene Quecksilbervolumen bezogen auf das durch Hg zugängliche Hohlraumvolumen, kumulativ über dem Öffnungsradius aufgetragen wird (Abbildung 3.3). Der Kurvenast 1 ist die Eindringkurve, der Kurvenast 2 stellt die Austrittskurve dar, die als ein Maß für die Verteilung des entleerbaren Kanalvolumens aufgefaßt wird. Daraus folgt V_K = Volumenanteil des entleerbaren Kanalvolumens und V_P = Volumenanteil des nicht entleerbaren Hohlraumvolumens. Der Radius, für welchen $V_K(r)$ gerade 50 % von V_K erreicht, wird als mittlerer Kanalradius $r_{K,50}$ angenommen.

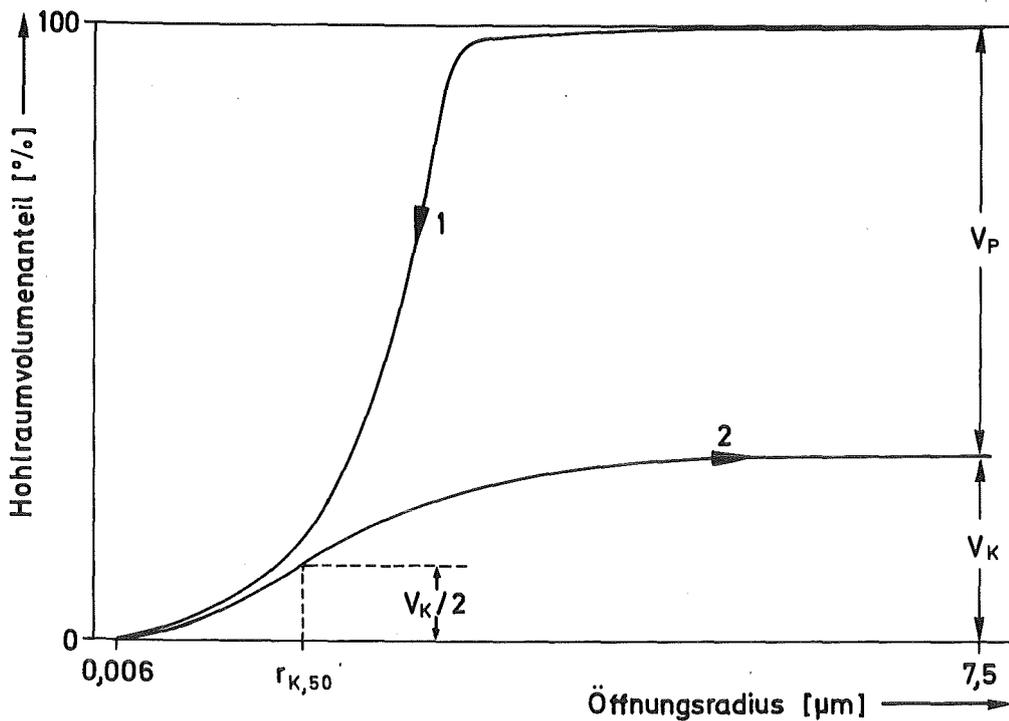


Abbildung 3.3: Schema zur Auswertung der Porosimetrieversuche

3.1.3. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Verursacht durch die hohe Porosität bei gleichzeitig sehr engen Porenkanälen ist die spezifische Oberfläche des RBSN relativ groß, so daß sie durch Tieftemperatur-Stickstoffadsorption gemessen werden kann. Benutzt wurde das volumetrische Verfahren nach Haul und Dümbgen /166/. Als Meßgerät wurde das "Areometer" (Ströhlein, Düsseldorf) verwendet. Das Verfahren erlaubt durch die Messung des adsorbierten Gasvolumens einen Punkt der BET-Geraden /167/ zu bestimmen und daraus die spezifische Oberfläche zu berechnen.

3.1.4. Chemische Analyse und röntgenographische Phasenanalyse

Die Bestimmung wichtiger, im Si_3N_4 häufig vorhandener metallischer Verunreinigungen erfolgte naßchemisch, die Gase N_2 und O_2 wurden mit dem Vakuumheißextraktionsverfahren gemessen und der Kohlenstoff mit der Verbrennungsmethode bestimmt. Für die Durchführung der Analyse danke ich der Abteilung Chemische Analytik des Instituts für Material- und Festkörperforschung.

Der Anteil der kristallinen Phasen im Anlieferungszustand und nach Oxidationsbehandlung der Materialien wurde mit dem Röntgendiffraktometer gemessen (Cu-K α -Strahlung). Die Fläche unter bestimmten Röntgeninterferenzmaxima wurde mit einem Digitalisiergerät ausgewertet und mit Standardinterferenzen verglichen. Die Ermittlung der Phasenanteile erfolgte mit externen Standards nach dem Verfahren von Leroux und Engelhardt /168,169/. Die Massenschwächungskoeffizienten wurden aus den tabellierten Werten für die Elemente /170/ und der chemischen Analyse errechnet.

Die Untersuchungen erfolgten an kompakten Proben. Durch schrittweises Abschleifen und Analysieren der Proben konnte die Verteilung der kristallinen Phasen über den Probenquerschnitt ermittelt werden.

Da die Röntgenstrahlen eine relativ große Eindringtiefe besitzen, stammt die gemessene Information aus einer Schicht bestimmter Dicke. Die Tiefe aus der ein vorgegebener Intensitätsanteil stammt läßt sich aus dem Beugungswinkel und dem Massenschwächungskoeffizienten errechnen /171/. Für Cristobalit ergibt sich, daß 90 % der gemessenen Intensität aus einem Bereich von etwa 40 μm Tiefe kommt. Bei Messungen der Oberflächenoxidschicht werden daher auch Impulse aus unter dieser Schicht liegenden Probenbereichen miterfaßt.

Bei der Oxidation von Si_3N_4 kann amorphes SiO_2 neben Cristobalit gebildet werden. Die Bestimmung des Anteils an amorphem SiO_2 in oxidiertem RBSN ist mittels verschiedener Verfahren versucht worden. Indirekte Verfahren, den amorphen Anteil aus dem durch chemische Analyse oder durch Rückstreuung von α -Teilchen ermittelten Sauerstoffgehalt und dem röntgenographisch gemessenen Cristobalitgehalt zu errechnen, wurden angewandt /46,50/. Der Versuch, amorphes SiO_2 durch Nachglühen der Proben in Schutzgas in Cristobalit umzuwandeln und aus der Erhöhung des Cristobalitanteils auf den Gehalt zu schließen, führte nicht zum Erfolg. Ein bei Schamotteprodukten und tonerdehaltigen Erzeugnissen angewandtes direktes Verfahren, amorphes SiO_2 aus der Anhebung des Untergrundsignals im Bereich der

Röntgeninterferenzen von Quarz und Cristobalit quantitativ zu bestimmen /172/, ist bei Si_3N_4 nicht anwendbar. Der Grund hierfür ist, daß die Interferenzen von Si_3N_4 und Cristobalit nahe beieinanderliegen und dadurch schon eine Untergrunderhöhung auftritt.

3.2. Charakterisierung der verwendeten RBSN-Materialien

3.2.1. Herstellungsart, Dichte und Zusammensetzung

RBSN verschiedener deutscher Hersteller aus unterschiedlichen Entwicklungsstadien wurde in die Untersuchungen einbezogen. Die Tabelle 3.1 stellt die Materialien mit ihrer in der Arbeit durchgehend verwendeten Numerierung, der Formgebungsart des Si-Grünlings und der Dichte vor. Material 1 ist aus einer relativ alten Versuchscharge, es wurde wegen seiner großen Porosität zum Vergleich mit herangezogen. Versuchschargen mit unterschiedlicher Herstellungsart des Grünlings sind auch die Materialien 3,4 und 5. Die anderen Qualitäten sind nach der von den Keramikherstellern jeweils bevorzugten Art, entweder durch isostatisches Pressen des Si-Grünlings (ein Hersteller) oder durch Spritzgießen des Si-Grünlings (zwei Hersteller) gefertigt worden.

Die chemische Analyse umfaßt Stickstoff und Sauerstoff, die wichtigsten metallischen Verunreinigungen und Kohlenstoff. Tabelle 3.2 gibt die Analyse wieder, Silizium wurde als Rest auf 100 % angegeben. Mit eingetragen ist das röntgenographisch ermittelte α -/ β - Si_3N_4 -Verhältnis.

In reinem Siliziumnitrid beträgt der Massenanteil des Siliziums 60 % und das Si/N-Massenverhältnis 1,5. Bei den untersuchten Proben variiert das Si/N-Verhältnis zwischen 1,53 (Material 8) und 1,67 (Material 5). Das überschüssige Silizium kann entweder in Verbindung mit dem Sauerstoff oder Kohlenstoff als SiO_2 und SiC , oder in metallischer Form als freies Silizium und als Eisensilizid vorliegen. Eisen als Sinterhilfe ist in drei Materialien (4,6 und 12) in erheblichem Umfang (> 1 %) vorhanden, sonst

meist nur zu etwa 0,3 bis 0,4 %. Das für die mechanischen Hochtemperatur-eigenschaften schädliche Kalzium ist in den Materialien 4 und 11 mit 0,17 % gegenüber den andern Qualitäten deutlich erhöht.

| Material | Formgebung des Si-Grünlings | Dichte [g/cm ³] |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | isost. gepreßt | 2,14 |
| 2 | isost. gepreßt | 2,47 |
| 3 | einachs. gepreßt | 2,31 |
| 4 | schlickergegossen | 2,57 |
| 5 | warmgepreßt | 2,63 |
| 6 | isost. gepreßt | 2,44 |
| 7 | isost. gepreßt | 2,55 |
| 8 | isost. gepreßt | 2,54 |
| 10 | spritzgegossen | 2,58 |
| 11 | spritzgegossen | 2,62 |
| 12 | isost. gepreßt | 2,48 |
| 13 | isost. gepreßt | 2,67 |
| 14 | spritzgegossen | 2,59 |

Tabelle 3.1. Untersuchte RBSN-Materialien

| Material | N | O | Fe | Ca | Mg | Al | C | Si* | α/β -Si ₃ N ₄ |
|----------|------|------|------|--------|---------|--------|------|------|--|
| 1 | 37,8 | 1,6 | 0,78 | 0,09 | - | < 0,01 | 1,4 | 58,3 | 95/5 |
| 2 | 37,9 | 1,1 | 0,38 | 0,05 | 0,04 | 0,23 | 0,61 | 59,7 | 80/20 |
| 3 | 37,7 | 1,8 | 0,33 | 0,04 | 0,01 | 0,18 | 0,37 | 59,6 | 87/13 |
| 4 | 37,3 | 1,3 | 1,1 | 0,16 | 0,03 | 0,10 | 0,33 | 59,6 | 90/10 |
| 5 | 35,9 | 2,3 | 0,34 | 0,04 | 0,02 | 0,18 | 1,34 | 59,8 | 90/10 |
| 6 | 37,6 | 1,2 | 1,3 | 0,02 | < 0,005 | 0,22 | 0,17 | 59,5 | 69/31 |
| 7 | 37,2 | 2,1 | 0,5 | 0,01 | < 0,005 | 0,30 | 0,78 | 59,0 | 70/30 |
| 8 | 38,7 | 1,2 | 0,36 | 0,03 | 0,003 | 0,21 | 0,38 | 59,1 | 55/45 |
| 10 | 37,1 | 1,1 | 0,35 | < 0,01 | < 0,005 | < 0,1 | 0,17 | 61,2 | 90/10 |
| 11 | 37,8 | 1,1 | 0,47 | 0,17 | 0,006 | 0,25 | 0,19 | 60,0 | 80/20 |
| 12 | 37,2 | 1,2 | 1,21 | 0,04 | 0,014 | 0,21 | 0,69 | 59,4 | 87/13 |
| 13 | 37,7 | 0,53 | 0,33 | 0,02 | < 0,01 | 0,11 | 0,22 | 61,1 | 75/25 |
| 14 | 38,0 | 0,79 | 0,25 | 0,02 | < 0,01 | 0,13 | 0,42 | 60,4 | 81/19 |

* Si wird als Rest auf 100 % angegeben

Tabelle 3.2. Chemische Analyse der Proben im Anlieferungszustand (Massen %)

Alle untersuchten Materialien bestehen überwiegend aus α - Si_3N_4 , bei zwei Drittel der RBSN-Qualitäten erreicht der α -Anteil 80 % und mehr. Das α/β -Profil über den Probenquerschnitt wurde bei den Materialien 2 und 5 gemessen. Es ergab sich im Zentrum der Proben ein höherer β - Si_3N_4 -Anteil. Die Ergebnisse unterstützen das Reaktionssintermodell mit der bestimmenden Gasphasenreaktion zu α - Si_3N_4 . Wegen der engen Porenkanäle im Si-Grünling /92/ ist diese Reaktion im Probeninneren behindert.

3.2.2. Gefügecharakterisierung und Mikroporencharakteristik

Lichtmikroskopische Gefügebildungen von keramographischen Anschliffen sind in der Abbildung 3.4 zusammengestellt. Zu erkennen sind neben der grau erscheinenden Si_3N_4 -Matrix die schwarzen Poren und die hellen Eisensilizid- bzw. Si-Fremdphasen. Abgesehen von den beiden sehr porösen Materialien 1 und 3 und den Materialien 2, 6 und 12 mit mittlerer Porosität überstreicht die Porosität bei den anderen Qualitäten nur einen relativ schmalen Bereich von 16 - 20 %. Trotzdem ergeben sich erheblich voneinander abweichende Gefügestände.

Zunächst fallen die Inhomogenitäten in den Materialien 3 und 12 auf, die durch ungleichmäßige Verdichtung des Si-Grünlings (3) und durch teilweise aufgeschmolzene Bereiche (12) entstanden sein können. In spritzgegossenem RBSN (10) wurden auch in Spritzrichtung verlaufende Inhomogenitäten beobachtet /144,145/. Freies Silizium und Eisensilizid sind besonders in den Materialien 10, 11 und 13 vorhanden.

Typische Anordnungen der Makroporen sind ersichtlich: zusammenhängende Poren, die eine hohe offene Porosität verursachen (Material 1, 6 und 11), große Makroporen mit dichten Si_3N_4 - und Fremdphasensäumen entstanden durch Aufschmelzen von Eisensilizid oder Silizium, welches unter Zurücklassung einer großen Pore in die umgebenden Materialien eingeflossen ist (Material 11 und 13), und relativ gleichmäßig verteilte kleine Makroporen (Material 7). Bei den Qualitäten 7, 8 und 14 sind neben Bereichen mit kleinen Makroporen auch noch große Poren vorhanden.

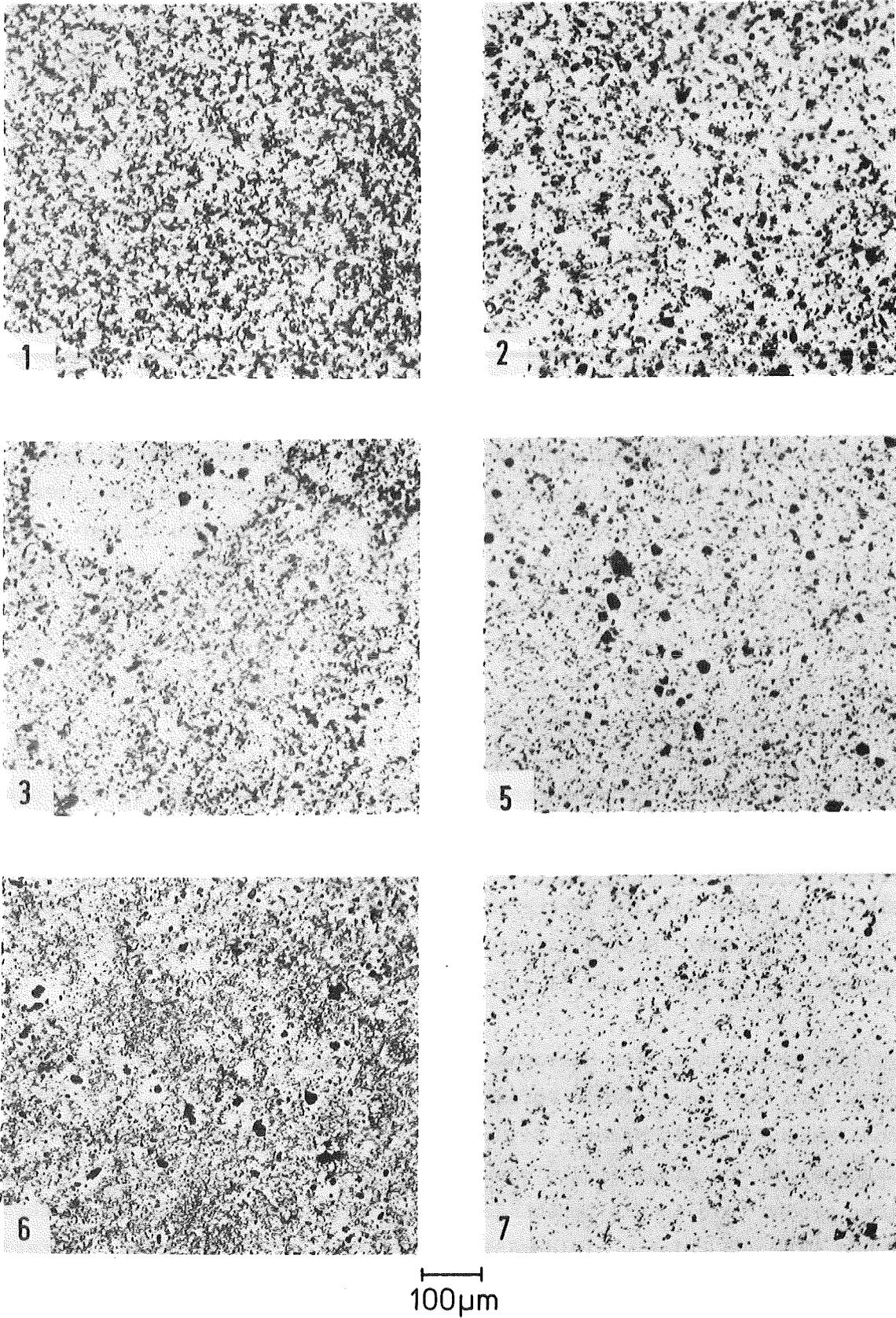
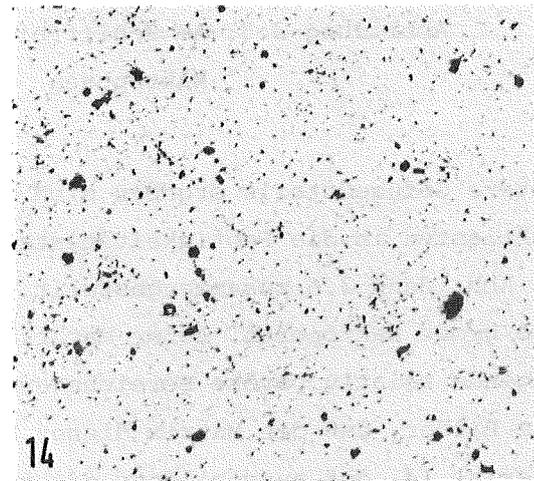
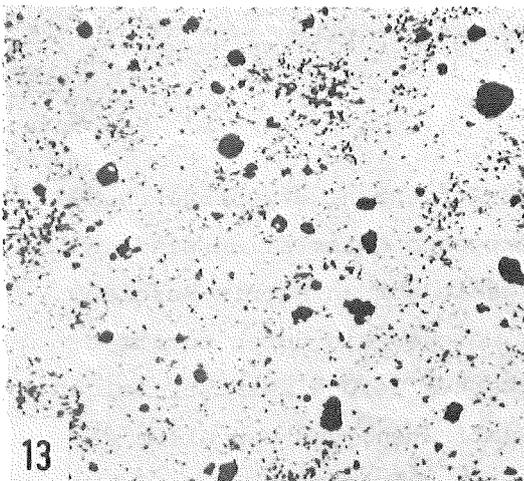
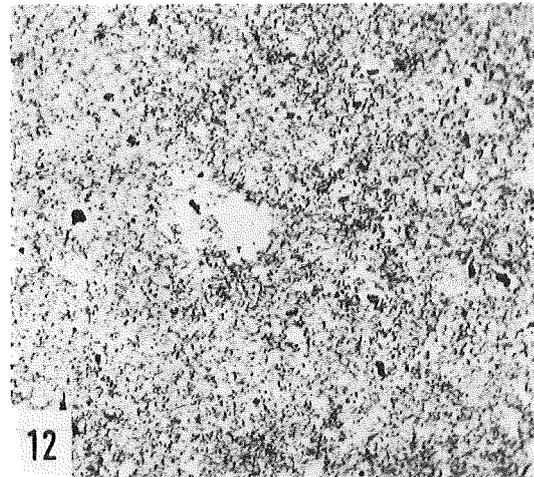
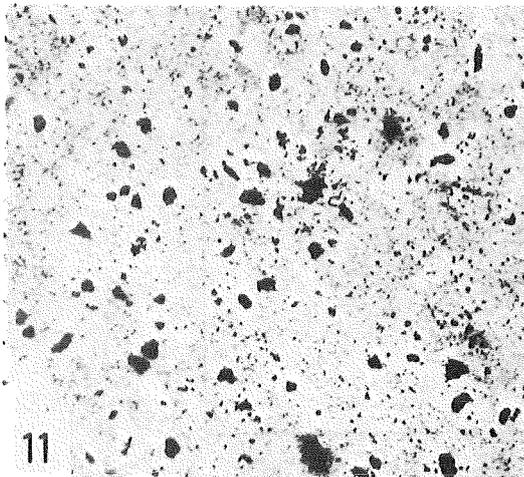
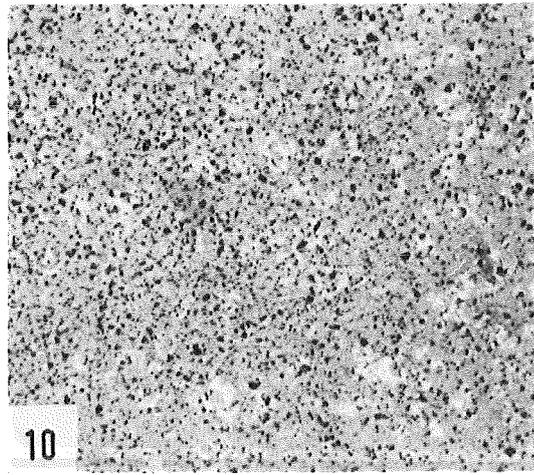
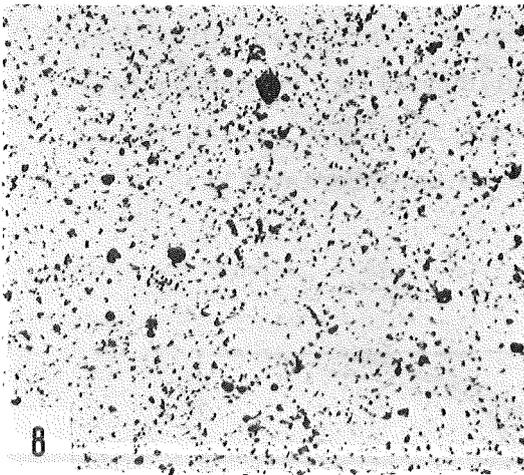


Abbildung 3.4a: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der untersuchten Materialien



100 μ m

Abbildung 3.4b: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der untersuchten Materialien

Die an Anschliffen ausgemessene Verteilung der Makroporen gibt diese Tatbestände für einige Proben wieder (Abbildung 3.5). Besonders gilt dies für die bei kleinen Poren liegende Verteilung in Material 10 und die von kleinen bis zu sehr großen reichende in Material 11.

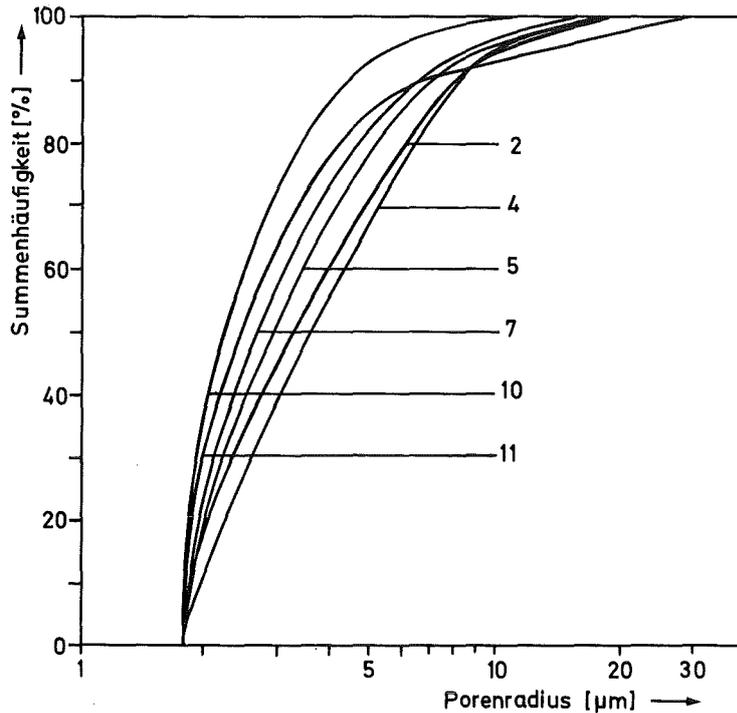


Abbildung 3.5: Am Schlifffbild ausgemessene Verteilung der Makroporen

Weitere Gefügedetails ergeben sich aus REM-Aufnahmen. Bruchflächen der wichtigsten in die Festigkeitstests einbezogenen Materialien sind in der Abbildung 3.6 zusammengestellt. Ausgewählt wurden Matrix-Bereiche ohne große Makroporen. Außer Material 12, welches ein durch zusammenhängende relativ poröse Bereiche aufgelockertes Gefüge besitzt, zeigen alle Bilder, daß die Matrix dieser RBSN-Qualitäten, und vor allem das Material 14, gut ausgebildete dichte Bereiche aufweist. Verschiedene Möglichkeiten der Porenbildung sind aus der Abbildung 3.7 ersichtlich. Aus der Gasphase abgeschiedene Si_3N_4 -Nadeln, von Porenwänden aus

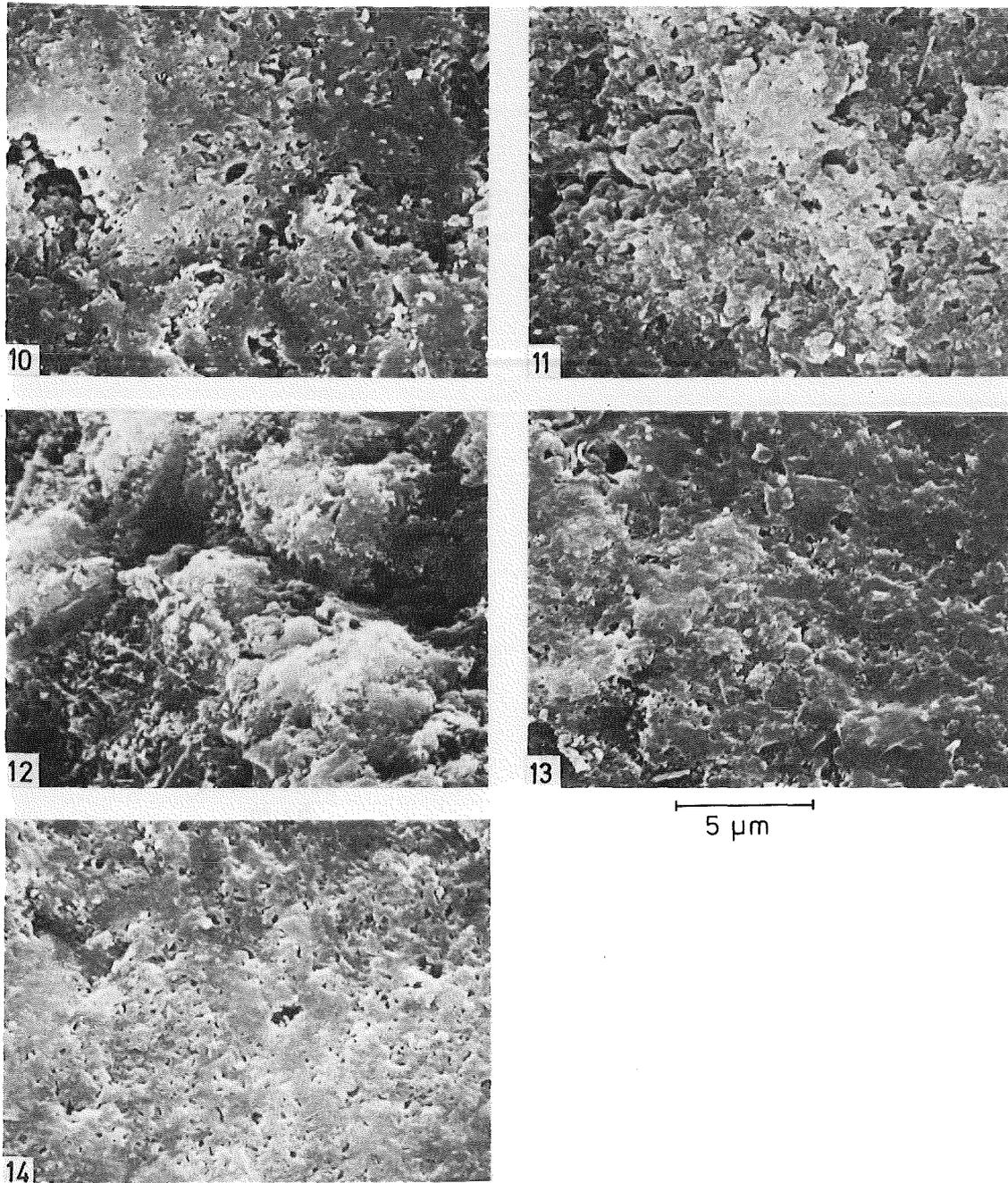


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen von Bruchflächen verschiedener Materialien

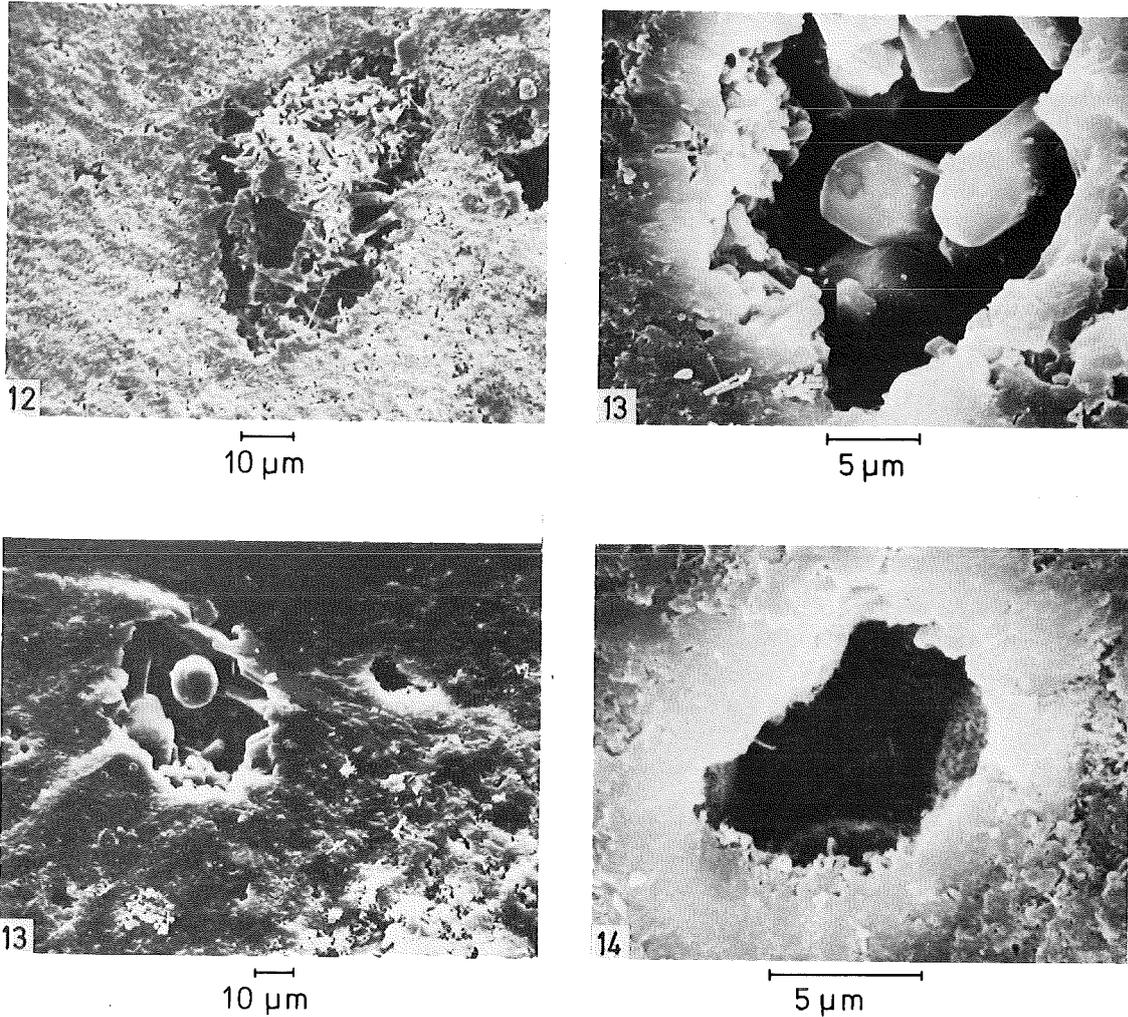


Abbildung 3.7: Typische im RBSN-auf tretende Formen von Makroporen

gewachsene hexagonale Si_3N_4 -Körner und auch Kugeln, die auf einen gasförmig / flüssig / fest -Mechanismus schließen lassen, kommen vor. Die ungefüllte Pore muß in einem späten Nitridierstadium durch lokales Aufschmelzen entstanden sein, da keine Zeit mehr für die Ausbildung von hexagonalen Körnern blieb. Die mit Nadeln gefüllten Poren führen bei der Auswertung von Anschliffen leicht zu Fehlinterpretationen. Bei der quantitativen Bestimmung der Porosität am Anschliff wird der gesamte Bereich als Pore gewertet, weshalb eine zu große Porosität gemessen wird.

Die für RBSN typische Mikroporosität mit Poren bis zu Radien $< 5 \text{ nm}$ kann nur mit der Hg - Hochdruckporosimetrie erfaßt werden. Die Hohlraumvolumenverteilung der in die Oxidationstests und der in die Festigkeitstests

einbezogenen Materialien sind in der Abbildung 3.8 wiedergegeben. Wichtige daraus zu entnehmende Kenngrößen sowie die spezifische Oberfläche der Proben enthält die Tabelle 3.3. Bemerkenswert ist die bei einigen Materialien fast vollständig offene Porosität, während bei anderen nur etwa ein Drittel der Gesamtporosität offen ist. Der hohe in den Proben nach vollständiger Druckentlastung zurückbleibende Hg-Anteil ist Anzeichen für die aus engen Porenkanälen und großen Einzelporen bestehende Porenstruktur. Wichtige Kenngröße für das Oxidationsverhalten ist der aus den Austrittskurven ermittelte mittlere Radius der Porenkanäle. Mittlere Radien von etwa 30 nm werden gemessen, aber auch große Kanalradien um etwa 200 nm. Die spezifische Oberfläche ist mit bis zu etwa $4 \text{ m}^2/\text{g}$ für kompakte Materialien sehr hoch. Dieser hohe Wert wird durch die Vielzahl der sehr engen Porenkanäle verursacht.

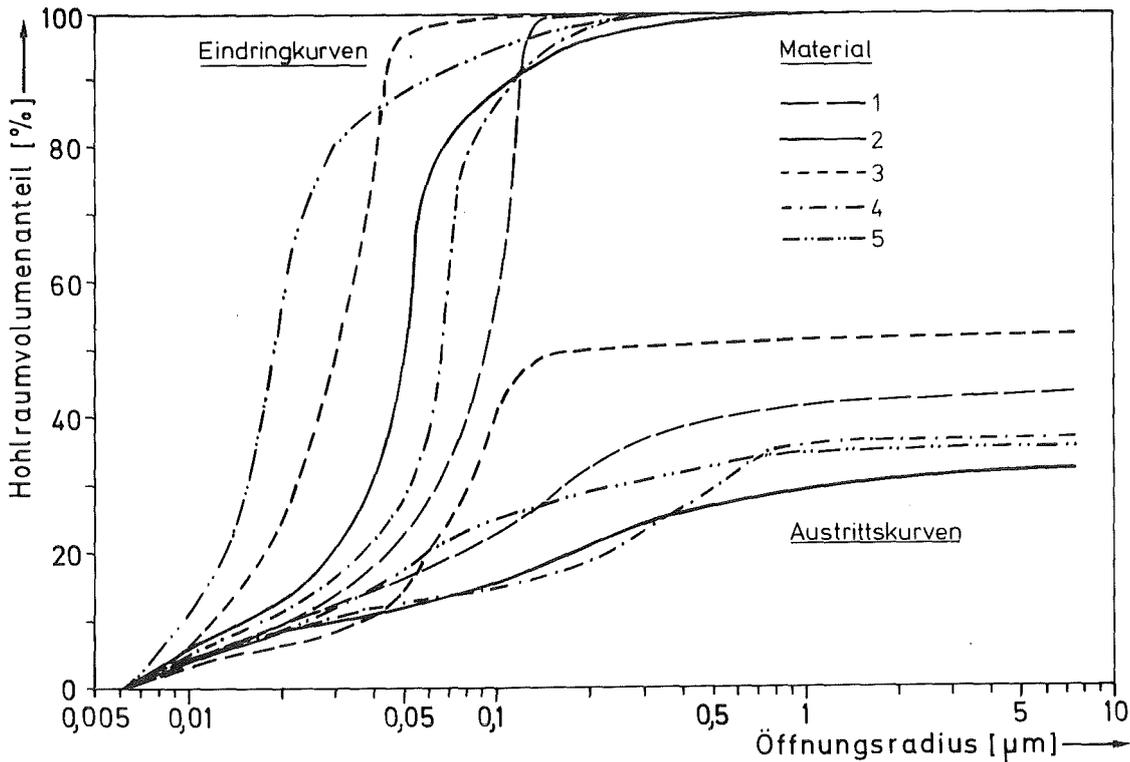


Abbildung 3.8a: Hohlraumvolumenverteilung verschiedener RBSN-Materialien

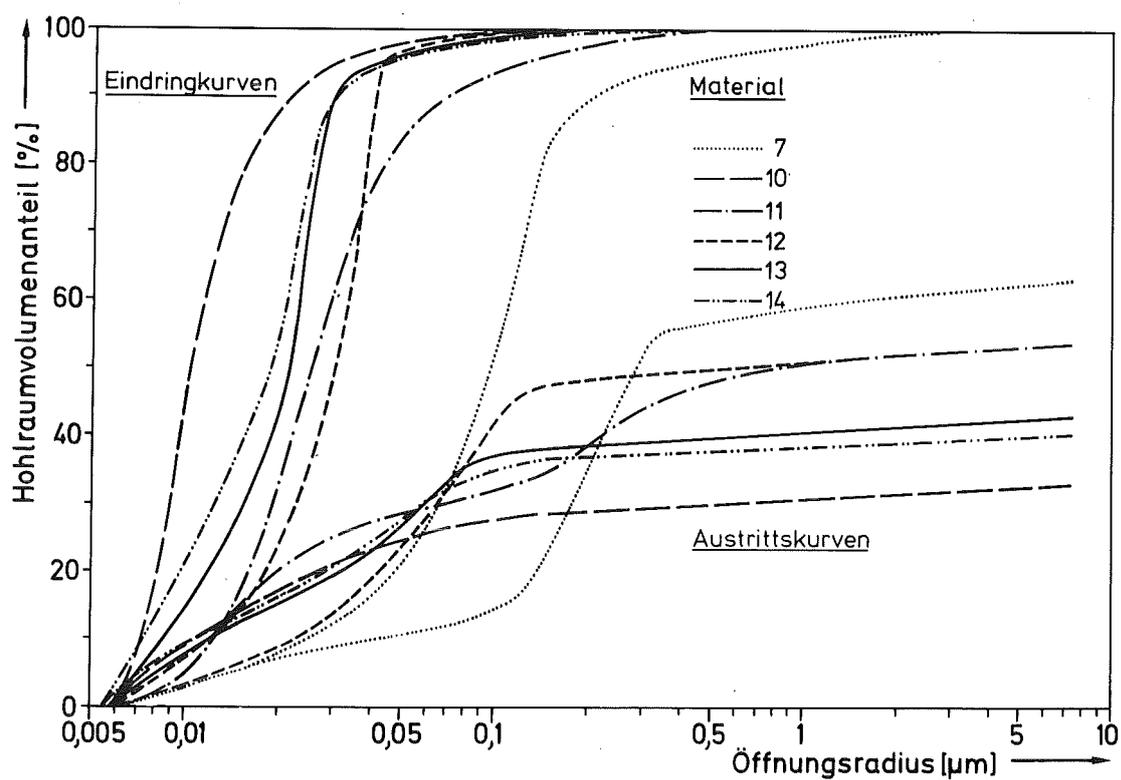


Abbildung 3.8b: Hohlraumvolumenverteilung verschiedener RBSN-Materialien

| Material | Porosität [%] | offene Porosität [%] | zurückbleibender Hg-Anteil [%] | $r_{50,1}$ [nm] | spezifische Oberfläche [m ² /g] |
|----------|---------------|----------------------|--------------------------------|-----------------|--|
| 1 | 33 | 30 | 56 | 93 | - |
| 2 | 22 | 21 | 68 | 108 | 1,1 |
| 3 | 27 | 22 | 48 | 74 | - |
| 4 | 19 | 16 | 63 | 190 | 0,8 |
| 5 | 17 | 14 | 64 | 50 | 2,4 |
| 7 | 20 | 18 | 37 | 180 | 2,0 |
| 10 | 19 | 9 | 67 | 20 | 1,2 |
| 11 | 18 | 6 | 46 | 38 | 0,3 |
| 12 | 22 | 20 | 46 | 59 | 3,9 |
| 13 | 16 | 13 | 56 | 37 | - |
| 14 | 19 | 11 | 61 | 28 | - |

Tabelle 3.3: Porencharakteristika der untersuchten RBSN-Materialien

Unter der Annahme zylindrischer Kanäle kann die spezifische Kanallänge und die spezifische Oberfläche ausgerechnet werden /161/. Spezifische Kanallängen in der Größenordnung von 10^6 m/g wurden errechnet. Die errechneten Werte für die spezifische Oberfläche sind kleiner als die gemessenen, was auf die vereinfachende Annahme zylindrischer Kanäle und auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß noch kleinere Poren im RBSN vorhanden sind als mit dem verwendeten Porosimeter erfassbar sind. Dies wird dadurch deutlich, daß die Porosimeterkurven (Abbildung 3.8 und 3.9) nicht horizontal in die Abszisse einmünden.

Durch die Messung der Neutronenkleinwinkelstreuung an kompakten Proben läßt sich die Größe der Streuzentren wie etwa von Ausscheidungen, Versetzungen oder anderer Defekte ermitteln /173/. Bei Si_3N_4 wurde dieses Verfahren angewandt, um die Porengröße zu bestimmen /174/. Mit den Materialien 7 und 11 wurden am Institut für Festkörperforschung der KfJ Jülich solche Untersuchungen durchgeführt. Für die Messungen danke ich Herrn Dr. Schwan. Es ergab sich bei Material 7 unter der Annahme kugelförmiger Poren ein mittlerer Porenradius von etwa 80 nm; bei Material 11 waren die Poren erheblich kleiner, eine quantitative Angabe war nicht möglich. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der jeweils getroffenen Annahmen z.B. über die Porenform und im Rahmen der Meßgenauigkeit etwa mit denen der Porosimetrie überein.

4. Literaturübersicht zum Verhalten von Si_3N_4 in oxidierender Atmosphäre

Siliziumnitrid stellt im System Si-N-O unter den angestrebten Einsatzbedingungen nicht die stabile Verbindung dar; die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Deckschicht in stark oxidierender Atmosphäre erlaubt dennoch die HT-Anwendung dieses Materials. Zunächst werden im folgenden Abschnitt die thermodynamischen Existenzbedingungen des Siliziumnitrids und sauerstoffhaltiger Siliziumverbindungen erläutert und anschließend die Ergebnisse bisher bekannt gewordener Oxidationstests an Siliziumnitrid und anderen Siliziumbasismaterialien beschrieben. Es sollen dabei im wesentlichen reaktionsgesintertes Material und reine Materialien wie CVD-SN berücksichtigt werden; HPSN wird nur gelegentlich zum Vergleich herangezogen.

4.1. Thermodynamik des Systems Si-N-O

Zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts dient die Änderung der Gibbs-Energie* G einer chemischen Reaktion, die mit der Konstanten K aus dem Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \quad (4.1)$$

verknüpft ist. Darin ist ΔG° die Änderung der Standard-Gibbs-Energie der Reaktion bei der Temperatur T und dem Druck 1 bar. R ist die universelle Gaskonstante. Im Gleichgewicht ist $\Delta G = 0$ und $K = K_p$ (konstanter Druck), so daß Gleichung (4.1) umformuliert werden kann zu

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (4.2)$$

Die Änderung der Standard-Gibbs-Energie für die Reaktion kann aus der Relation

$$\Delta G^{\circ}(\text{Reaktion}) = \sum \Delta G^{\circ}(\text{Produkt}) - \sum \Delta G^{\circ}(\text{Reaktanden}) \quad (4.3)$$

errechnet werden. ΔG° und $\ln K_p$ sind für verschiedene Temperaturen in Standardwerken tabelliert /z.B.176/. ΔG° kann auch gemäß der Beziehung

$$\Delta G^{\circ} = \Delta \tilde{H}^{\circ} - T \Delta \tilde{S}^{\circ} \quad (4.4)$$

erhalten werden, mit $\Delta \tilde{H}^{\circ}$ und $\Delta \tilde{S}^{\circ}$ Änderung der Standardenthalpie bzw. Standardentropie, jeweils über das Temperaturintervall zwischen zwei Umwandlungspunkten; $\Delta \tilde{H}^{\circ}$ und $\Delta \tilde{S}^{\circ}$ sind ebenfalls tabelliert /z.B. 148/.

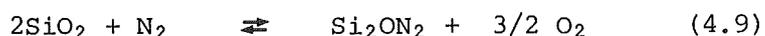
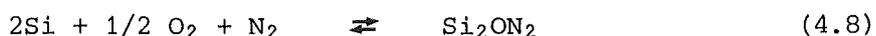
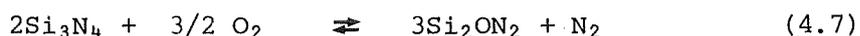
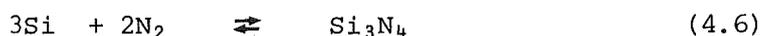
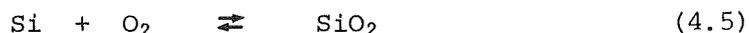
Im System Si-N-O sind, wenn man die verschiedenen polymorphen Si_3N_4 - bzw. SiO_2 -Phasen nicht einzeln berücksichtigt, vier kondensierte Phasen vorhanden: Si, Si_3N_4 , Si_2ON_2 und SiO_2 . Hinzu kommt die gasförmige Phase SiO.

* Im folgenden wird gemäß /175/ die Bezeichnung "Gibbs-Energie" verwendet, anstelle früher üblicher Bezeichnungen wie "freie Energie" oder "Gibbs'sche freie Energie"; in den thermodynamischen Funktionen wird als Druckeinheit bar anstelle von atm verwendet, um die Zahlenwerte mit Tabellenwerken kompatibel zu halten.

In die thermodynamischen Betrachtungen werden als Si_3N_4 -Phase das β - Si_3N_4 und als SiO_2 -Phase der β -Cristobalit einbezogen. Dies deshalb, weil die Zusammensetzung und Stabilitätsbereiche des α - Si_3N_4 nicht endgültig geklärt sind und weil β -Cristobalit die bei der Oxidation von Si_3N_4 entstehende kristalline Phase ist.

Es existieren eine ganze Reihe von thermodynamischen Daten /62,177-180/, die jedoch, besonders beim Si_2ON_2 , stark voneinander abweichen, was zu einem großen Teil auf die Verwendung unterschiedlicher Quellen für die Referenzdaten zurückzuführen ist /181/. Bevorzugt werden für Si_3N_4 die Daten aus den Janaf-Tables /176/, denen die Werte von Pehlke und Elliot /177/ zugrunde liegen und die mit denen von Blegen /180/ übereinstimmen und für Si_2ON_2 die Werte von Blegen /180/ verwendet /182,183/. Für die Berechnung der nachfolgenden Diagramme wurden die Daten der Janaf-Tables /176/ und die Werte von Blegen /180/ zugrunde gelegt. Die Darstellungen stimmen aus dem oben angeführten Grund nicht immer mit den in der Literatur vorhandenen überein.

In der Abbildung 4.1 ist die Temperaturabhängigkeit der Änderung der Standard-Gibbs-Energien für die Bildung verschiedener Si-Verbindungen aus den Elementen, bzw. für die Reaktionen von Si_3N_4 mit Sauerstoff und Wasserdampf dargestellt. Siliziumnitrid ist weniger stabil als das Oxinitrid und das Siliziumdioxid, so daß die Reaktion des Si_3N_4 mit Sauerstoff zu SiO_2 über den gesamten Temperaturbereich thermodynamisch am günstigsten ist, während die Reaktion zu Oxinitrid erst ab etwa 1000°C abläuft. Gemäß folgender fünf Reaktionen



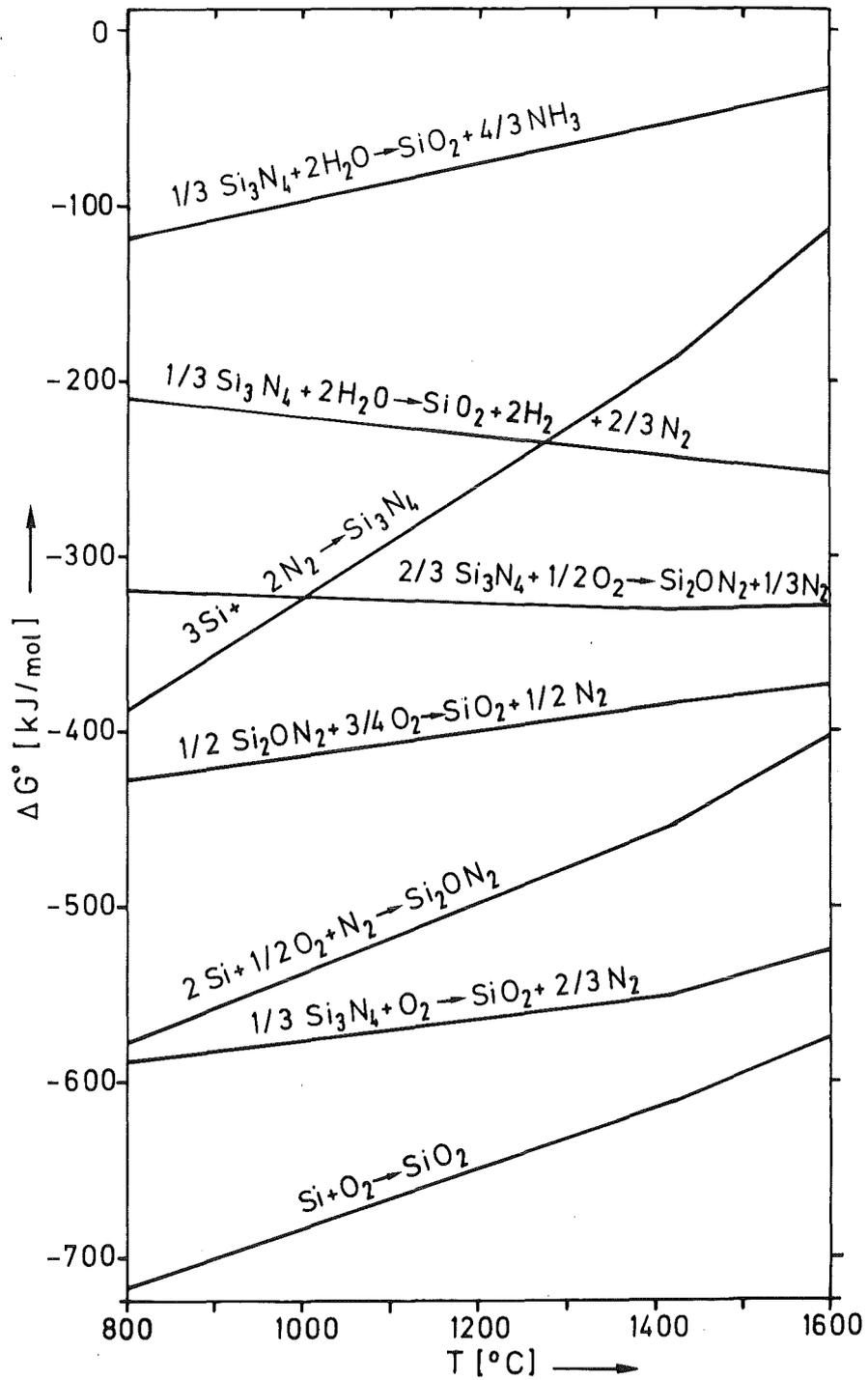


Abbildung 4.1: Änderung der Standard-Gibbs-Energien bei der Bildung verschiedener Siliziumverbindungen

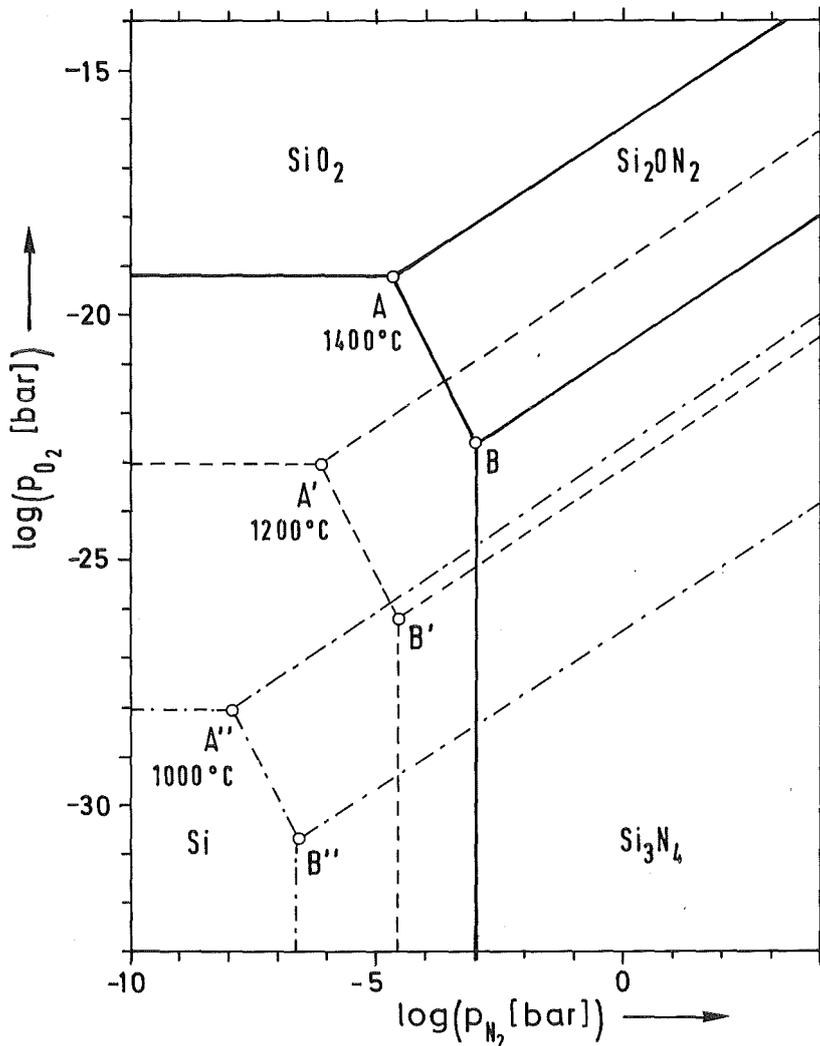


Abbildung 4.2: Berechnetes Gleichgewichtsdiagramm der kondensierten Phasen im System Si-N-O

wurde aus den thermodynamischen Daten das Gleichgewichtsdiagramm der kondensierten Phasen im System Si-N-O errechnet. Es ist in Abbildung 4.2 für drei Temperaturen mit dem Sauerstoff und Stickstoffpartialdruck als Variablen dargestellt. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die nonvarianten Gleichgewichtspunkte mit der Phasenkombination $Si+SiO_2+Si_2ON_2$ bzw. $Si+Si_3N_4+Si_2ON_2$ zu höherem Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck.

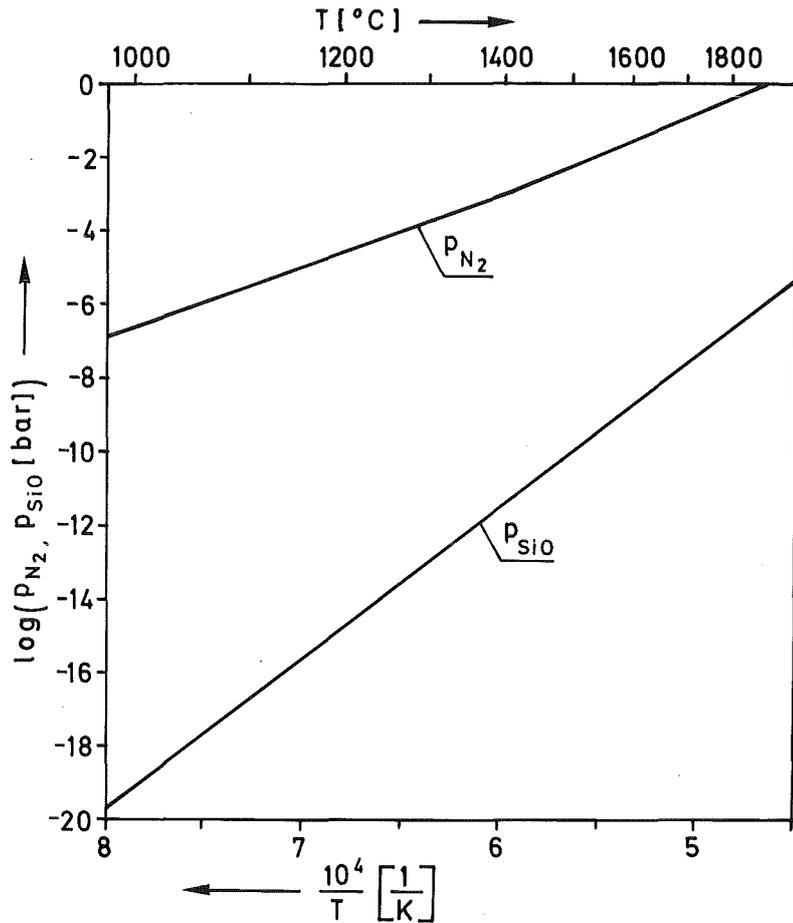
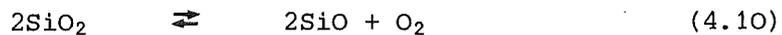


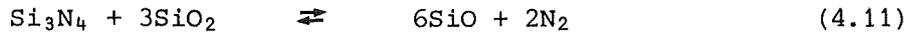
Abbildung 4.3: Zersetzungsdruck von N_2 über Si_3N_4 und von SiO über SiO_2 ($p_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$)

Siliziumnitrid besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich in Stickstoff und festes oder flüssiges Silizium, je nach Temperatur. Der entstehende Stickstoffpartialdruck ist in Abbildung 4.3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei 1880°C erreicht der Stickstoffdruck 1 bar. Außerdem ist der Zersetzungsdruck von SiO über SiO_2 gemäß Reaktion



dargestellt für einen Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar. Der SiO -Druck ist um mehrere Größenordnungen geringer als der N_2 -Druck.

Außer durch Zersetzung kann ein SiO_2 -Verlust auch durch die Reaktion von SiO_2 mit Si_3N_4 an der Grenzfläche zwischen Grundmaterial und Schicht eintreten:



Der SiO_2 -Gleichgewichtsdruck für diese Reaktion ist in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Berechnung erfolgte sowohl mit einem konstanten N_2 -Druck von 1 bar, als auch mit dem für die jeweilige Temperatur sich einstellenden N_2 -Zersetzungsdruck über Si_3N_4 .

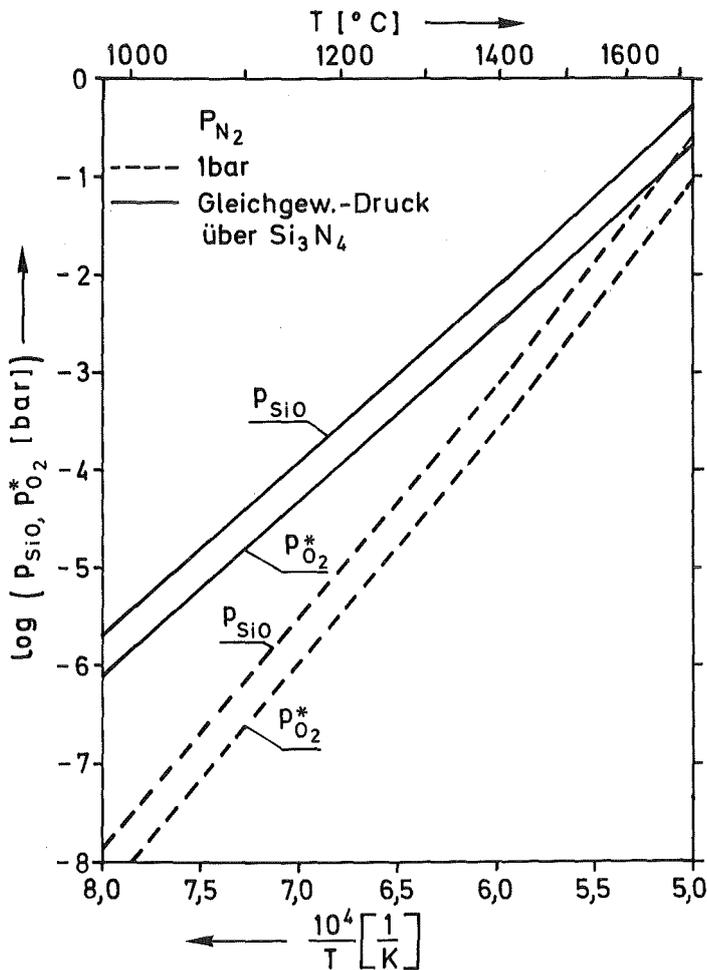


Abbildung 4.4: Gleichgewichtsdruck P_{SiO} an der Si_3N_4 - SiO_2 Grenzfläche und minimaler Sauerstoffdruck $P_{\text{O}_2}^*$ für SiO_2 -Schichtbildung bei verschiedenen Stickstoffdrücken

Bei der Oxidation von Si_3N_4 kann eine schützende Deckschicht oder gasförmiges SiO entstehen. Wird bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck oxidiert, ist die SiO -Bildungsrate gering und daher auch die an der Oberfläche der Probe angesammelte SiO -Gasmenge. Solange dieser Partialdruck p_{SiO}^* kleiner ist als der Gleichgewichtspartialdruck p_{SiO} gemäß Gleichung (4.11) und Abbildung 4.4, wird keine schützende SiO_2 -Deckschicht ausgebildet. Wagner /184/ ermittelte aus den Transportdaten von Sauerstoff und SiO in der Grenzfläche um die Probe eine Gleichung für den Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^*$, welcher notwendig ist, um eine SiO_2 -Schicht zu bilden:

$$p_{\text{O}_2}^* \approx 0.4 \cdot p_{\text{SiO}} \quad (4.12)$$

Diese Kurven sind ebenfalls in Abbildung 4.4. dargestellt. Dieser $p_{\text{O}_2}^*$ -Druck ist der Grenzdruck zwischen aktiver, mit Massenverlust einhergehender Oxidation, und passiver, durch Oxidschichtbildung schützender Oxidation.

4.2. Kinetik der Si_3N_4 -Oxidation

Nach dem Phasendiagramm (Abb. 4.2) ist zu erwarten, daß die Bildung von SiO_2 aus Si_3N_4 über Si_2ON_2 als Zwischenphase abläuft. Bei Oxidationsuntersuchungen wurde jedoch nur in wenigen Fällen Si_2ON_2 gefunden, insbesondere wenn Si_2ON_2 auch schon im Ausgangsmaterial vorhanden war /48,49,185,186/. Auf Grund von Mikrosondenuntersuchungen wurden Oxinitrid-Zwischenphasen vermutet /187/. Elektronenspektroskopische Untersuchungen (ESCA) an oxidierten Si_3N_4 -Filmen ergaben, daß sich eine Oxinitridschicht gebildet hatte, welche an der dem Si_3N_4 zugewandten Seite sehr stickstoffreich und an der der Luft zugewandten Seite sehr sauerstoffreich war /188/.

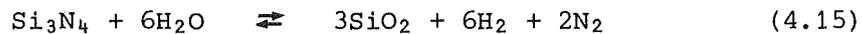
Die Nettoreaktionsgleichung ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen (4.7) und (4.9) zu



Die massenspektrometrische Untersuchung der bei der Oxidation im Temperaturbereich von 1000 bis 1400°C auftretenden Gase ergab, das O_2^+ , N_2^+ , NO^+ , O_2^{2+} und N_2^{2+} vorhanden waren, woraus folgender Reaktionsablauf formuliert wurde /189/:



Die Nettoreaktion entspricht wieder der Reaktionsgleichung (4.13). Thermodynamisch möglich sind prinzipiell auch die Reaktionen von Si_3N_4 mit Wasserdampf gemäß



Das Oxidationsverhalten wird entscheidend durch die Kinetik d.h. durch die Art und Geschwindigkeit der thermodynamisch möglichen Reaktionen bestimmt. Unter den Voraussetzungen, daß die Oxidation bei hohem Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2} > 10^{-1}$ bar) und bei nicht zu hohen Temperaturen ($T < 1600^\circ\text{C}$) stattfindet, läuft die Oxidationsreaktion (4.13) ab. Diese Reaktion führt zu einer schützenden SiO_2 -Schicht auf Si_3N_4 , also zu einem passiven Oxidationsverhalten.

Eine solche Gas-Festkörper-Reaktion läuft in mehreren Teilschritten ab /190-193/: Der erste Schritt umfaßt die Gasadsorption, Keimbildung und Wachstum. Die adsorbierte Spezies löst sich im Festkörper und bildet eine zweidimensionale Struktur, einen Keim, an der Oberfläche. Die Keime wachsen und bedecken schließlich die ganze Oberfläche. Der nächste Schritt ist das Wachsen dieses Films. Wenn eine dichte Deckschicht gebildet wird, werden die reagierenden Stoffe voneinander getrennt. Eine weitere Reaktion ist nur möglich, wenn einer der an der Reaktion beteiligten Stoffe durch die Schicht diffundieren kann. Bei vorhandener Deckschicht müssen folgende Reaktionen ablaufen:

- Antransport des Oxidationsmittels zur Grenzfläche Gas/Schicht und Lösung des Oxidationsmittels in der Schicht,
- Diffusion des Oxidationsmittels durch die Schicht zur Grenzfläche Schicht/Matrix und dort
- Reaktion des Oxidationsmittels mit der Matrix.

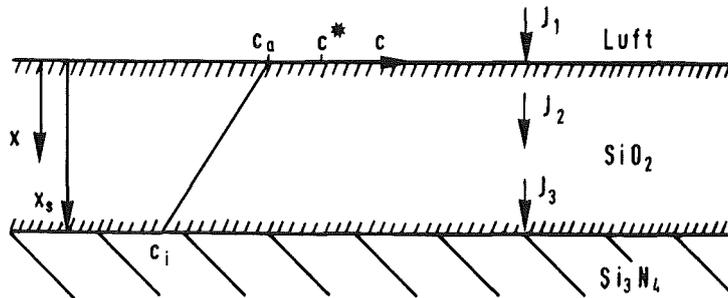


Abbildung 4.5: Schema zum Sauerstofftransport bei der Oxidation von Si_3N_4

In der Abbildung 4.5 ist schematisch der Transport des Oxidationsmittels Sauerstoff während der Oxidation von Si_3N_4 dargestellt, wobei vorausgesetzt wird, daß sich schon eine dünne Oxidschicht gebildet hat. Die folgende Ableitung der Oxidationsgleichung wurde von Deal und Grove /194/ für die Siliziumoxidation gegeben; sie ist auf die Oxidationsreaktion des Siliziumnitrids übertragbar. Unter stationären Bedingungen sind die Teilströme gleich und der Materiestrom ergibt sich als

$$J = J_1 = J_2 = J_3 \quad (4.16)$$

Der Strom des Sauerstoffs aus der Gasphase zur äußeren Oberfläche der Oxidschicht wird bestimmt durch den Gasphasentransport:

$$J_1 = h(c^* - c_a) \quad (4.17)$$

- mit
- h = Gasphasentransportkoeffizient
 - c_a = Sauerstoffkonzentration an der Oxidoberfläche; als Sauerstoffkonzentration wird hier die Konzentration des in der SiO_2 -Schicht gelösten Sauerstoffs und nicht der Netzwerksauerstoff bezeichnet.
 - c^* = Gleichgewichtskonzentration des in der Schicht löslichen Sauerstoffs; diese ist nach dem Henry'schen Gesetz mit dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Gas verknüpft:
 $c^* = k^* p_{\text{O}_2}$ (Voraussetzung ist die Lösung von O_2 als Molekül).

Der Sauerstoffstrom durch die Oxidschicht ergibt sich aus dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$J_2 = -D_{\text{eff}} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4.18)$$

mit D_{eff} = effektiver Sauerstoffdiffusionskoeffizient durch die Schicht

$\frac{dc}{dx}$ = Sauerstoffkonzentrationsgradient in der Schicht

Da stationäre Bedingungen angenommen werden, ist J_2 an jedem Punkt x in der Schicht gleich, so daß $dJ_2/dx = 0$. Es folgt somit

$$J_2 = D_{\text{eff}} \frac{(c_a - c_i)}{x_s} \quad (4.19)$$

mit c_i = Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

x_s = Schichtdicke

Der Fluß durch die $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Grenzfläche an der Reaktionsstelle wird durch die Beziehung für eine Reaktion erster Ordnung repräsentiert:

$$J_3 = Kc_i \quad (4.20)$$

mit K = Geschwindigkeitskoeffizient

Aus der Bedingung (4.16) ergibt sich mit den Gleichungen (4.18), (4.19) und (4.20)

$$J = \frac{K c^*}{1 + K/h + Kx/D_{\text{eff}}} \quad (4.21)$$

Die Differentialgleichung für die Wachstumsrate der Schicht ergibt sich zu

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J}{N_{\text{O}_2}} = \frac{K c^*/N_{\text{O}_2}}{1 + K/h + Kx/D_{\text{eff}}} \quad (4.22)$$

mit N_{O_2} = Zahl der Sauerstoffmoleküle die pro Einheitsvolumen der Oxidschicht verbraucht werden.

Da angenommen wird, daß eine dünne Oxidschicht auf der Probe bereits bei Beginn der Untersuchungen vorhanden war, folgt mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} x_s &= x_i \text{ für } t = t_0 \\ x_s^2 + Ax_s &= Bt + x_i^2 + Ax_i \end{aligned} \quad (4.23)$$

oder:

$$x_s^2 + Ax_s = B(t + t_i) \quad (4.24)$$

mit:

$$A = 2 D_{\text{eff}} (1/K + 1/h) \quad (4.24a)$$

$$B = 2 D_{\text{eff}} c^*/N_{O_2} \quad (4.24b)$$

$$t_i = (x_i^2 + Ax_i)/B \quad (4.24c)$$

Der Wert t_i entspricht in dieser Schreibweise einer Verschiebung der Zeitachse wegen des Vorhandenseins einer anfänglichen Oxidschicht. Die Gleichung (4.24) entspricht dem von Evans /191/ vorgeschlagenen gemischt parabolischen Oxidationsgesetz.

Die Auflösung der quadratischen Gleichung (4.24) ergibt

$$\frac{x_s}{A/2} = \left[1 + \frac{t + t_i}{A^2/4B} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (4.25)$$

Bei kurzen Zeiten ($t \ll A^2/4B$) reduziert sich diese Gleichung auf

$$\frac{x_s}{A/2} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{t + t_i}{A^2/4B} \right) \quad (4.26)$$

oder

$$x_s \approx \frac{B}{A} (t + t_i) \quad (4.27)$$

Dies ist das lineare Oxidationsgesetz mit dem linearen Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{B}{A}$ in welchem D_{eff} nicht auftritt.

Für große Zeiten ($t \gg A^2/4B$ und $t \gg t_i$) reduziert sich die Gleichung (4.25) auf

$$\frac{x_s}{A/2} = \left[\frac{t}{A^2/4B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

oder

$$\frac{x_s^2}{s} \approx Bt \quad (4.29)$$

was der Gleichung für parabolisches Schichtwachstum mit dem parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten B entspricht.

Bei diesem diffusionskontrollierten Schichtwachstum ist der Diffusionskoeffizient klein gegenüber dem Gasphasentransportkoeffizient und dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Oxidationsreaktion, so daß bei $D_{\text{eff}} \rightarrow 0$ die Konzentration c_a sich c^* nähert und c_i gegen 0 geht.

Praktische Oxidationstests werden so durchgeführt, daß entweder die Schichtdicke d oder die Massenzunahme Δm , die dann auf die Oberfläche bezogen wird, gemessen werden:

$$d^2 = k_p^* \cdot t \quad (4.29a)$$

oder

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (4.29b)$$

Darin haben die parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten die Dimension Länge²/Zeit (k_p^*) bzw. Masse²/Länge⁴ · Zeit (k_p).

Die bei der Oxidationsreaktion (4.13) zu messende Massenzunahme Δm ist die Differenz aus der Masse des gebildeten SiO_2 und des verbrauchten Si_3N_4 . Bei vollständiger Oxidation, d.h. Oxidationsgrad $\alpha = \text{Verhältnis des verbrauchten zum ursprünglich vorhandenen } \text{Si}_3\text{N}_4 = 1$, ergibt sich eine Massenzunahme von 28,6 %. In der Abbildung 4.6 sind die Relationen zwischen Massenzunahme, Reaktionsgrad und dem im oxidierten Produkt vorhandenen SiO_2 -Anteil graphisch dargestellt.

Bei ebener Oxidationsgeometrie, d.h. wenn während der Oxidation die zu oxidierende Fläche konstant bleibt, sind k_p^* und k_p über die Dichte der Oxidschicht miteinander verknüpft:

$$k_p = \rho^2 \cdot k_p^* \quad (4.30)$$

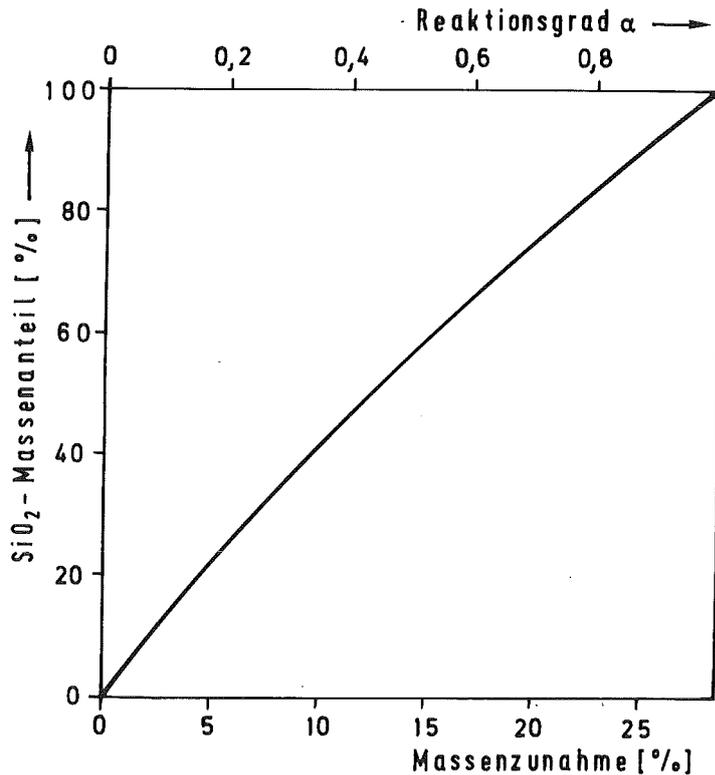


Abbildung 4.6: Beziehungen zwischen Oxidationsgrad, Massenzunahme und SiO₂-Massenanteil in oxidiertem Si₃N₄

Die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich aus Gleichung (4.24b), da c^* von p_{O_2} abhängt. Der parabolische Geschwindigkeitskoeffizient sollte daher, wenn das Henry'sche Gesetz zutrifft, direkt dem Sauerstoffpartialdruck proportional sein. Die Temperaturabhängigkeit ist durch die Arrhenius'sche Beziehung

$$k_p = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.31)$$

gegeben mit

Q = Aktivierungsenergie der Diffusion

und C = in erster Näherung von der Temperatur unabhängiger Faktor

In Abschnitt 3.4.2 wird auf den Sauerstoffdiffusionsmechanismus, die Druckabhängigkeit und die Aktivierungsenergie näher eingegangen.

4.3. Quantitative Angaben zum Oxidationsverhalten von Si_3N_4

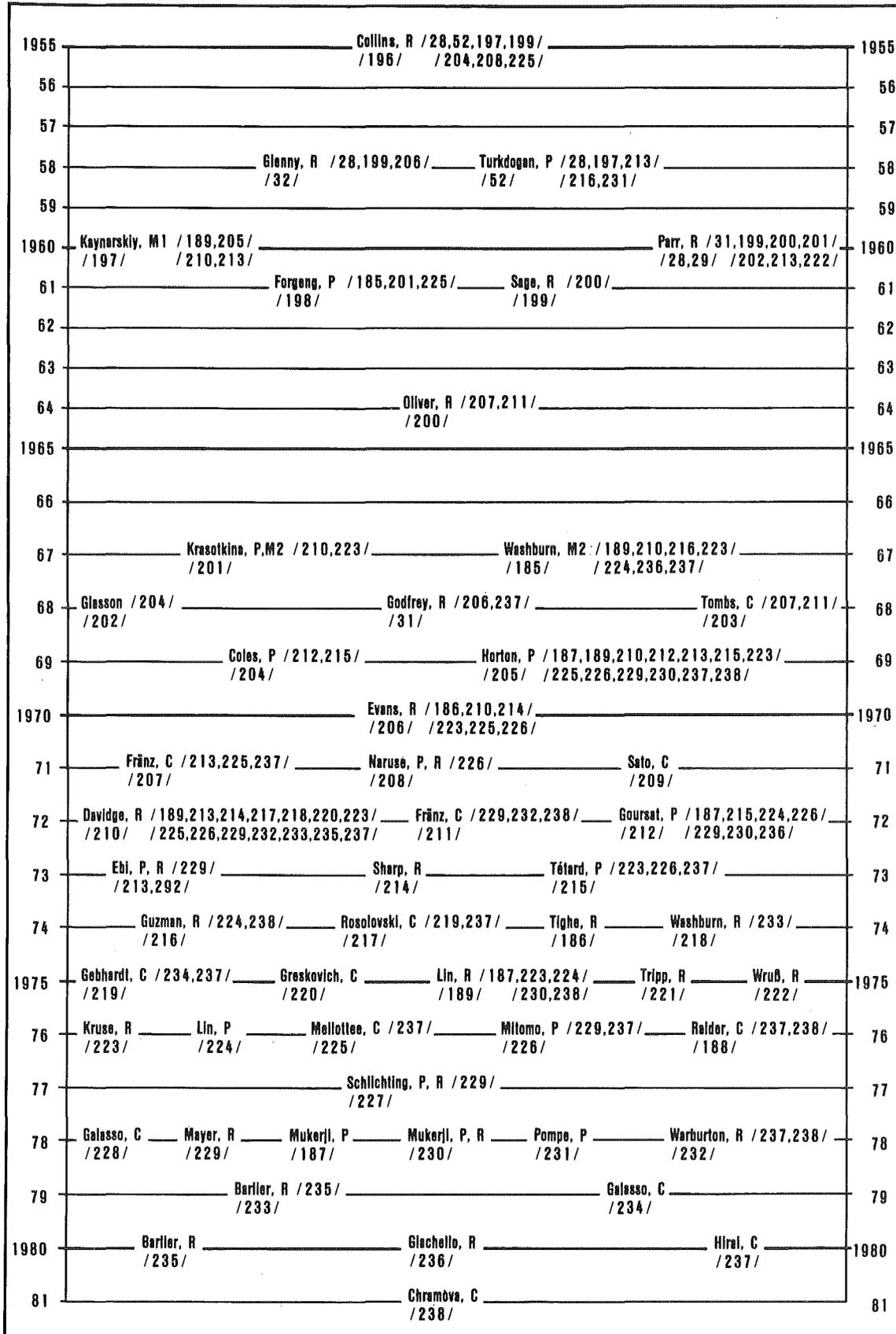
Die erste Angabe über das Oxidationsverhalten ist wohl die von Sainte-Claire Deville und Wöhler aus dem Jahre 1857 /195/: "Das Stickstoffsilicium ist vollkommen weiß, amorph, in den höchsten Hitzgraden unschmelzbar und unveränderlich und selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar".

Eine Vielzahl von Oxidationsuntersuchungen an Siliziumnitrid sind bisher bekannt geworden, sie sind in der Abbildung 4.7 beginnend mit dem Jahr 1955 in chronologischer Reihenfolge zusammengestellt. Die Buchstaben hinter den Autoren geben die Art des jeweils untersuchten Materials an, die Zahlen verweisen auf andere Autoren, die diese Arbeit zitiert haben. Aufgenommen wurden Arbeiten, die das Oxidationsverhalten von Si_3N_4 -Pulver, RBSN und CVD-SN behandeln. HPSN und SSN sind nicht berücksichtigt, da sich deren Oxidationsverhalten, verursacht durch die Sinterzusätze von dem der reineren Materialien unterscheidet.

Die ersten Veröffentlichungen weisen Siliziumnitrid als einen für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre geeigneten Werkstoff aus. Die grundlegenden, sehr häufig zitierten Arbeiten sind die von Horton 1969 und Davidge 1972, in denen zum ersten Mal systematische Oxidationsuntersuchungen an Si_3N_4 -Pulvern /205/ und an RBSN /210/ vorgestellt wurden.

4.3.1 Si_3N_4 -Pulver und CVD-Materialien

Die Ergebnisse systematischer Oxidationsuntersuchungen an Pulvern und an CVD-Materialien sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit des parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten ist in der Abbildung 4.8 wiedergegeben. Der direkte Vergleich der Daten wird dadurch erschwert, daß sehr unterschiedliche Ausgangsmaterialien (Herstellungsverfahren, Korngröße, spezifische Oberfläche, Verunreinigungen) und die verschiedensten Oxidationsbedingungen (trockene oder feuchte Luft bzw. Sauerstoff, Druck, Temperatur, Zeit) gewählt wurden. Weiterhin sind als Maß für die Oxidation entweder die Dicke der entstehenden SiO_2 -Schicht, oder die auf die Oberfläche bezogene Massenzunahme angegeben.



C=CVD-SN, P=Si₃N₄-Pulver, M1 =SiC/Si₃N₄-Mischkörper, M2 =Si₃N₄/Si₂ON₂/SiC-Mischkörper

Abbildung 4.7: Veröffentlichungen zum Oxidationsverhalten von Si₃N₄

| Material | Atmosphäre | Temperatur [°C] | Unters.-Dauer [h] | Par. Geschw. Koeffizient [g ² /cm ⁴ h] | Aktivierungsenergie [kJ/mol] | SiO ₂ -Modifikation | Lit. Stelle | | | | | |
|--|--|--|---|--|---|--------------------------------|-------------|-----|-------------------------|-----|-------------------|-----|
| < 105 μm 2 m ² /g 0.3% Fe | O ₂ , tr. | 1127 | 5 | 3,7 · 10 ⁻¹³ | 255 | Tridymit (Tr.) | 205 | | | | | |
| | | 1198 | 3 | 8,7 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | | |
| | | 1270 | 1 | 2,5 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1337 | 0,5 | 5,6 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | Luft, tr. | 1127 | 5 | 1,5 · 10 ⁻¹³ | 284 | Tr. | | | | | | |
| | | 1199 | 5 | 4,6 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | | |
| | | 1270 | 2 | 1,3 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1339 | 0,5 | 3,8 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| 10 μm 1,3 m ² /g 0,26% Fe 0,05% Mn 0,04% Ca 0,02% Mg | O ₂ , tr. | 1000 | 6 | 4,8 · 10 ⁻¹⁴ | 356 (1000-1200°C) | | 213 | | | | | |
| | | 1050 | 6 | 1,7 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | | |
| | | 1200 | 6 | 4,6 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1300 | 6 | 7,3 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1400 | 6 | 9,6 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1500 | 4 | 8,5 · 10 ⁻¹¹ | | | | | | | | |
| | Luft, tr. | 1600 | 4 | 1,6 · 10 ⁻¹⁰ | 612 (1000-1200°C) 69 (1200-1400°C) 380 (1400-1600°C) | | | | | | | |
| | | 1000 | 6 | 1,5 · 10 ⁻¹⁵ | | | | | | | | |
| | | 1050 | 6 | 1,3 · 10 ⁻¹⁴ | | | | | | | | |
| | | 1200 | 6 | 3,8 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1300 | 6 | 4,8 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1400 | 6 | 7,5 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1600 | 4 | 1,4 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| | | 30-40 μm α/β = 1,4 1,9 m ² /g | O ₂ p _{O₂} = 40 mbar | 1100 | | | | 4 | 9,8 · 10 ⁻¹¹ | 147 | Cristobalit (Cr.) | |
| 1150 | 4 | | | 1,5 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| 1200 | 4 | | | 2,5 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| 1250 | 4 | | | 3,5 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| 1300 | 4 | | | 4,9 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| 30-40 μm α/β = 2 1,8 m ² /g | 1100 | | 4 | 3,2 · 10 ⁻¹⁰ | 146 | Cr | | | | | | |
| | 1150 | | 4 | 5,1 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| | 1200 | | 4 | 7,7 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | |
| | 1250 | | 4 | 1,1 · 10 ⁻⁹ | | | | | | | | |
| | 1300 | | 4 | 1,6 · 10 ⁻⁹ | | | | | | | | |
| α (aus CVD-Prozß) 6 m ² /g | O ₂ , tr. | 1200 | 3,5 | 2,5 · 10 ⁻¹³ | 259 (1200-1300°C) | | Cr. | 226 | | | | |
| | | 1250 | 3,5 | 4,4 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | | |
| | | 1300 | 3,5 | 1,0 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | | 1350 | 2 | 1,7 · 10 ⁻¹² | | | | | | | | |
| | β (aus Nitridierung) 1% Fe 3 m ² /g | O ₂ , tr. | 1400 | 1,5 | 4,8 · 10 ⁻¹² | | | | 284 (1200-1350°C) | | | |
| | | | 1200 | 3,5 | 1,3 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | |
| | | | 1250 | 3,5 | 2,7 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | |
| | | | 1300 | 3,5 | 4,8 · 10 ⁻¹³ | | | | | | | |
| | | O ₂ , tr. | 1350 | 2 | 1,2 · 10 ⁻¹² | | | | | | | |
| | | | 1400 | 1,5 | 4,5 · 10 ⁻¹² | | | | | | | |
| | | | α/β > 1 37-44 μm 4,7 m ² /g 1% Fe, 0,6% Al 0,1% Ca | 1144 | 2,5 | 2,8 · 10 ⁻¹² | | | | 460 | Cr. | 187 |
| | | | | 1190 | 2 | 2,6 · 10 ⁻¹² | | | | | | |
| 1210 | 1,5 | 4,2 · 10 ⁻¹¹ | | | | | | | | | | |
| 1228 | 0,5 | 1,1 · 10 ⁻¹⁰ | | | | | | | | | | |

Tabelle 4.1: Ergebnisse von Oxidationsuntersuchungen an Si₃N₄-Pulvern

| Material | Atmosphäre | Temperatur [°C] | Unters.-Dauer [h] | Par. Geschw. Koeffizient [g ² /cm ⁴ h] | Aktivierungsenergie [kJ/mol] | SiO ₂ -Modifikation | Lit. Stelle |
|--|--|---------------------------------------|-------------------|--|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| SiH ₄ -NH ₃ -CVD auf Si | O ₂ , tr. | 1230 | 24 | 3,2 · 10 ^{-11*} | 368 | | 207 |
| | | 1260 | 24 | 5,8 · 10 ⁻¹¹ | | | |
| | O ₂ , f. | 1100 | 24 | 6,8 · 10 ⁻¹³ | | | |
| SiCl ₄ -NH ₃ -CVD auf C, α | Luft | 1410 | 260 | 4,4 · 10 ^{-10**} | | Cr. | 217 |
| | | 1550 | 260 | 1 · 10 ⁻¹⁰ | | | |
| SiF ₄ -NH ₃ -CVD auf C, α | Luft | 1350 | 65 | 1,6 · 10 ⁻⁹ | | | 228 234 |
| SiCl ₄ -NH ₃ -CVD auf C, α amorph | O ₂ , tr. | 1550 | 9,5 | 2,1 · 10 ⁻⁹ | 242 | Cr. | 237 |
| | | 1570 | 9,5 | 2,4 · 10 ⁻⁹ | | | |
| | | 1600 | 9,5 | 3,2 · 10 ⁻⁹ | | | |
| | | 1650 | 9 | 8,0 · 10 ⁻⁹ | | | |
| | Luft | 1550 | 176 | 1,3 · 10 ⁻¹⁰ | 418 | Cr. | |
| | | O ₂ , tr. | 1550 | 10 | | | 5,3 · 10 ⁻¹⁰ |
| | | 1580 | 10 | 8,6 · 10 ⁻¹⁰ | | | |
| | | | 1600 | 9 | 1,1 · 10 ⁻¹⁰ | | |
| | | | 1630 | 6 | 2,1 · 10 ⁻⁹ | | |
| | SiH ₃ -NH ₃ -CVD auf Si amorph | O ₂ , 1ppmH ₂ O | 1000 | 6 | 1,4 · 10 ^{-12***} | 221 | |
| 1100 | | | 6 | 6,2 · 10 ⁻¹² | | | |

* = aus Schichtdicke berechnet

** = Oberfläche nicht genau bekannt

*** = aus Abnahme der Si₃N₄-Dicke berechnet

Tabelle 4.2: Ergebnisse von Oxidationsversuchen an CVD-Si₃N₄-Materialien

Für die Abbildung 4.8 wurden alle parabolischen Oxidationsgeschwindigkeitskoeffizienten in die Dimension Masse²/Länge⁴ · Zeit umgerechnet, wobei für die Dichte von SiO₂ der Wert ρ = 2,2 g/cm³ angenommen wurde.

Aus den genannten Gründen ergeben sich z.B. bei 1200°C Unterschiede des Geschwindigkeitskoeffizienten von mehr als drei Größenordnungen und Aktivierungsenergien im Temperaturbereich 1200 bis 1300°C von 69 /213/ bis 368 kJ/mol /207/. Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden aus den Originalarbeiten entweder aus Tabellen oder graphischen Darstellungen entnommen und daraus die Aktivierungsenergien berechnet. In mehreren Fällen konnten die in den Originalarbeiten angegebenen Werte nicht verifiziert und deshalb erst nach Korrektur übernommen werden. So berechnete Ebi /213/ die Aktivierungsenergien aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten in der

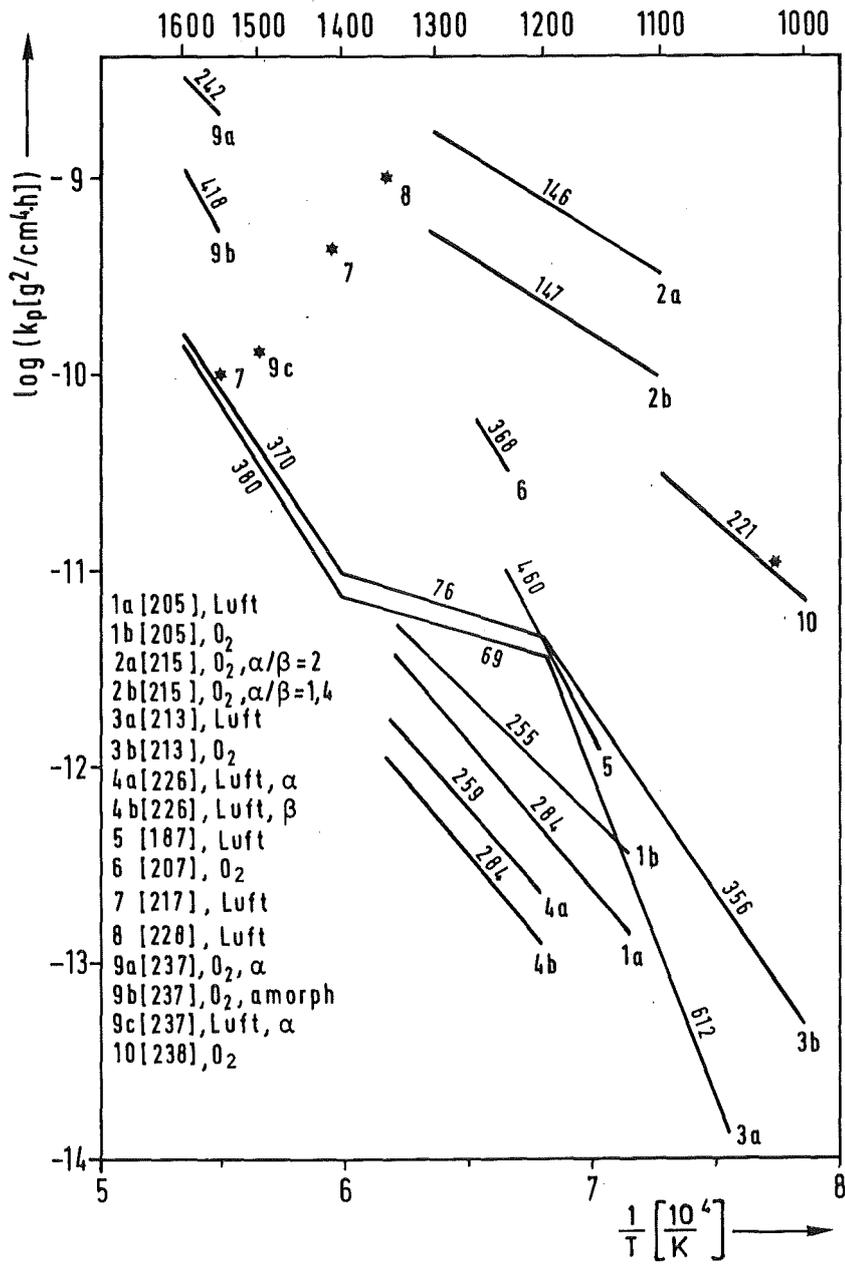


Abbildung 4.8: Parabolische Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und Aktivierungsenergien für die Si₃N₄-Oxidation

Dimension Masse/Länge² · Zeit, so daß die Aktivierungsenergie von $\sqrt{k_p}$ berechnet wurde, wodurch seine Aktivierungsenergien um den Faktor 2 zu klein sind. Die von Mukerjee /230/ angegebene Aktivierungsenergie von 293 kJ/mol konnte sowohl aus seiner Darstellung der Oxidationsisothermen wie auch aus dem Arrheniusdiagramm nicht verifiziert werden; aus diesen Darstellungen ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 460 kJ/mol. Schließlich wurde von Chramova /238/ die Oxidation von dünnen Si₃N₄-Filmen untersucht und die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Abnahme der Filmdicke errechnet. Diese Werte wurden direkt mit den Werten von Fränz /211/ für die Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums einer SiO₂-Schicht verglichen und eine Aktivierungsenergie von 217 kJ/mol errechnet. Die auf das SiO₂-Wachstum umgerechneten Werte von Chramova ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,18 \text{ g/cm}^3$) sind nicht mehr mit denen von Fränz zu vergleichen; es ergibt sich zwar eine ähnliche Aktivierungsenergie von 221 kJ/mol, jedoch liegen die Geschwindigkeitskoeffizienten auf einem anderen Niveau.

In der Literatur werden die CVD-Materialien als besonders oxidationsbeständig beschrieben. Der direkte Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten für die CVD-Materialien und die Si₃N₄-Pulver läßt jedoch zunächst den umgekehrten Schluß zu. Da die Reaktionskinetik im heterogenen System Gas:Festkörper von der Größe der reaktiven Oberfläche bestimmt wird, ist die Ursache für diese Diskrepanz in der nicht genau bestimmten Oberfläche bei den Pulveruntersuchungen und auch zum Teil bei den CVD-Materialien zu suchen. Die gemessenen Massenzunahmen sind im allgemeinen auf die vor der Oxidationsuntersuchung gemessene BET-Oberfläche bezogen, für welche Werte zwischen 1,3 m²/g /213/ und 6 m²/g /226/ angegeben werden. Während der Oxidation wird diese Oberfläche jedoch aus mehreren Gründen sehr stark verringert: Die Pulverpartikel können im Verlauf der Oxidationsbehandlung durch Brückenbildung zusammensintern, die Oberfläche der Partikel wird durch den Verbrauch an Si₃N₄ kleiner und die zunächst zugänglichen Poren in den Pulverpartikeln werden durch die Oxidschicht verschlossen.

Durch die Brückenbildung ergibt sich eine Abhängigkeit der Massenzunahme von der Schütthöhe der Pulver, die besonders bei höheren Temperaturen erheblich sein kann. Für die Oxidation von SiC-Pulvern bei 1600°C ergibt sich z.B. nach einer Oxidationszeit von 6 Stunden eine Verringerung der Massenzunahme um den Faktor 5 bei einer Erhöhung der Schütthöhe um den Faktor 9; bei niedrigeren Temperaturen ist der Einfluß wesentlich geringer /239/.

Die Änderung der Oberfläche durch den Verbrauch von Si₃N₄ wird von Ebi /213/ mit einer Korrekturformel berücksichtigt. Die Abnahme der Oberfläche beträgt z.B. für einen Oxidationsgrad von 0,3 etwa 10%.

Den größten Einfluß auf die Oberflächenänderung während der Reaktion übt sicherlich das Zuwachsen von in den Pulverpartikeln vorhandenen Porenkanälen aus, wie es auch bei der RBSN-Oxidation der Fall ist (siehe Abschnitt 4.3.3). Da die Pulver fast ausschließlich durch Nitridierung von Si-Partikeln hergestellt werden (nur Mitomo /226/ verwendete ein aus der Gasphase abgeschiedenes α -Si₃N₄-Pulver), ist es naheliegend, daß auch die Si₃N₄-Pulverpartikel, ähnlich wie RBSN-Formkörper, porös sind. Indizien dafür liefern die Ergebnisse von Horton /205/ und Tétard /215/: Horton fand, daß die spezifische Oberfläche mit etwa 2 m²/g unabhängig war von der jeweils gewählten Kornfraktion und außerdem etwa 100 mal größer war als die aus der Partikelgröße errechnete spezifische Oberfläche, woraus er schloß, daß es sich bei seinem Pulver um Agglomerate handelte. Der große Unterschied zwischen der wahren und der errechneten Oberfläche und die Tatsache, daß sich die Oxidationsraten auch von sehr stark unterschiedlichen Kornfraktionen kaum unterscheiden, sind Beweise für die Mikroporosität der Pulver. Tétard führte oxidationsbegleitende Messungen der spezifischen Oberfläche durch; dabei zeigte sich, daß z.B. bei 1300°C die spezifische Oberfläche von 1,7 m²/g auf 0,7 m²/g bei einem Reaktionsgrad von $\alpha = 0,1$ und auf nur noch 0,22 m²/g bei $\alpha = 0,3$ zurückging. Diese Reaktionsgrade wurden schon nach Oxidationszeiten von 4 bzw. 35 Minuten erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Effekt vermutlich schwächer ausgeprägt.

Die auf die wahre Oberfläche bezogenen Oxidationsraten von Tétard /215/ liegen denn auch über denjenigen von CVD-Materialien (siehe Abbildung 4.8). Korrigiert man z.B. den von Horton für 1270°C angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten mit der von Tétard gemessenen Oberflächenabnahme, so ergibt sich ein Wert von $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{h}$; dieser ist vergleichbar mit dem von Tétard für 1300°C angegebenen Wert von $5 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{h}$. Da die Oberflächenabnahme mit steigender Temperatur größer ist, müssen auch die Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechend stärker korrigiert werden, was zu höheren als den angegebenen Aktivierungsenergien führen würde.

4.3.2 Struktur von SiO_2 und Vergleich des Oxidationsverhaltens von Si_3N_4 mit dem Sauerstofftransport durch SiO_2 .

Im Gegensatz zur Oxidation von Metallen, bei denen der Materietransport mittels geladener Teilchen oft durch die Schicht zur Grenzfläche Schicht/Luft erfolgt (Wagnersche Oxidationstheorie /240/), ist bei den Siliziumbasiswerkstoffen der Transport von Sauerstoff zur Schicht/Matrix-Grenzfläche geschwindigkeitsbestimmend. Die Siliziumdiffusion durch SiO_2 ist je nach Temperatur um 3 bis 6 Zehnerpotenzen geringer als die Sauerstoffdiffusion und spielt somit für die Oxidation keine Rolle /241,242/. Es ergibt sich eine erheblich niedrigere Oxidationsrate als bei den meisten Metallen; so ist der parabolische Geschwindigkeitskoeffizient für die Oxidation des Eisens zwischen 800 und 1000°C um den Faktor 10^7 größer als der für Silizium /243/.

Die bei der passiven Oxidation entstehende SiO_2 -Schicht kann im amorphen oder kristallinen Zustand vorliegen. Die bei einem Druck von 1 bar möglichen SiO_2 -Phasen sind in der Abbildung 4.9 dargestellt /78,244,245/. Gemäß Phasendiagramm geht beim Erhitzen von Raumtemperatur aus Quarz in Tridymit, anschließend in Cristobalit und schließlich in die Schmelze über. Die drei erwähnten kristallinen Phasen durchlaufen noch displazive Umwandlungen. Beim Abkühlen bilden sich wegen der hohen Viskosität der Schmelze die kristallinen Phasen nicht aus, da die bereits stark vernetzten Tetraeder sich nicht schnell genug ordnen können /78/. Die Auskristallisation erfolgt erst durch längeres Tempern. Dies führt bei reinem SiO_2 -Glas im Temperaturbereich zwischen 1000 und

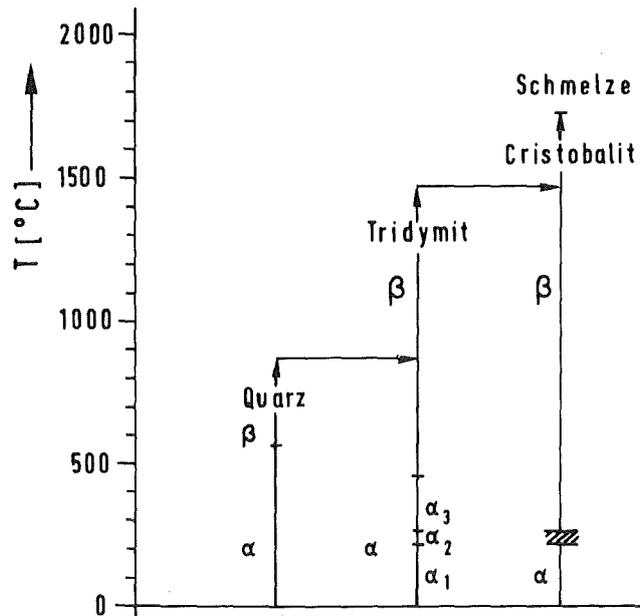


Abbildung 4.9: Bei einem Druck von 1 bar stabile SiO₂-Phasen

1200°C zu Quarz und Christobalit, während oberhalb dieser Temperaturen nur Cristobalit gebildet wird; die eigentlich in diesem Bereich stabile Phase Tridymit wird nur unter Zusatz von Fremdstoffen, sogenannten Mineralisatoren gebildet /78,246,247/. Fremdstoffe und die Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflussen sehr stark den Beginn der Kristallisation und die Kristallisationsgeschwindigkeit sowie die Art der entstehenden Phasen /248-251/.

Die bei der Oxidation von Si, SiC und Si₃N₄ entstehende kristalline SiO₂-Phase ist Cristobalit. Tridymit wurde nur in wenigen Fällen gefunden /205, 213,218,252/. Alle SiO₂-Phasen sind aus SiO₄-Tetraedern aufgebaut, die über ihre Ecken verknüpft sind. Im Glas sind die Tetraeder ungeordnet, vorwiegend in Ringen zu 5, 6 und 7 Tetraedern zusammengeschlossen. An Vernetzungsfehlern können die Restvalenzen leicht mit Fremdstoffen, z.B. Na und OH abgesättigt werden /78, 253/. In Mikrokristalliten können die SiO₄-Tetraeder in der Struktur der stabilen kristallinen SiO₂-Phasen angeordnet sein, die aus geordneten 6er SiO₄-Ringen besteht /254,255/.

Das Netzwerkmodell und das Mikrokristallit-Modell sind keine sich widersprechenden Modelle, vielmehr ergänzen sie sich, denn die nur wenige Gitterabstände großen Mikrokristallite müssen zu einer kompakten Struktur verknüpft werden. Die Verknüpfung der beiden Modelle ergibt ein "Semi-Fernordnungs-

modell" /255/ mit über geringe Distanzen ferngeordneten mikrokristallinen Bereichen und nahgeordneten (SiO_4 -Tetraeder) Verknüpfungen.

Die SiO_2 -Modifikation mit der höchsten Symmetrie ist β -Cristobalit mit einer Diamantgitteranordnung der Si-Atome und dem Sauerstoff als Brückenatom zwischen den Si-Atomen. Diese kubische Struktur ist eine Idealstruktur. In neueren Arbeiten /256,257/ wird eine tetragonale Struktur mit den Flächen- π -diagonalen der kubisch flächenzentrierten Struktur als Basis und der a-Achse der kfz-Struktur als c-Achse des tetragonalen Gitters angenommen, die die Verzerrung der SiO_4 -Tetraeder und die beobachteten Si-O-Si-Bindungswinkel besser wiedergibt; in gut geordnetem Zustand stimmt diese tetragonale Struktur mit der kubischen überein, wobei $c_0 = 0,7131 \text{ nm} \cong a_0$ im kfz-Gitter und a_0 des tetragonalen Gitters $c_0 / \sqrt{2}$ ist /256/. Die Abbildung 4.10 zeigt die kfz-Elementarzelle des β -Cristobalits mit den Atomradien entsprechend dem kovalenten Bindungsmodell. Der Gitterparameter ist wegen der besseren Darstellbarkeit im doppelten Maßstab der Atomradien dargestellt.

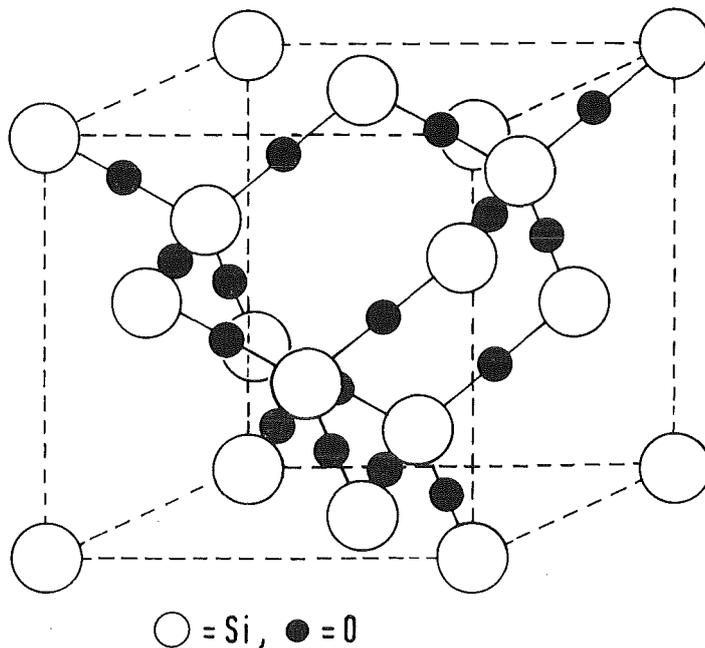


Abbildung 4.10: Gitteraufbau von β -Cristobalit
(kovalentes Bindungsmodell)

Die Radien der Bausteine sind im kovalenten Fall 0,117 nm (Si) und 0,066 nm (O), während sie bei ionischer Bindung 0,039 nm (Si^{4-}) und 0,132 nm (O^{2-}) betragen /241,253/. Die Ausbildung der SiO_4 Tetraeder ist auf das sp^3 -Hybridorbital des Siliziums zurückzuführen; es werden σ - und π -Bindungen mit dem Sauerstoff gebildet, wobei die π -Bindung für die große Stabilität auch der nichtkristallinen Struktur verantwortlich ist, da dadurch die Rotation der Bausteine behindert ist /255,258,259/. Die Verknüpfung der Tetraeder ist durch den ionischen Anteil der Bindung bestimmt, da durch diese Anordnung die Si-Kationen den größtmöglichen Abstand voneinander haben /253/. Der ionische Anteil der gemischt kovalent-ionischen Bindung wird durch die Ionizität f_i beschrieben. Für SiO_2 ergibt die Berechnung aus der Differenz der Elektronegativitäten der beiden Elemente Si und O den Wert $f_i=0,45$ /253/; aus der Dielektrizitätskonstanten und der Struktur wurde für Cristobalit $f_i=0,64$ errechnet /255/.

Hoch Cristobalit nimmt ein dem SiO_2 -Glas sehr ähnliches Molvolumen ein (β -Cristobalit $27,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Glas $27,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 0 K /260/); außerdem sind die Si-O-Si-Winkel und Si-O-Abstände sehr ähnlich. Daraus wird geschlossen, daß Glas eine gestörte Cristobalit-Struktur besitzt /254, 260/. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Auskristallisation des Glases zu β -Cristobalit führt.

Bei der Abkühlung wandelt sich β -Cristobalit in den tetragonalen α -Cristobalit um mit einer Änderung des Molvolumens von 4,03 %; im tetragonalen Gitter erfolgt in a-Richtung eine Kontraktion um 0,93 % und in c Richtung um 2,1 % /257/. Die mechanischen Spannungen, welche zwischen verschiedenen angeordneten Kristalliten entstehen, führen zu Rissen im SiO_2 -Material. Die Umwandlungstemperatur hängt sehr stark vom Fehlordnungsgrad des Cristobalits ab, außerdem tritt eine Hysterese zwischen α - β und β - α Umwandlung auf. Die höchsten Umwandlungstemperaturen ergeben sich bei gut geordnetem Cristobalit, der bei hohen Temperaturen ($> 1600^\circ\text{C}$) gebildet wurde, mit 275°C α - β und 240°C β - α Umwandlung /78,245,261/. Bei fehlgeordnetem Cristobalit kann die α - β Umwandlung schon bei 200°C und die β - α Umwandlung bei 150°C erfolgen /261/. Die Hysterese ist am stärksten ausgeprägt bei neugebildetem Cristobalit /259,262/.

Die Diffusion des Sauerstoffs erfolgt bei einer glasigen SiO₂-Schicht als Volumendiffusion und im Falle einer kristallinen Schicht als Volumen- und Korngrenzendiffusion. Da die Glasstruktur als gestörte Cristobalitstruktur aufgefaßt werden kann, liegt es nahe, die Volumendiffusion des Sauerstoffs durch SiO₂-Glas und Cristobalit anhand der Cristobalitstruktur zu diskutieren. Dies wurde von Schaeffer /241/ für β-Cristobalit mit stark kovalentem Charakter, bei welchem das Radienverhältnis $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}} > 1$ und daher günstig für den Sauerstofftransport ist, getan.

Die Sauerstoffdiffusion im SiO₂ ist möglich über die Diffusion von Netzwerksauerstoff D_{O} und molekular im SiO₂ gelöstem Sauerstoff D_{O_2} . Da der Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizient proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist und die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorgangs mit ca. 100 kJ/mol wesentlich kleiner ist als die Bindefestigkeit der Si-O-Einzelbindung mit 465 kJ/mol und somit ein eigentliches Aufbrechen der Si-O-Bindung nicht stattfindet, wird geschlossen, daß die Mitwirkung von molekular gelöstem Sauerstoff entscheidend für die Diffusion ist /241,263,264/. Dabei ist das O₂-Molekül ein Vehikel für den Transport des Netzwerk-Sauerstoffs, der mit einem in seiner Nähe befindlichen O₂-Molekül ausgetauscht wird und für den der molekulare Sauerstoff einen interstitiellen Defekt darstellt /241,265,266/. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die parabolische Oxidation in der Dimension Länge²/Zeit können mit dem Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in SiO₂ verglichen werden /267/

$$k_p = 2D_{\text{O}_2} \cdot \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}}} \quad (4.32)$$

wenn $c_{\text{O}_2} \ll c_{\text{O}}$ ist; dies wird für SiO₂ mit $c_{\text{O}_2}/c_{\text{O}} \approx 10^{-6}$ gut erfüllt /268/.

Der Diffusionskoeffizient des Netzwerksauerstoffs ist mit den Konzentrationen und dem Diffusionskoeffizienten für molekularen Sauerstoff wie folgt verknüpft /241,263/:

$$D_{\text{O}} \cdot c_{\text{O}} = D_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (4.33)$$

Mit Gleichung (4.32) ergibt sich

$$k_p = 2D_{\text{O}} \quad (4.34)$$

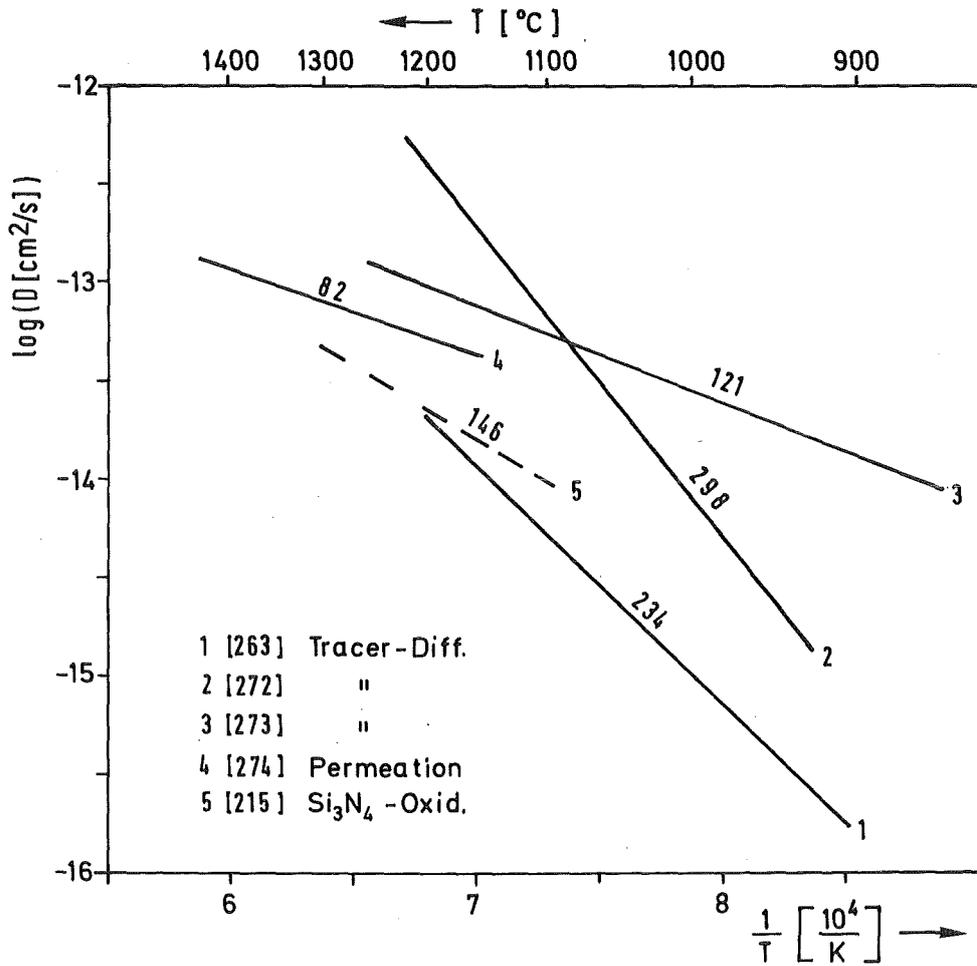


Abbildung 4.11: Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten in SiO₂

In der Abbildung 4.11 sind die von verschiedenen Autoren gemessenen Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten zusammengestellt. Zum Vergleich wurde der aus dem parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Si₃N₄-Oxidation errechnete Diffusionskoeffizient mit eingetragen. Verwendet wurden die Daten von Tétard /215/, die auf die wahre Oberfläche korrigiert sind. Dies fügt sich gut in das "Gesamtbild" ein. Die anderen Werte für die Pulveroxidation aus Abbildung 4.8 würden sich auf einem erheblich niedrigeren Niveau befinden. Der Grund für die geringeren Oxidationsraten kann, neben der nicht genau bekannten Oberfläche, auch die Hemmung der Oxidationsreaktion durch den freigesetzten Stickstoff sein. Die Stickstofflöslichkeit und der N₂-Diffusionskoeffizient in Glas sind zwar erheblich niedriger als die Werte des Sauerstoffs /241/, jedoch ist der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs für die Reaktion (4.13) erheblich höher als der Sauerstoffdruck,

so daß die O₂-Diffusion geschwindigkeitsbestimmend bleibt. Das Vorhandensein von N₂ in der Schicht reduziert aber die Menge des löslichen Sauerstoffs c^* , wodurch die Oxidationsrate vermindert wird (Gleichung 4.24b).

| Material | Temperaturbereich [°C] | Aktivierungsenergie [kJ/mol] | Lit. Stelle |
|---|------------------------|------------------------------|-------------|
| SiO ₂ -erschm. (teilw. Krist.) | 848-938 | 131 | 269 |
| SiO ₂ -Glas | 950-1078 | 113 | 270,271 |
| SiO ₂ -Glas-fäden | 900-1200 | 234 | 263 |
| Quarz | 1010-1220 | 230 | |
| SiO ₂ -Glas-fäden | 925-1225 | 298 | 272 |
| SiO ₂ -Glas-fäden | 850-1250 | 121 | 273 |
| SiO ₂ -Glas-fäden | 1150-1430 | 82 | 274 |

Tabelle 4.3: Aktivierungsenergien für die Sauerstoffdiffusion durch SiO₂

Die Aktivierungsenergien schwanken auch bei den Diffusionsmessungen stark (Tabelle 4.3). Schaeffer /241/ vermutet, daß die hohen Aktivierungsenergien auf zu kurze Meßzeiten zurückzuführen sind, wo neben der Volumendiffusion noch die Phasengrenzreaktion Gas/Festkörper eine Rolle spielt.

Aktivierungsenergien für die Oxidation von Silizium und Siliziumcarbid sind in den Tabellen 4.4 und 4.5 aufgelistet. Für die Oxidation von Si₂ON₂-Pulver in Sauerstoff ($p_{O_2} = 40$ mbar) im Temperaturbereich 1100 - 1250°C wurde eine Aktivierungsenergie von 146 kJ/mol gemessen /212,295/.

Häufig finden sich Werte um 100 ± 20 kJ/mol wie auch für die Diffusion durch Glas, aber auch erheblich höhere Aktivierungsenergien wurden, wie auch bei der Si₃N₄-Oxidation, gemessen. Die sehr hohen Werte (>300 kJ/mol besonders bei /213, 292/) könnten bei niedriger Temperatur (<1200°C) auf einen noch starken linearen Anteil des linear-parabolischen Oxidationsverhaltens und bei hohen Temperaturen (>1400°C) auf die Erweichung der

| Material | Atmosphäre | Temperaturbereich [°C] | Aktivierungsenergie [kJ/mol] | SiO ₂ -Modifikation | Lit. Stelle |
|---------------------------|---|------------------------|---|--------------------------------|-------------|
| Einkristall | O ₂ pO ₂ variab. | 790-925 | 150 | | 275 |
| erschmolzen 99,95% Si | O ₂ , trocken | 1200-1360 | 180 | Cr. | 276 |
| erschmolzen hochrein | O ₂ | 700-1100 | 167 | amorph. (am.) | 277 |
| Einkristall (111)Ebene | O ₂ , tr. O ₂ , feucht | 1100-1300 1100-1300 | 128 77 | | 278 |
| (111) | O ₂ , tr. O ₂ , f. | 800-1200 920-1200 | 120 68 | am. am. | 194 |
| (111) | O ₂ , tr. O ₂ , f. | 950-1100 995-1200 | 125 85 | am. am. | 279 |
| (111) | O ₂ , tr. | 900-1150 | 130 | | 280 |
| (111) | O ₂ , f. pO ₂ variab. | 850-1000 | 83-138 je nach p _{H₂O} | | 281 |
| (111) | O ₂ , tr. | 900-1350 | 115 | am. | 265 |
| Einkristall | O ₂ , tr. | 1000-1260 | 97 | | 207 |
| Einkristall | O ₂ , tr. O ₂ , tr. | 1200-1390 1200-1390 | 117 272 | am. Cr. | 221 |
| (100) | O ₂ , tr. | 780-980 | 197 | | 282 |
| Einkristall | O ₂ , f. | 900-1100 | 66-100 je nach p _{H₂O} | | 283 |

Tabelle 4.4: Aktivierungsenergien für die Oxidation von Silizium

Oxidschicht mit dadurch veränderten Diffusionsbedingungen zurückzuführen sein. Aktivierungsenergien für die Viskosität von Gläsern zeigen ähnliche Werte /241/. Bei Anwesenheit von Cristobalit in der SiO₂-Schicht ergaben sich andere Aktivierungsenergien als bei rein amorphen Schichten, jedoch sind diese Änderungen nicht einheitlich. Bei Si wurde ein starker Anstieg /221/ und bei SiC ein Abfall /287,291/ beobachtet.

Die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Oxidation mit dem Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch SiO₂ /296,297/, die oft ähnlichen Aktivierungsenergien und die beobachtete lineare Druckabhängigkeit der Oxidation /194,280,288/ sprechen für die O₂-Moleküldiffusion. Bei der Oxidation von Silizium ist eine quadratische Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Druck /287,288/ und eine Abhängigkeit von angelegten elektrischen Feldern gefunden worden /298/. Die Messung der elektrischen

| Material | Atmosphäre | Temperaturbereich [°C] | Aktivierungsenergie [kJ/mol] | SiO ₂ -Modifikation | Lit. Stelle |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------|
| Pulver | O ₂ , Luft | 1000-1200 | 264 | | 284 |
| Pulver (250 μm) | O ₂ | 1100-1300 | 335 | Cr. | 285 |
| | Luft | 1300-1500 | 209 | Cr. | |
| Pulver (200 μm) | O ₂ | 1200-1500 | 276 | am. | 286 |
| Pulver (37-44 μm) | O ₂ , tr. | 903-1600 | 110 | am. | 287 288 |
| | | 1215-1600 | 84 | Cr. | |
| Pulver (37-44 μm) | O ₂ , tr. | 1300-1556 | 190 | am. | 289 |
| Pulver (63 μm) | O ₂ , tr. Luft, tr. | 1100-1500 | 150 | | 290 |
| Pulver (37-44 μm) | O ₂ , f. | 1218-1409 | 88 | Cr. + Tr. | 252 |
| Pulver (40-63 μm) | Luft | 1000-1300 | 142 | am. | 291 |
| | | 1200-1500 | 81 | Cr. | |
| Pulver (40-63 μm) | O ₂ , tr. | 1000-1200 | 325 | am. | 213 292 |
| | | 1200-1400 | 158 | Cr. | |
| | | 1400-1600 | 494 | Cr. | |
| | Luft, tr. | 1000-1200 | 310 | am. | |
| | | 1200-1400 | 176 | Cr. | |
| | | 1400-1600 | 556 | Cr. | |
| Einkristall | O ₂ | 970-1245 | 196 | | 293 |
| | | | | | 294 |

Tabelle 4.5: Aktivierungsenergien für die Oxidation von Siliziumcarbid

Leitfähigkeit von SiO₂ im Temperaturbereich 400 - 600°C ergab ähnliche Aktivierungsenergien wie für die Sauerstoffselbstdiffusion, wobei als Leitungsmechanismus die Bildung und der Transport von interstitiellen O²⁻-Ionen vorgeschlagen wurde /299/. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus elektrischen Transportdaten bei höheren Temperaturen führte zu dem Ergebnis, daß der errechnete Wert für die O²⁻-Ionen erheblich geringer ist als der gemessene Diffusionskoeffizient /300/, außerdem ist durch den hohen Anteil der nahgeordneten Tetraeder im SiO₂ die Konzentration an ionischen Defekten sehr gering /266/. Welche Spezies im Einzelfall geschwindigkeitsbestimmend ist, ist nach dem heutigen Kenntnisstand noch nicht hinreichend gesichert.

Neben der Diffusion der oxidierenden Spezies werden von Tiller /301/ auch Volumeneffekte als mitbestimmende Faktoren bei der Si-Oxidation angeführt. Da das Volumen des sich bildenden SiO_2 um den Faktor 2,3 größer ist als das des verbrauchten Siliziums muß ein ausreichendes Angebot an freiem Volumen an der SiO_2/Si -Grenzfläche vorhanden sein, um dem Sauerstoff die Reaktion zu SiO_2 zu ermöglichen; dies kann durch den Transport von Leerstellen in die Grenzfläche oder durch viskoses Fließen der Schicht bereitgestellt werden, so daß einer dieser Mechanismen geschwindigkeitsbestimmend werden könnte. Bei der Si_3N_4 -Oxidation sind die Verhältnisse etwas günstiger, da das SiO_2 -Volumen nur um den Faktor 1,86 größer ist als das verbrauchte Siliziumnitridvolumen.

4.3.3 Reaktionsgesinterte Materialien

Das Oxidationsverhalten des RBSN weist durch die immer vorhandene Porosität verschiedene Besonderheiten auf. Schon in ersten Untersuchungen wurde erkannt, daß zunächst ein sehr starker Angriff stattfindet, danach aber auch nach längeren Oxidationszeiten nur mehr eine sehr geringe Massenzunahme erfolgt /196/, woraus geschlossen wurde, daß eine schützende Oxidschicht auf der Probe gebildet wird /199/. Die RBSN - Oxidation erfolgt als mehrstufiger Prozess /210/: Im ersten Stadium findet die Reaktion sowohl an der geometrischen als auch an der von den Poren gebildeten inneren Oberfläche statt (äußere und innere Oxidation); wenn die Porenhäuse mit SiO_2 gefüllt sind und dadurch der Sauerstofftransport in das Poreninnere sehr stark gehemmt ist, erfolgt der weitere oxidative Angriff nur noch an der geometrischen Oberfläche. Dadurch daß die innere Oberfläche um etwa vier Größenordnungen größer ist als die geometrische Oberfläche, sind die Oxidationsraten im ersten Stadium erheblich größer als im zweiten Stadium. In beiden Stadien ist eine parabolische Reaktionskinetik gegeben, da die Diffusion durch die SiO_2 -Schicht, ob in den Poren oder an der Oberfläche, geschwindigkeitsbestimmend ist. Wegen der sich mit fortschreitender Oxidation verringernden Oberfläche zeigen die Oxidationsisothermen allerdings einen "parabolisch-asymptotisch-parabolischen" Verlauf.

| Dichte Bearbeitung [g/cm ³] | Atmosphäre | Tempe- ratur [°C] | Aufheiz- geschw. [K/min] | Zeit bis z. Er- reichen einer dichten Schicht [min] | Unters.- Dauer [h] | Messenzunahme [%] [mg/cm ²]* | SiO ₂ -Modifi- kation | Lit. Stelle | |
|--|---|-------------------------|--------------------------------|--|--------------------------|--|-------------------------------------|----------------|-----|
| 2,55 | Luft | 1400 | | | 600 | 8 | Cr. | 206 | |
| 2,53 (geschliffen) | Luft | 1000 | | | 150 | 5,4 | Cr. | 210 | |
| | | 1700 | | 25 | 100 | 2,0 | | | |
| | | 1400 | | 10 | 100 | 1,6 | | | |
| 2,4 | O ₂ , tr. | 900 | 25 | | 9 | 1,1 | Cr. | 213 | |
| | | 1000 | | 7 | 6,8 | | | | |
| | | 1050 | | 9 | 6,0 | | | | |
| | | 1200 | | 9 | 5,1 | | | | |
| | | 1400 | | 30 | 5,0 | | | | |
| | | 1600 | | 30 | 6,0 | | | | |
| | Luft, tr. | 1000 | | 8 | 3,0 | Cr. | | | |
| | | 1200 | 30 | 8 | 2,9 | | | | |
| | | 1400 | 30 | 8 | 3,5 | | | | |
| | | 1600 | 30 | 6 | 3,7 | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 2,5 | Luft, tr. | 1000 | s | | 6 | 0,6 | Cr. | 216 | |
| | | 1100 | | | 6 | 9,3 | | | |
| | | 1200 | | 240 | 6 | 13,0 | | | |
| | | 1400 | | 20 | 6 | 4,5 | | | |
| | | 1500 | | 10 | 4 | 2,6 | | | |
| | Luft, f. | 1000 | | 6 | 8,1 | Cr. | | | |
| | | 1100 | 240 | 6 | 17,0 | | | | |
| | | 1200 | 100 | 6 | 10,5 | | | | |
| | | 1300 | 30 | 6 | 4,9 | | | | |
| | | 1400 | 15 | 6 | 2,0 | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 2,44 (wie nitri- diert) (geschliffen) | Luft | 1200 | | | 100 | 1,8 | Cr. | 218 | |
| | | 1375 | | | 100 | 1,3 | | | |
| | | 1200 | | | 100 | 0,8 | | | |
| | | 1375 | | | 100 | 0,5 | | | |
| 2,4 | Luft | 1300 | l s | 180 | 20 | 2 | | 221 | |
| | | 1300 | | 15 | 20 | 0,4 | | | |
| 2,2 | Luft, tr. | 800 | 10 | | 20 | 0,1 | Cr. | 223 | |
| | | 900 | | | 20 | 0,3 | | | |
| | | 1000 | | | 12 | 0,5 | | | |
| | | 1200 | | | 43 | 1,2 | | | |
| | | 1300 | | | 43 | 2,1 | | | |
| | | 1400 | | | 43 | 2,7 | | | |
| | | 1500 | | 540 | 43 | 2,3 | | | |
| 2,4 (geschliffen) | Luft p _{H₂O} = 20 mb | 1330 | s | 80 | 3 | 3,5 | Cr. | 230 | |
| | | 1370 | | 40 | 1,2 | 2,3 | | | |
| | | 1412 | | 20 | 1,2 | 2,2 | | | |
| | | 2,7 (geschliffen) | | 1325 | 20 | 1 | | | 1,0 |
| | | | | 1350 | 15 | 1,5 | | | 0,8 |
| | | | | 1406 | 15 | 1,2 | | | 0,7 |
| 2,1 | Luft 2Vol% H ₂ O | 900 | | 500 h | 5000 | 8,7 | | 232 | |
| | | 1000 | | | 5000 | 16,8 | | | |
| | | 1100 | | | 5000 | 11,5 | | | |
| 2,31 | | 900 | | 100 h | 5000 | 9,6 | | | |
| | | 1000 | | | 5000 | 20,0 | | | |
| | | 1100 | | | 5000 | 6,3 | | | |
| 2,39 | | 900 | | 100 h | 5000 | 8,8 | | | |
| | | 1000 | | | 5000 | 10,8 | | | |
| | | 1100 | | | 5000 | 5,4 | | | |
| 2,5 | Luft | 900 | s | | 9 | 0,4 | | 233 | |
| | | 1000 | | | 9 | 1,3 | | | |
| | | 1100 | | | 9 | 1,9 | | | |
| | | 1200 | | 200 | 9 | 1,4 | | | |
| | | 1300 | | 90 | 9 | 1,2 | | | |
| | | | | | | | | | |

* auf die geometrische Oberfläche bezogen,
l = langsam aufgeheizt, s = schockartig aufgeheizt.

Tabelle 4.6: Ergebnisse von Oxidationsuntersuchungen an RBSN

Wegen des für RBSN typischen Oxidationsverlaufs ist es schwierig, die Temperaturabhängigkeit der RBSN-Oxidation quantitativ zu erfassen. Die Auswertung der zu Anfang parabolischen Oxidationsisothermen ergab Aktivierungsenergien von 318 kJ/mol (900-1000°C) /213/, 320 kJ/mol (900-1000°C) und 130 kJ/mol (1100-1200°C) /229/ sowie 218 kJ/mol (1330-1412°C) /187/. Versuche, den "asymptotischen" Kurvenverlauf quantitativ auszuwerten, sind bisher nicht bekannt geworden.

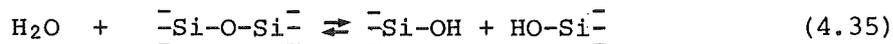
4.3.4 Oxidation in feuchter Atmosphäre

Auch bei der Oxidation von Siliziumnitrid in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bildet sich eine SiO₂-Schicht aus. Die Gewichtsisothermen zeigen ebenfalls einen parabolischen Verlauf /207,216/. Oxidationsversuche ergaben bei Si₃N₄ /197,205,207,211,213/, SiC /213,252,287,290/ und Si /194,278,279,291,283/ oft erheblich höhere Oxidationsraten als in trockener Atmosphäre. Eine Erhöhung der Massenzunahme um den Faktor 2 bis 14, je nach Temperatur, wurde sowohl an Si₃N₄-Pulvern /205,213/ und CVD-Material /207/, als auch an RBSN gemessen /216/. Beim RBSN trat der stärkste Effekt bei 1000°C auf /216/; bei Temperaturen > 1200°C war die Massenzunahme in feuchter Atmosphäre geringer als in trockener Luft, da die Poren sich durch die erheblich höhere Reaktionsgeschwindigkeit schneller verschlossen hatten.

Verschiedene Untersuchungen zeigten, daß die Aktivierungsenergien bei der Si-Oxidation in feuchter Luft geringer sind, als in trockener Luft /194,278,279,283/, in anderen Untersuchungen wurde je nach H₂O-Gehalt ein Anstieg und auch das Erreichen eines Maximums mit nachfolgendem Abfall der Aktivierungsenergie bei einem bestimmten H₂O-Partialdruck beobachtet /281/. Häufig lassen sich aus den gemessenen Oxidationsraten in feuchter Atmosphäre keine sinnvollen Aktivierungsenergien errechnen.

Bei der Oxidation in feuchter Luft sind mehrere Spezies beteiligt, so daß, je nachdem welcher Prozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, sehr unterschiedliche und bei parallel ablaufenden Prozessen für den Gesamtverlauf "scheinbare" Aktivierungsenergien gemessen werden. Die Reaktion des Si₃N₄ mit

Wasser gemäß den Gleichungen (4.14) und (4.15) ist thermodynamisch sehr viel ungünstiger als die Reaktion des Si_3N_4 mit Sauerstoff (siehe Abb. 4.1), so daß für die verstärkte Oxidation in feuchter Atmosphäre andere, in der Kinetik begründete Ursachen vorliegen müssen. Als diffundierende Spezies tritt neben Sauerstoff das Hydroxyl-Ion als Sauerstoffträger auf. Dieses diffundiert jedoch nicht als OH-Ion, sondern es wird in das Netzwerk eingebaut, wobei Si-O-Si Brücken aufgebrochen werden /241,253, 302,303/.



Die Grenzflächenreaktion $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ und der Einbau des Wassers im Glas ist noch nicht vollständig geklärt. H_2O kann durch einen Hydratationsprozeß die Bindungen der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle lösen /304,305/. Die OH-Gruppen können entweder "frei vibrieren" oder sind durch Wasserstoffbrücken verbunden /306,307/. Durch das Aufbrechen der starken Si-O-Si-Bindung wird die Struktur erheblich geschwächt. Schon äußerst geringe OH-Konzentrationen verändern die physikalischen Eigenschaften erheblich durch die Veränderung der Glasstruktur /308/. Eine lineare Abnahme der Hydroxylkonzentration in der SiO_2 -Schicht bis zur Phasengrenze Si/ SiO_2 bei feuchter Si-Oxidation wurde gefunden /303,309/. An der Phasengrenze selbst sinkt die OH-Konzentration sehr stark ab und die ---Si-H -Konzentration steigt an, was auf eine Reaktion der OH-Gruppen mit Si unter Freisetzung von Sauerstoff hinweist /309/. Die Adsorption von Wasser an der Glasoberfläche geschieht bevorzugt an den durch Wasserstoffbrücken verbundenen OH-Gruppen /306/. Dies ergibt eine Erklärung für die verstärkte Si_3N_4 -Oxidation, wenn N-H-Bindungen in Si_3N_4 vorhanden sind /238/ und für die beobachtete "katalytische" Wirkung schon kleiner H_2O -Mengen in der Atmosphäre /252,281,283/, wenn man sich vorstellt, daß an schon wenigen vorhandenen OH-Gruppen weitere H_2O -Moleküle noch adsorbiert werden und mit dem SiO_2 reagieren. Außerdem kann dies den verstärkten linearen Anteil der linear-parabolischen Oxidationsreaktion gemäß Gleichung (4.24) erklären, wie dies bei der Si-Oxidation beobachtet wurde /279,283/.

Der Wassertransport durch das Glas findet statt durch Reaktion an der Grenzfläche und Transport über die Si-O-H-Gruppe. Für den Permeationskoeffizienten für Wasserdampf gilt /241/

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \sim D_{\text{OH}} \cdot c_{\text{OH}} \quad (4.36)$$

wobei der Diffusionskoeffizient D_{OH} und die Konzentration c_{OH} des chemisch gelösten Wassers ihrerseits jeweils der Wurzel aus dem Wasserdampfpartialdruck proportional sind, wodurch der Wasserdampfpermeationskoeffizient direkt dem Wasserdampfpartialdruck proportional ist. Eine experimentelle Bestätigung findet dies bei der Si-Oxidation, bei welcher der parabolische Geschwindigkeitskoeffizient gemessen bei 1100°C direkt dem H_2O -Gehalt in der Oxidationsatmosphäre proportional ist /283/. Diese Abhängigkeit wird auch in Sauerstoff-Argon Wasserdampfgemischen gefunden, wenn der Sauerstoffpartialdruck $> 0,7$ bar ist; bei niedrigerem O_2 -Druck ergibt sich eine Abweichung von der Geraden zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten /281/. Auch bei der SiC-Oxidation bei 1300°C wurde ein Anstieg der Oxidationsrate bis 0,05 bar, und mit steigendem Wasserdampfpartialdruck wieder ein Absinken beobachtet /290/. Der Sättigungseffekt wird mit dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts für die H_2O Adsorption an der SiO_2 -Oberfläche erklärt /281/. Der Vergleich der gemessenen parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Si-Oxidation mit dem mittels D_{OH} und c_{OH} berechneten ergibt gute Übereinstimmung; D_{OH} ist zwar etwa um eine Größenordnung geringer als D_{O_2} , jedoch ist die "chemische Löslichkeit" von Wasser c_{OH} um drei Größenordnungen größer als die O_2 -Löslichkeit /310/, wodurch sich eine um den Faktor 10^2 größere H_2O -Permeation als O_2 -Permeation ergibt /241/.

Eine logarithmische Abhängigkeit der Oxidation vom Wasserdampfpartialdruck wird in /252/ für SiC angegeben; dies läßt auf einen Transport von geladenen Teilchen schließen gemäß der Theorie von Engel und Hauffe /311/ über die Entstehung dünner Oxidschichten. Da durch den Einbau von OH-Gruppen die Viskosität der SiO_2 -Schicht verringert wird, kann das leichtere Fließen des SiO_2 auch ein leichteres Ausgleichen des Volumenbedarfes bei der Oxidation und somit eine verstärkte Oxidationsrate in feuchter Luft bewirken. Eine weitere Einflußmöglichkeit des Wasserdampfes auf das

Oxidationsverhalten der Si-Basis-Werkstoffe ergibt sich durch die Veränderung der SiO₂-Schicht infolge Auskristallisation. In feuchter Atmosphäre gebildete SiO₂-Schichten auf Si /279/ und SiC /213,252,287/ kristallisierten schon bei niedrigerer Temperatur aus als in trockener Atmosphäre bzw. kristallisierten überhaupt nur in feuchter Atmosphäre aus. Die Kristallisation von Glas wird sehr stark von Spuren von Wasser in der Atmosphäre beeinflusst /312,312/ und zu niedrigen Temperaturen verschoben; so konnte schon bei 865°C die Bildung von Cristobalit beobachtet werden /312/. Oxidationsversuche an SiC bei welchen zunächst in Wasserdampf oxidiert wurde, um eine kristalline Schicht zu bilden, und anschließend in trockener Atmosphäre weiteroxidiert wurde, ergaben die gleichen Oxidationsraten, woraus geschlossen wurde, daß gleiche Spezies diffundieren /252/. Dies weist darauf hin, daß der Zustand der Oxidschicht einen wichtigen Faktor bei der Oxidation darstellt.

4.3.5 Einfluß der Phasenzusammensetzung und von Verunreinigungen auf das Oxidationsverhalten

Da das Oxidationsverhalten des Si₃N₄ durch die O₂-Diffusion durch die SiO₂-Schicht bestimmt wird, ist ein gravierender Unterschied zwischen den beiden Si₃N₄-Modifikationen nicht zu erwarten. Unterschiede könnten sich nur im Anfangsstadium, bevor die SiO₂-Schicht gebildet ist, ergeben. Sie können resultieren aus der Differenz der Bindungsenergie im α- und β-Si₃N₄ und aus dem möglicherweise schon vorhandenen Sauerstoff im α-Si₃N₄.

Bei Untersuchungen an reinem α-Si₃N₄ bzw. β-Si₃N₄ Pulver /226/, oder an Pulvermischungen mit unterschiedlichem α/β Verhältnis /215/ ergaben sich höhere Oxidationsraten für die α-Materialien. Berücksichtigt man aber, daß die α-Modifikation durch ihre meist nadelige Ausbildung eine größere Oberfläche als die β-Phase besitzt, so können die gemessenen Unterschiede zum Teil auch auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Die Beeinflussung des Oxidationsverhaltens durch Verunreinigungen geschieht hauptsächlich über die SiO₂-Schicht durch die Änderung der Glasstruktur, die verstärkte oder verminderte Auskristallisation des Cristobalits oder auch die Bildung anderer Phasen als SiO₂ in der Schicht. Elemente welche die Ausbildung eines

SiO_4 -Netzwerkes begünstigen, sogenannte Netzwerkbildner, sind unter anderem Ge, B, As, P welche allerdings in Si_3N_4 als Verunreinigungen nicht bedeutend sind. Wichtiger ist der schwächende Einfluß der Netzwerk-wandler, welche die Verknüpfung der Tetraeder stören, z.B. die Alkalien und Erdalkalien /253,254/; Aluminium nimmt eine Mittelstellung eines teilweise netzwerkbildenden Elements ein. Die Präsenz von HCl in der Atmosphäre bewirkt eine Veränderung der Oxidschicht im Sinne der Oxidation in feuchter Atmosphäre durch die Bildung von H_2O aus HCl und O_2 /283/.

Die Auskristallisation des Cristobalits wird schon durch geringe Verunreinigungen begünstigt /247/. Besonders wirksam sind B_2O_3 und CaF_2 ferner NaBr, KBr und KCl, auch die in Si_3N_4 vorhandenen Verunreinigungen CaO, MgO und Fe_2O_3 begünstigen die Bildung von Cristobalit; Al_2O_3 verlangsamt die Cristobalitbildung /249,251,314/. Metalloxide der Gruppen V und VI des Periodensystems beschleunigen ebenfalls die Cristobalitbildung /315/. Wie schon in Abschnitt 4.3.4 erwähnt, übt die Konzentration von Hydroxylgruppen im Glas einen sehr großen Einfluß aus, der den Einfluß der Verunreinigungen überwiegen kann /316/.

Die in den Tabellen 4.1 und 4.2 angegebenen Daten zur Si_3N_4 -Oxidation lassen einen Vergleich hinsichtlich des Verunreinigungseinflusses nicht zu, da zu viele andere Versuchsparameter variiert worden sind. Die sich durch die Verunreinigungen bei der Si_3N_4 -Oxidation ergebenden Effekte sind nicht sehrausgeprägt. Im System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ergaben sich bei Si_3N_4 mit 10 % Al_2O_3 geringere Massenzunahmen als bei reinem RBSN, die jedoch durch die unterschiedliche Porosität (10 und 25%) ebenfalls erklärt werden können /222/. Außerdem verändert die Entstehung von Mullit durch die Diffusion von Al in die Oxidschicht /235/ den Oxidationsmechanismus, wie weiter unten für dichtes Si_3N_4 beschrieben wird. Godfrey /317/ imprägnierte RBSN mit unterschiedlichen Oxiden (1-5 Massen%), um die Festigkeit nach Oxidation (100h, 1200°C) zu beeinflussen. Die Massenzunahme war mit Ausnahme der NiO-Imprägnierung geringer als bei unbehandelten Proben. Die besten Resultate wurden mit Cr_2O_3 und ZnO erzielt. Gute Festigkeit bei gleichzeitigem guten Oxidationsverhalten wurde mit CaO- und SrO-Imprägnierung erreicht. Auch bei diesen Untersuchungen ist das Oxidationsverhalten durch die Veränderung der Zugänglichkeit der Porenkanäle durch die Imprägnierung mitbeeinflusst.

Das Oxidationsverhalten der mittels verschiedener Elemente wie etwa Al, Be, Ce, La, Mg, Sc, Zr und Y in Form ihrer Oxide, Nitride oder Karbide als Sinterhilfsmittel hergestellten Materialien wird durch diese Zusätze bestimmt. Entscheidend ist die Diffusion entlang der Korngrenzen in die Oxidschicht und die dortige Bildung von Silikaten /318-322/. Ferner wird auch durch Verunreinigungen wie Ca, welches sich ebenfalls in der Oxidschicht ansammelt, das Oxidationsverhalten beeinflusst, da Ca die Viskosität der silikatischen Schicht stark verändert /320, 321/. Auch bei RBSN wurde die bevorzugte Ansammlung von Ca an der Schicht/Matrix-Grenzfläche beobachtet /46/.

Die Oxidationsraten sind besonders groß bei MgO-haltigen Materialien, wobei jedoch der Gehalt an MgO eine sehr große Rolle spielt/323/, und äußerst gering bei mit Y_2O_3 hergestellten Materialien, vorausgesetzt, daß keine instabile quaternäre Yttrium-Silizium-Sauerstoff-Stickstoff-Phasen auftreten /324,325/.

Da die Diffusion der Zusätze geschwindigkeitsbestimmend ist, sind die Aktivierungsenergien erheblich größer als bei reinen Si_3N_4 -Materialien. Es werden Werte von 147 kJ/mol ($SiAlON$) /326/, 290 - 488 kJ/mol (MgO) /319,320,327-329/, 225 - 475 kJ/mol (Y_2O_3) /329/, 350 - 400 kJ/mol (CeO) /330/ und der besonders hohe Wert von 690 kJ/mol für Be-haltige Materialien /331/ gemessen. Großen Einfluß hat jeweils die Zusammensetzung der Korngrenzenphase und auch die Atmosphäre (z.B. feuchte Luft).

Die für diese gesinterten bzw. heißgepreßten Si_3N_4 -Qualitäten angegebenen Daten lassen sich für die Diskussion des Verunreinigungseinflusses bei RBSN nur sehr begrenzt als Vergleichswerte heranziehen, da die Zusatzgehalte im Prozent-Bereich liegen, während der Anteil der Verunreinigungen in RBSN erheblich geringer ist, insbesondere Mg und Ca mit meist weniger als 0,1 % (Vergl. Tabelle 3.2).

5. Eigene Untersuchungen zur Oxidation von RBSN

5.1. Experimentelles

Die Ergebnisse von Oxidationsversuchen an RBSN hängen stark von den Aufheizbedingungen ab. Am Beispiel von Kriechuntersuchungen mit unterschiedlich voroxidierten Proben wurde dies schon früher beschrieben /46,50/. Der jeweils variierende Anteil innerer und äußerer Oxidation in der Aufheizphase bei verschiedenartigen Bedingungen ist die Ursache dieses Verhaltens. Die folgenden drei Aufheiztypen wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet (siehe Abbildung 5.1):

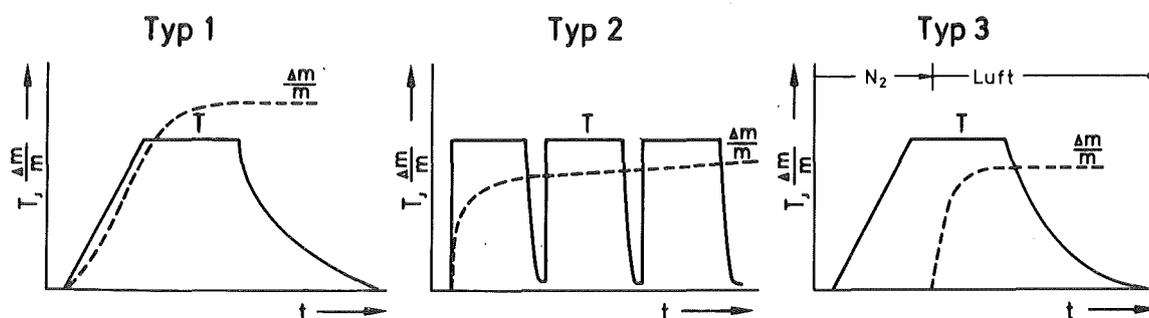


Abbildung 5.1: Für die Oxidationsversuche verwendete Aufheiztypen

- Typ 1: Aufheizen der Proben in Luft durch Aufheizen des Ofens mit bestimmter Aufheizgeschwindigkeit,
- Typ 2: schockartiges Aufheizen der Proben durch Einbringen in den heißen Ofen (auch wiederholt);
- Typ 3: Aufheizen der Proben in Inertgas (N_2) und bei Erreichen der Testtemperatur Einlass des Testgases (Luft).

Alle Oxidationstests wurden in Luft bei Umgebungsdruck durchgeführt. Bei den Versuchstypen 1 und 3 wurde in strömender mit Phosphorpentoxid getrockneter oder in bei Raumtemperatur gesättigter feuchter Luft ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ bar) oxidiert. Die Oxidation gemäß Typ 2 erfolgte in ruhender Laborluft. Bei Versuchstyp 1 kommt es besonders bei langsamem Aufheizen und dadurch länger andauernder Oxidation im Temperaturbereich $< 1100^{\circ}\text{C}$ zu ausgeprägter innerer Oxidation, wodurch bei Erreichen der eigentlichen Testtemperatur schon nahezu der komplette Oxidationsvorgang abgelaufen ist. Typ 2 entspricht

am ehesten den Bedingungen in der Gasturbine, jedoch ohne die starke Anströmung durch heiße Gase, die neben einem oxidativen auch einen erosiven Angriff bewirken können. Typ 3 wurde für die in einer Thermowaage durchgeführten kinetischen Untersuchungen verwendet, wobei ein Luftvolumenstrom von 10 l/h eingestellt wurde.

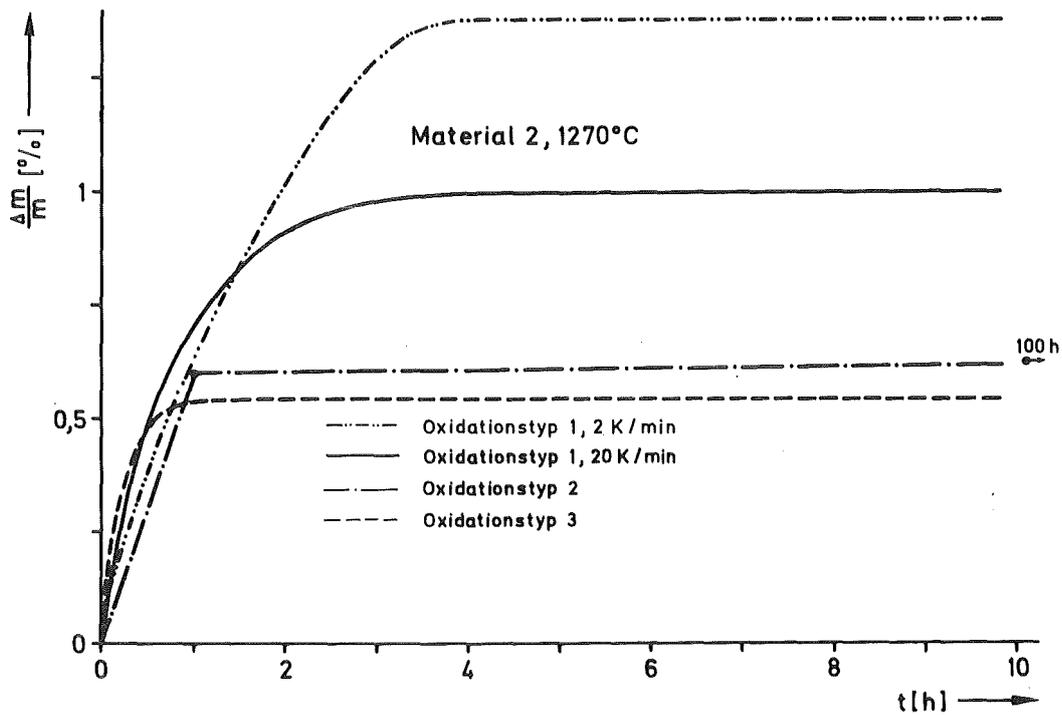


Abbildung 5.2: Massenzunahme von RBSN bei unterschiedlicher Art des Aufheizens

In der Abbildung 5.2 sind Ergebnisse von Oxidationsversuchen mit unterschiedlicher Art des Aufheizens zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Massenzunahme bei Proben die sehr langsam aufgeheizt wurden um den Faktor 2,5 höher sein kann als bei sehr schnell auf Testtemperatur gebrachten Proben.

Alle Thermogravimetrischen Versuche wurden mit Proben der Abmessungen 12 x 12 x 3,5 mm durchgeführt; sie wurden aus größeren RBSN-Stäben herausgearbeitet und mit SiC-Papier der Körnung 320 mesh $\approx 44 \mu\text{m}$ Korndurchmesser geschliffen.

Die Angabe der Massenzunahme erfolgt bezogen auf die Ausgangsmasse der Proben als $\Delta m/m$ in %. Es wird nicht die üblicherweise bei Oxidationstests benutzte Darstellung der Ergebnisse mit der auf die Oberfläche bezogenen Massenzunahme verwendet, da die an der Reaktion beteiligte Oberfläche nicht bekannt ist und die Bezugnahme auf die geometrische Oberfläche bei Vergleichen mit dichten Materialien zu falschen Angaben Anlaß geben könnte.

5.2. Vergleichende Oxidationstests mit unterschiedlichen Materialqualitäten

Wesentliche Charakteristika für RBSN-Materialien sind die Dichte und die Verteilung der Porenöffnungsquerschnitte (siehe Abschnitt 3). Die Abhängigkeit der Oxidation von der Dichte ist in Abbildung 5.3 für verschiedene über einen weiten Dichtebereich variierende Materialien aufgetragen. Oxidiert wurde gemäß Typ 2. Ist hier noch eine gut ausgeprägte Abhängigkeit zu erkennen, so gelingt dies beim Vergleich weiterer, allerdings über

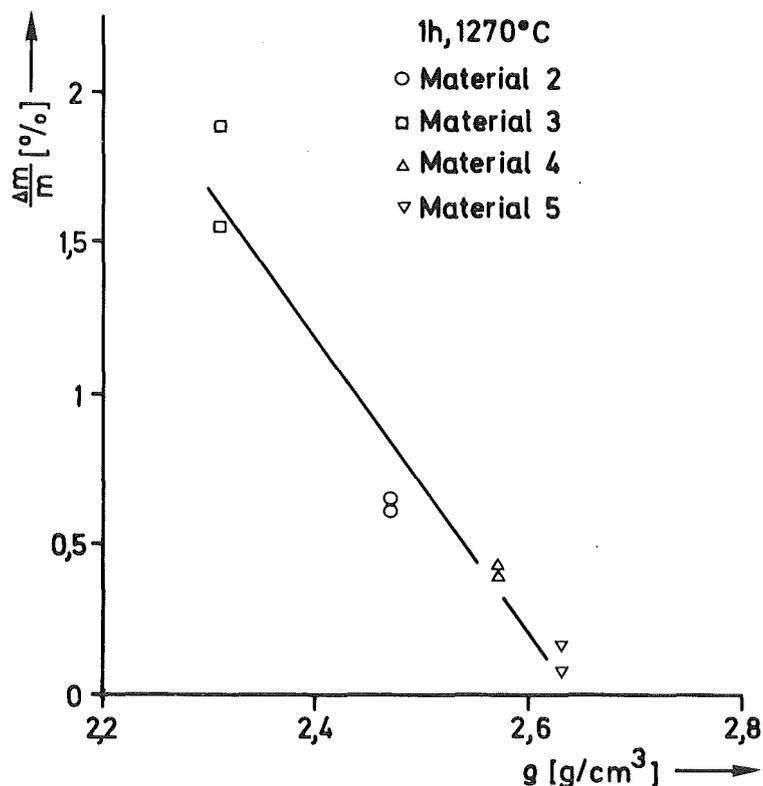


Abbildung 5.3: Oxidation von RBSN verschiedener Dichte in Luft (Typ 2)

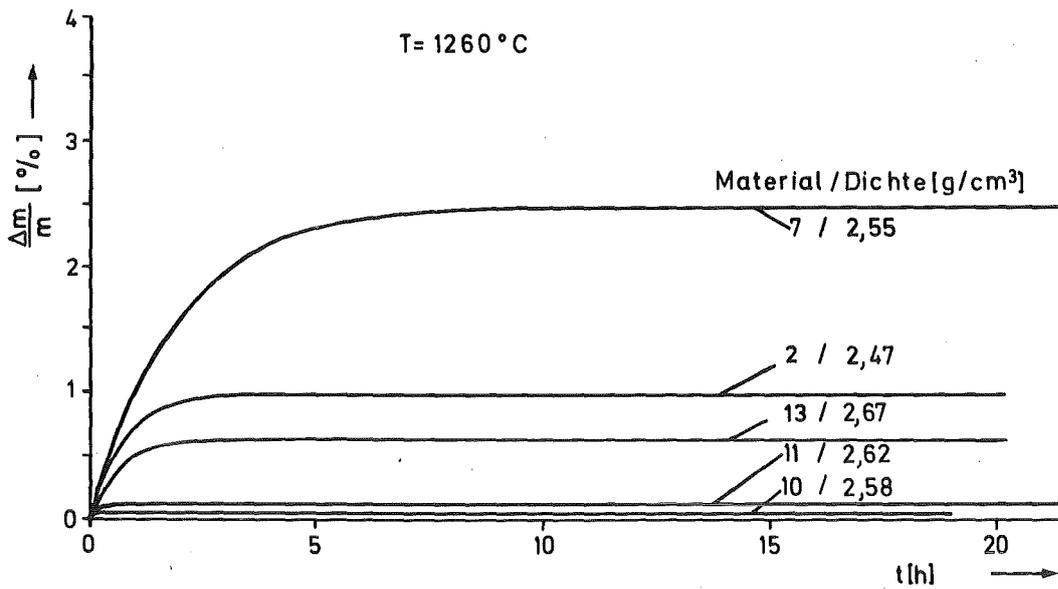


Abbildung 5.4: Oxidationsisothermen von unterschiedlichen RBSN-Materialien in Luft (Typ 1, 20 K/min)

einen nur sehr viel geringeren Dichtebereich variierender Materialien nicht mehr eindeutig (Abbildung 5.4). Die Zusammenstellung der Massenzunahme und der Porositätscharakteristika in der Tabelle 5.1 zeigt, daß eine gute Korrelation mit dem mittleren Porenkanalradius (siehe Abschnitt 3) vorhanden ist. Bei Materialien mit ähnlichem Radius erklärt die geringere offene Porosität die geringere Massenzunahme von Material 11 gegenüber Material 13.

| Material | Massenzunahme nach Erreichen des asympt. Grenzwerts [%] | offene Porosität [%] | Mittlerer Porenkanalradius $r_{50,1}$ [nm] |
|----------|---|----------------------|--|
| 7 | 2,5 | 18 | 180 |
| 2 | 1,0 | 21 | 108 |
| 13 | 0,6 | 13 | 37 |
| 11 | 0,1 | 6 | 38 |
| 10 | < 0,1 | 9 | 20 |

Tabelle 5.1: Vergleich der Massenzunahme nach Oxidation mit den Porencharakteristika verschiedener RBSN-Materialien

5.3. Untersuchungen zur Oxidationskinetik

Für die Untersuchungen zur Oxidationskinetik wurden mit Material 2 und 5 zwei Qualitäten mit deutlich unterschiedlicher Porosität und unterschiedlichem Porenkanalradius verwendet (siehe Tabelle 3.3). Sämtliche Tests erfolgten gemäß Oxidationstyp 3. Wegen des für RBSN typischen Oxidationsverlaufs erfolgt die Darstellung der Oxidationsisothermen in jeweils zwei Abbildungen für kurze und bei niedriger Temperatur zusätzlich für lange Oxidationszeiten. Die Abbildungen 5.5. und 5.6. geben die Isothermen in trockener Luft und Temperaturen zwischen 800 und 1500°C wieder. Sie zeigen den in zwei Abschnitten unterteilbaren Oxidationsprozeß des RBSN. Im ersten Abschnitt hat der Sauerstoff die Möglichkeit in das Probeninnere einzudringen und an einer sehr großen inneren Oberfläche mit Si_3N_4 zu reagieren. Mit wachsender SiO_2 -Schichtdicke an den Wänden der Porenkanäle werden wegen des um den Faktor 1,86 größeren Volumenbedarfs des SiO_2 gegenüber dem verbrauchten Si_3N_4 die Kanalradien immer enger, so daß schließlich kein Sauerstoff mehr ins Probeninnere gelangen kann und die äußere Oxidation das Oxidationsverhalten bestimmt. Die Steigung der Oxidationsisothermen wird mit der Zeit immer geringer bis schließlich wegen der kleinen verbleibenden geometrischen Oberfläche keine Massenzunahme mehr meßbar ist.

Solange noch keine Porenkanäle für den Sauerstofftransport verschlossen sind, folgt die Massenzunahme einem parabolischen Zeitgesetz (Gleichung 4.29b). Dies wird aus den Abbildungen 5.7 und 5.8 ersichtlich, in denen die auf die BET-Oberfläche im Anlieferungszustand S_0 bezogene Massenzunahme quadratisch über der Oxidationszeit aufgetragen ist. Bei 800°C erfolgt die Oxidation über lange Zeiten parabolisch, während bei 900°C nach 4 Stunden (Material 2) und bei 1000°C schon nach 2 Stunden (Material 2) ein deutliches Abweichen von der Geraden zu erkennen ist. Bei höheren Temperaturen ist eine derartige Darstellung nicht mehr möglich, da wegen der großen Oxidationsgeschwindigkeit sehr schnell die zum Verschließen enger Porenkanäle notwendige SiO_2 -Schichtdicke erreicht wird.

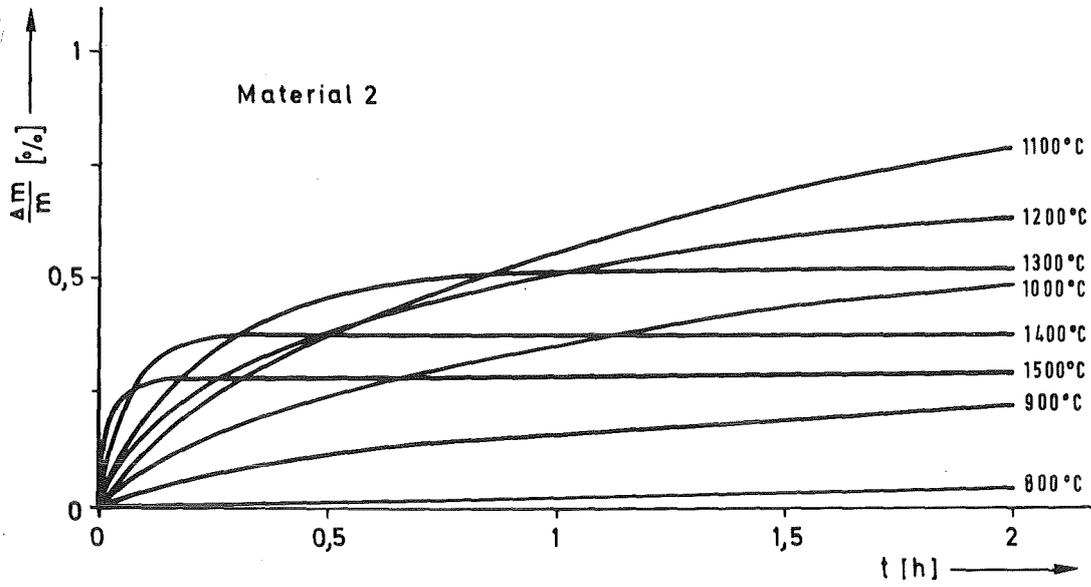


Abbildung 5.5a: Oxidationsisothermen von RBSN in Luft (in N₂ aufgeheizt)

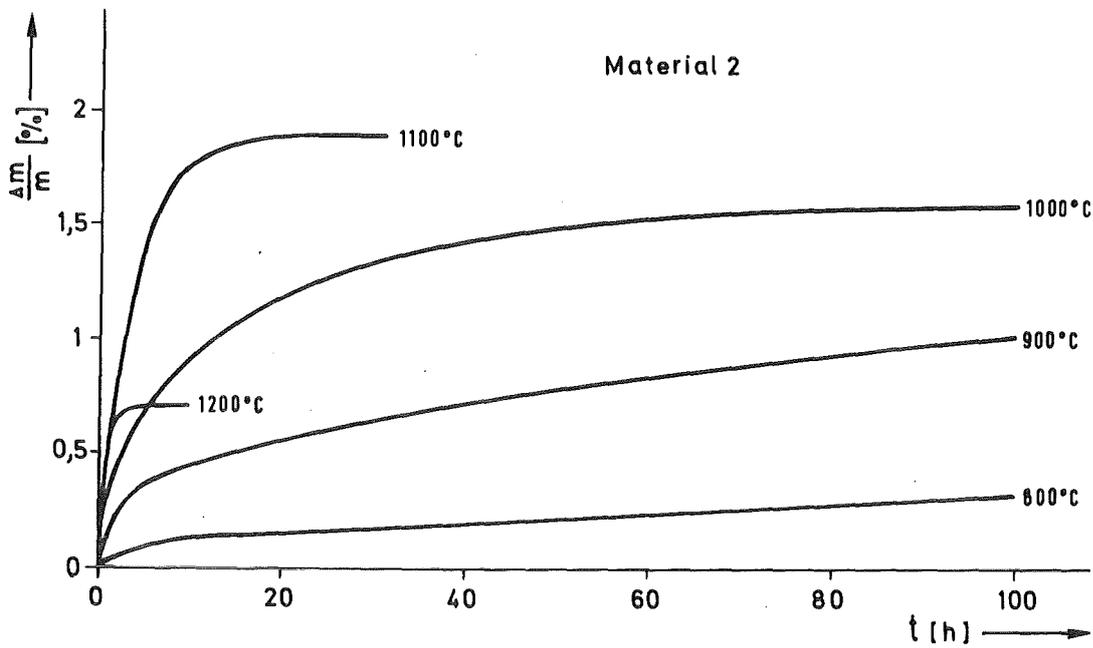


Abbildung 5.5b: Oxidationsisothermen von RBSN in Luft (in N₂ aufgeheizt)

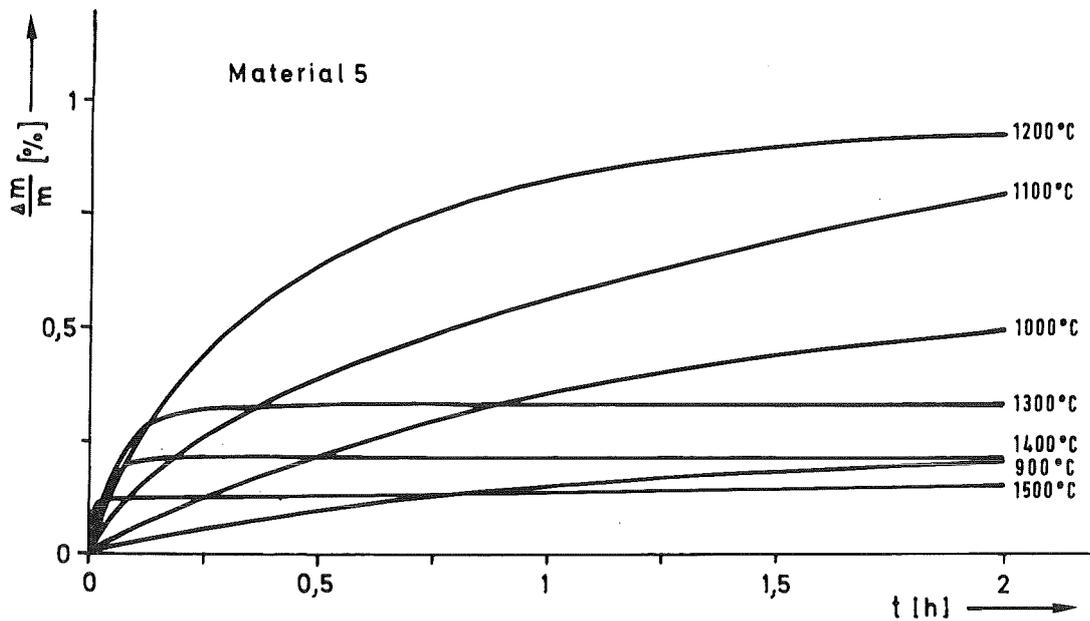


Abbildung 5.6a: Oxidationsisothermen von RBSN in Luft (in N₂ aufgeheizt)

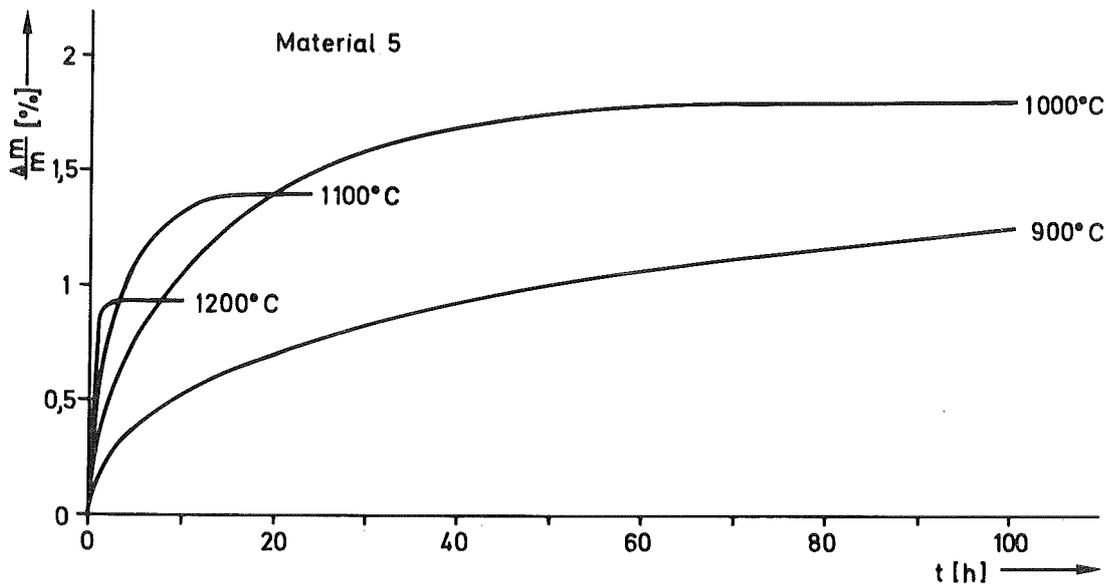


Abbildung 5.6b: Oxidationsisothermen von RBSN in Luft (in N₂ aufgeheizt)

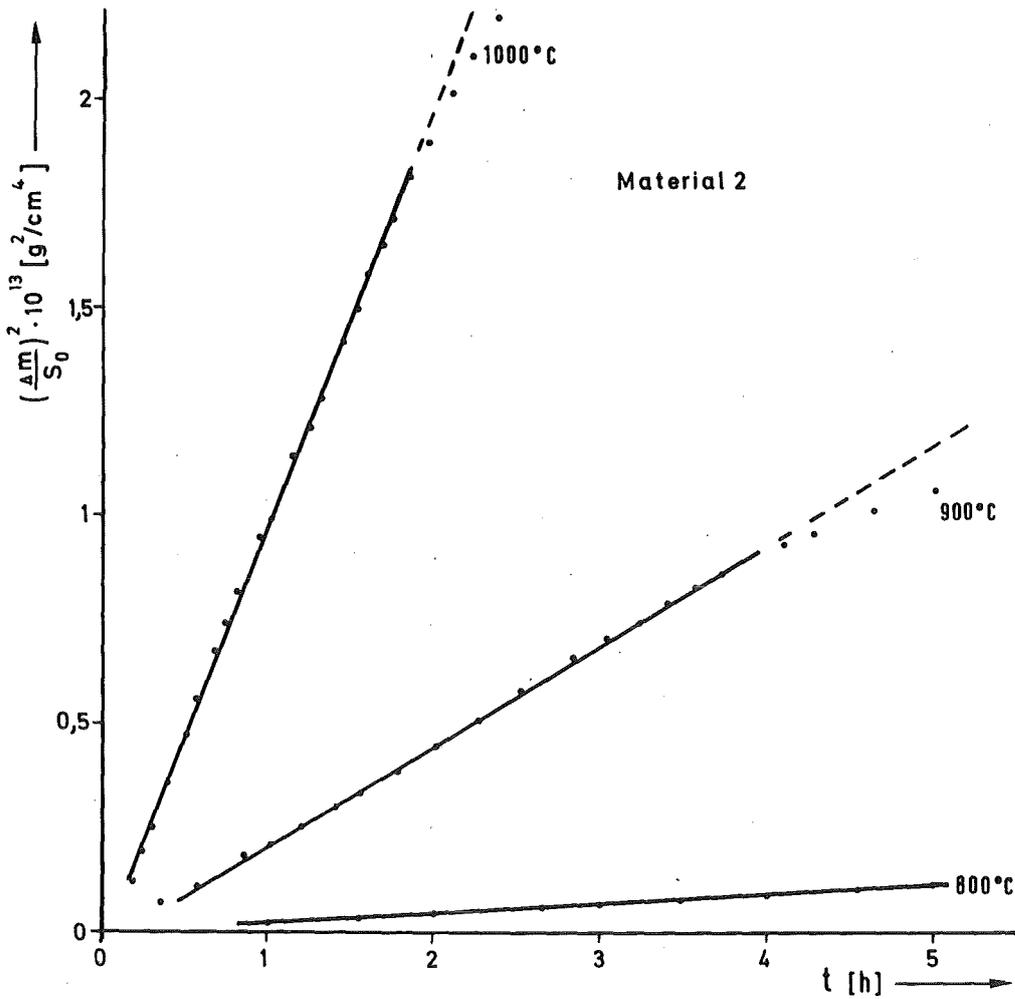


Abbildung 5.7: Auf die spezifische Oberfläche bezogene Massenzunahme in parabolischer Auftragung

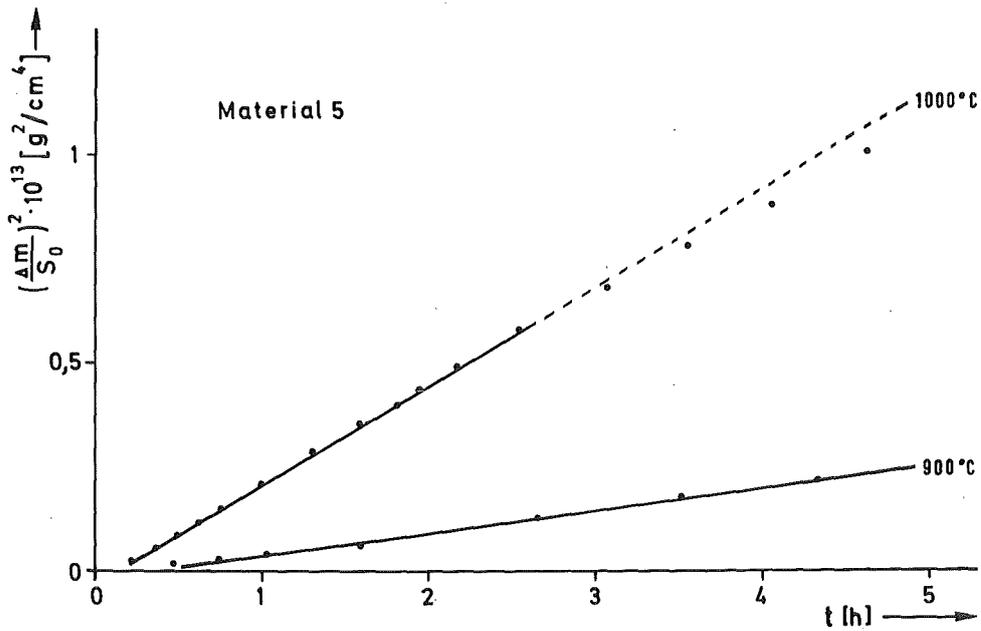


Abbildung 5.8: Auf die spezifische Oberfläche bezogene Massenzunahme in parabolischer Auftragung

Aus der Steigung der Geraden aus den Abbildungen 5.7 und 5.8 läßt sich der parabolische Geschwindigkeitskoeffizient k_p ermitteln, welcher in der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 5.9 wiedergegeben ist. Es lassen sich daraus effektive Aktivierungsenergien für die RBSN-Oxidation zwischen 800 und 1000°C von 187 kJ/mol (Material 5) und 198 kJ/mol (Material 2) errechnen. Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten sind mit denen von Ebi /213/ zu vergleichen. Es ist jedoch nicht sicher, ob sie nicht in Wahrheit erheblich höher sind, da die für die Berechnung von k_p benutzte, vor dem Versuch gemessene, innere Oberfläche nicht unbedingt vollständig an der Oxidationsreaktion beteiligt ist (siehe Kapitel 8). Insbesondere ist auch der Schluß, daß das Material 5 langsamer oxidiert, nicht ohne weiteres zulässig, da wegen der engeren Porenkanäle ein geringerer Anteil der inneren Oberfläche, auch im Anfangsstadium der Reaktion, von O₂ erreicht wird als bei Material 2.

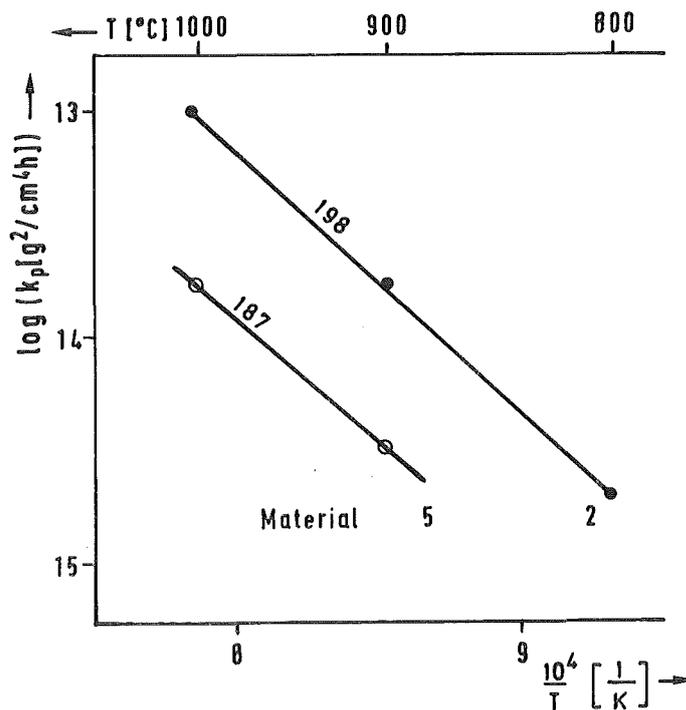


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten

Der asymptotische Verlauf der Oxidationsisothermen bei sich durch die Reaktion verschließenden Poren kann wie folgt hergeleitet werden /191/:
Nimmt man an, daß die Massenzunahme pro Zeiteinheit proportional zur Zahl der offenen Porenkanäle N ist

$$\frac{dm}{dt} = k_1 N \quad (5.1)$$

und die Abnahme der Zahl der offenen Porenkanäle proportional der Massenzunahme ist

$$-dN = k_2 dm \quad (5.2)$$

so ergibt sich daraus für die Abnahme der Zahl der Poren pro Zeiteinheit

$$-\frac{dN}{dt} = k_1 k_2 N = k_a N \quad (5.3)$$

Daraus folgt mit der Anfangsbedingung $N = N_0$ für $t = 0$

$$N = N_0 e^{-k_a t} \quad (5.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (5.4) in Gleichung (5.1) wird daraus

$$\frac{dm}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_a t} \quad (5.5)$$

Mit der Anfangsbedingung $\Delta m = 0$ für $t = 0$ folgt

$$\Delta m = \frac{k_1}{k_a} N_0 (1 - e^{-k_a t}) \quad (5.6)$$

Wird die gemessene Massenänderung Δm auf die Ausgangsmasse m bezogen und für den konstanten Wert $k_1 N_0 / k_a$ die bei Versuchsende gemessene relative Massenzunahme $\Delta m_{\infty} / m$ eingesetzt, so bekommt Gleichung 5.6 die Form

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta m_{\infty}}{m} (1 - e^{-k_a t}) \quad (5.7)$$

Analog etwa zum parabolischen Oxidationsgesetz wird k_a als asymptotischer Geschwindigkeitskoeffizient bezeichnet.

Eine Auftragung von $\log \left(1 - \frac{\Delta m}{\Delta m_{\infty}} \right)$ über der Zeit t ergibt Geraden aus deren Steigung k_a errechnet werden kann. Die Abbildungen 5.10 und 5.11 geben solche Auftragungen wieder, wobei wegen der starken Temperaturabhängigkeit von k_a die Darstellungen geteilt werden mußten für niedrige und hohe Temperaturen. Es zeigt sich, daß die Kurven nach einem in der Anfangsphase der Oxidation parabolischen Anteil in die "asymptotische Gerade" einmünden. Wenn die Poren verschlossen sind, müßte sich wieder ein parabolischer Verlauf ergeben. Dies ist jedoch wegen der dann äußerst geringen Massenzunahme meßtechnisch nicht mehr erfaßbar. Die Massenzunahme, der asymptotische Geschwindigkeitskoeffizient und die Zeit bis zum Verschließen der Poren sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Zeit bis zum Porenverschluß wurde aus der Gleichung (5.7) ermittelt, als die Zeit t_{99} , für welche das Verhältnis $\Delta m/m$ zu $\Delta m_{\infty}/m$ den Wert 0,99 annimmt, d.h. 99 % der Massenzunahme erreicht sind.

Der asymptotische Geschwindigkeitskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur stark zu, d.h. die Poren werden sehr viel rascher verschlossen. Dies drückt sich in der Zeit t_{99} aus, die bei 1500°C nur mehr etwa 10 Minuten beträgt, während bei 1200°C Oxidationszeiten von etwa 3 bis 4 Stunden notwendig sind. Die höheren k_a -Werte für Material 5 ergeben sich durch die engeren Porenkanäle (50 nm gegenüber 108 nm bei Material 2), die rascher verschlossen werden können.

Für die Temperaturabhängigkeit des asymptotischen Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich aus der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 5.12 ein über den Temperaturbereich von 1000°C bis 1500°C kontinuierlicher Verlauf. Die effektive Aktivierungsenergie ist für beide Materialien mit 231 kJ/mol (Material 5) und 240 kJ/mol (Material 2) ähnlich. Diese Werte sind höher, als die aus den parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten errechneten Aktivierungsenergien (Abbildung 5.9).

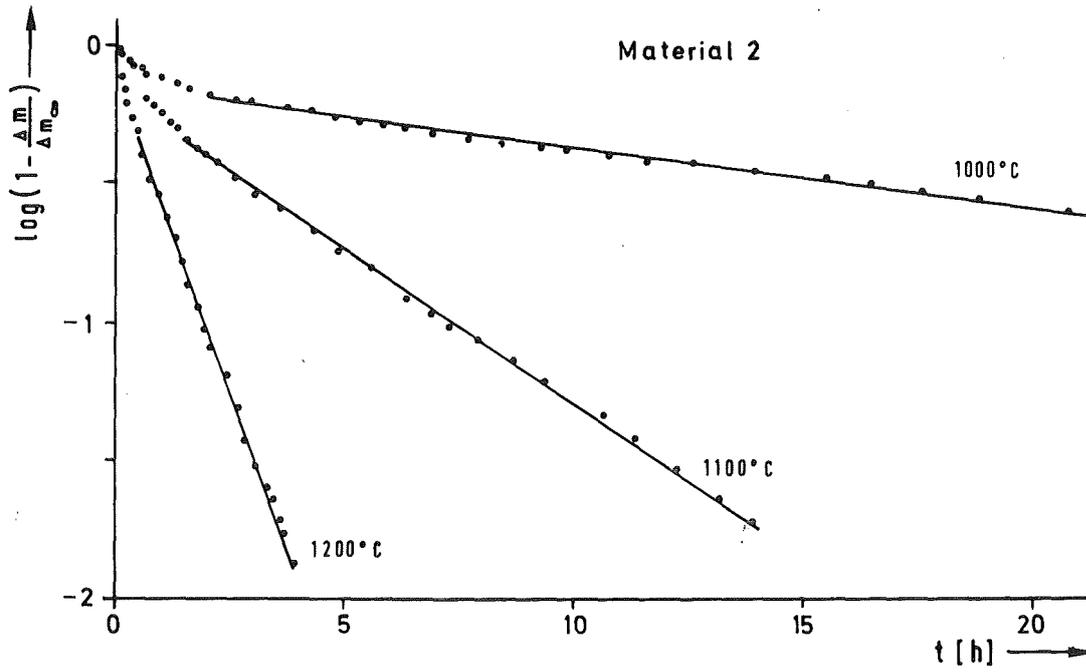


Abbildung 5.10a: Asymptotische Darstellung der Oxidationsisothermen von RBSN in Luft

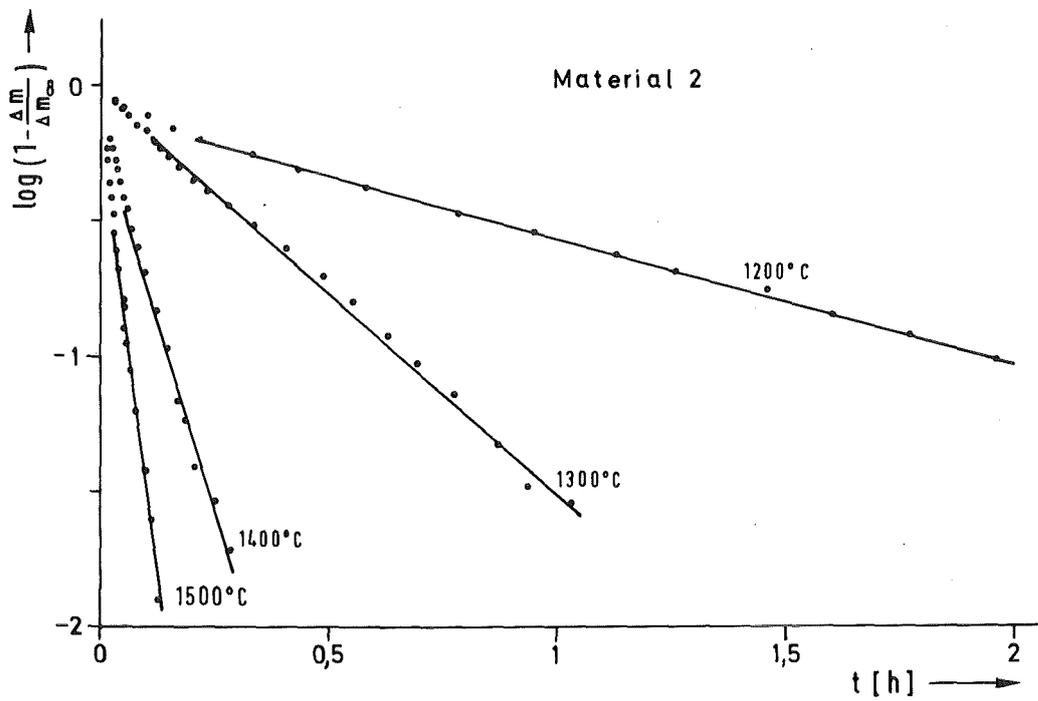


Abbildung 5.10b: Asymptotische Darstellung der Oxidationsisothermen von RBSN in Luft

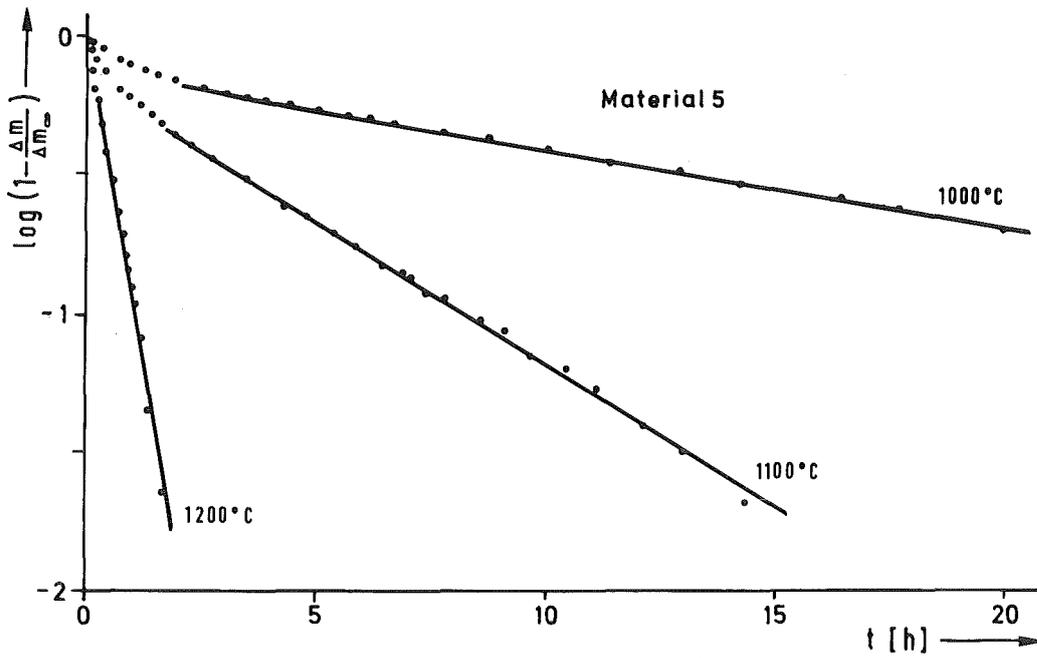


Abbildung 5.11a: Asymptotische Darstellung der Oxidationsisothermen von RBSN in Luft

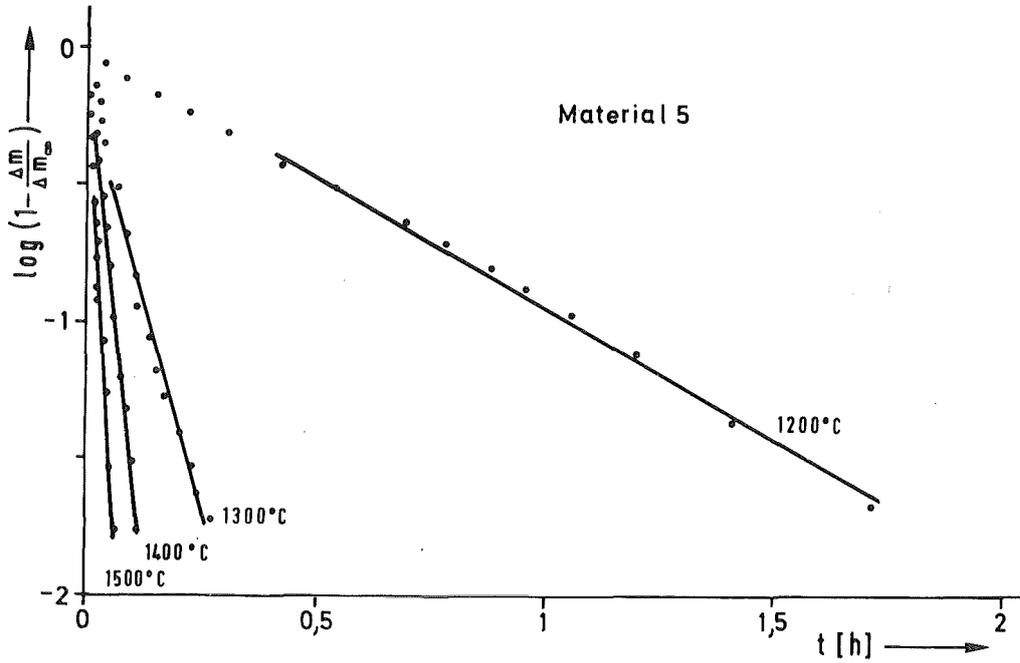


Abbildung 5.11b: Asymptotische Darstellung der Oxidationsisothermen von RBSN in Luft

| Material | Temperatur | $\frac{\Delta m_{\infty}}{m}$ | k_0 | Zeit t_{99} |
|----------|------------|-------------------------------|--------------------|---|
| | [°C] | [%] | [h ⁻¹] | $\left(\frac{\Delta m/m}{\Delta m_{\infty}/m} = 0,99\right)$ [min] |
| 2 | 1000 | 1,6 | 0,054 | 5120 |
| | 1100 | 1,9 | 0,270 | 1020 |
| | 1200 | 0,7 | 1,13 | 245 |
| | 1300 | 0,5 | 3,90 | 71 |
| | 1400 | 0,4 | 12,8 | 22 |
| | 1500 | 0,3 | 30,3 | 9 |
| 5 | 1000 | 1,8 | 0,090 | 3070 |
| | 1100 | 1,4 | 0,324 | 850 |
| | 1200 | 0,9 | 1,94 | 140 |
| | 1300 | 0,3 | 6,98 | 40 |
| | 1400 | 0,2 | 17,1 | 16 |
| | 1500 | 0,15 | 33,0 | 8 |

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Auswertung der asymptotischen Oxidationsisothermen.

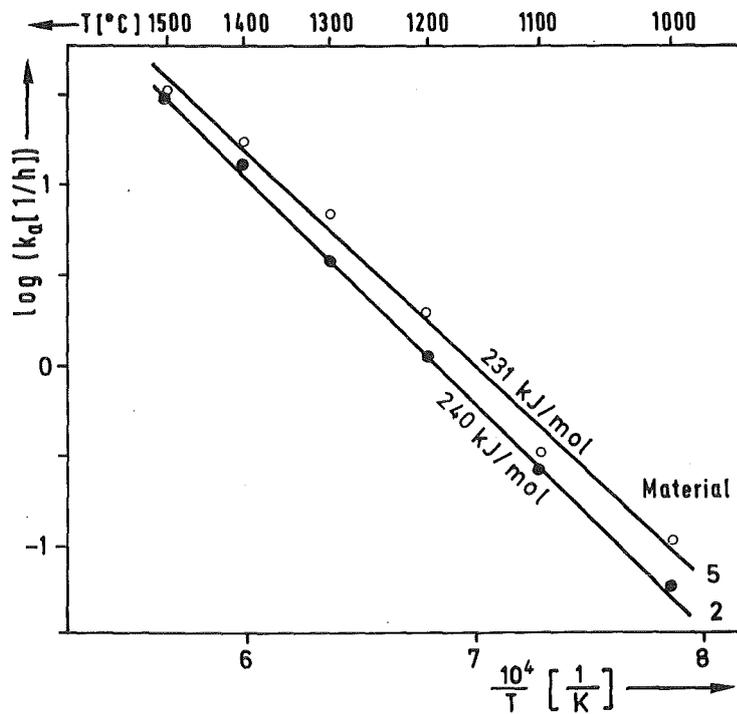


Tabelle 5.12: Temperaturabhängigkeit des asymptotischen Geschwindigkeitskoeffizienten

5.4. Langzeitoxidation verschiedener RBSN-Materialien

Die bisher dargestellten Oxidationsversuche wurden nur über relativ kurze Zeiten (< 100 h) durchgeführt. In der Praxis des Materialeinsatzes werden jedoch Lebensdauern > 1000 h gefordert, wobei außerdem nicht kontinuierlich das einmal eingestellte hohe Temperaturniveau beibehalten wird (z.B. Automobilfahrzyklus).

Drei RBSN-Materialien mittlerer bis hoher Dichte (Material 2, 4 und 5) und ein sehr poröses Material (Material 1) wurden bei 1000°C und 1260°C diskontinuierlich gemäß Versuchstyp 2 oxidiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 für zwei Oxidationstemperaturen wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß, trotz der Zwischenabkühlung unter die Cristobaliumwandlungstemperatur und der damit verbundenen Gefahr der Rißbildung in der Oxidschicht und der verstärkten Oxidation beim Wiederaufheizen, sich auch bei diskontinuierlicher Oxidation eine schützende Deckschicht bildet. Dies ist zwar bei manchen Materialien erst nach längerer Oxidationszeit der Fall; es ergibt sich aber nicht, wie wegen der Rißbildung befürchtet werden könnte, eine dramatische Massenzunahme bei längeren Oxidationszeiten. Der Vergleich der Oxidationsbeständigkeit der verschiedenen Materialien zeigt erneut die gute Qualität des Materials 5 mit den kleinen Porenkanälen, während Material 1 stark oxidiert wird mit einer um den Faktor 10 größeren Massenzunahme als bei Qualität 5. Die Massenzunahme ist bei der höheren Temperatur auch bei langen Zeiten geringer als bei 1000°C , wenngleich sich durch die erleichterte Sauerstoffdiffusion durch die Schicht und durch möglicherweise vorhandene Risse bei hoher Temperatur ein leichter Anstieg der Kurven über die Zeit ergibt. Bei 1000°C ist dies im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festzustellen. Die hohe Massenzunahme des Materials 1 bei 1000°C entspricht einem Oxidationsgrad von 0,64, was bedeutet, daß die Probe nach 3000 h zu 70 % aus SiO_2 besteht (siehe Abbildung 4.6).

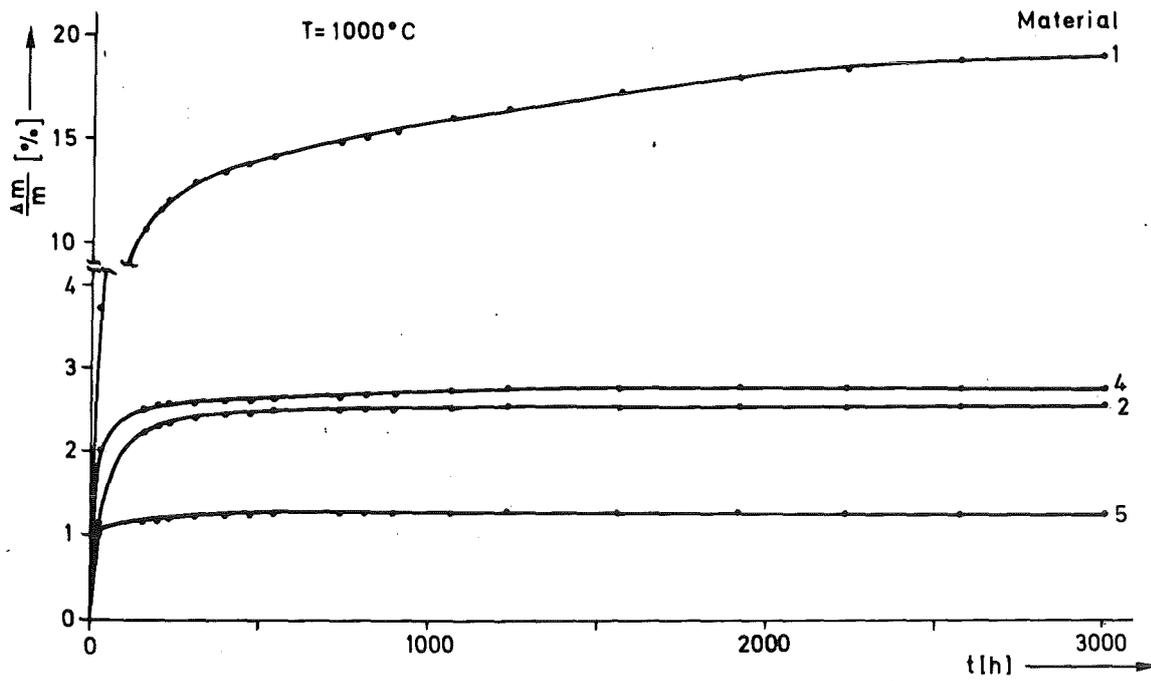


Abbildung 5.13: Langzeitoxidation von RBSN in Luft (diskontinuierlich)

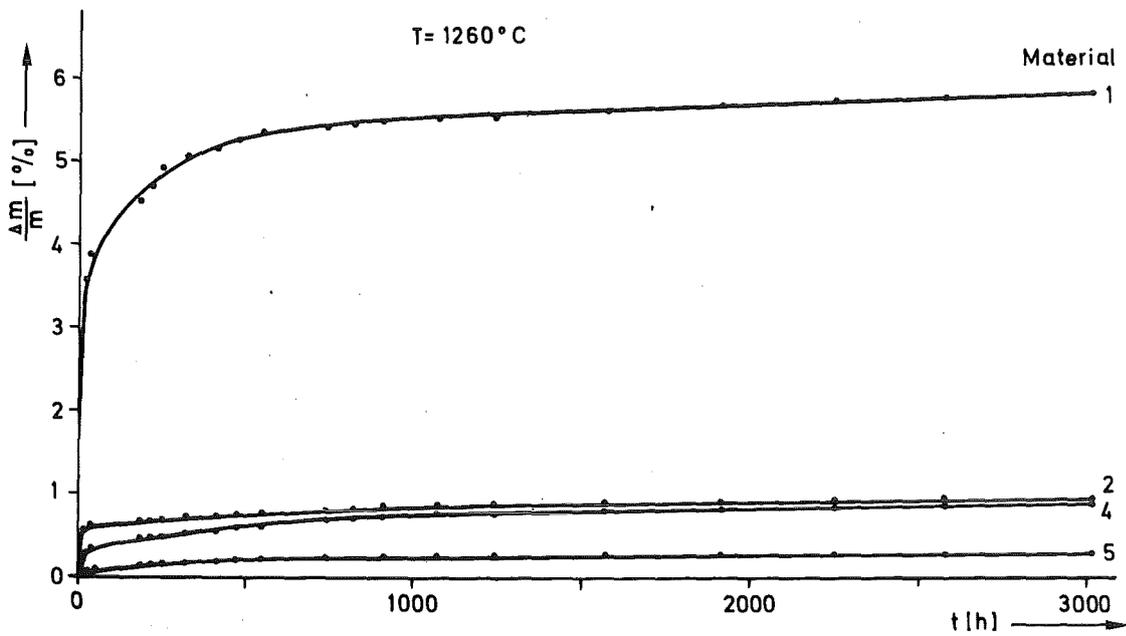


Abbildung 5.14: Langzeitoxidation von RBSN in Luft (diskontinuierlich)

5.5. Oxidation in feuchter Atmosphäre

Das Vorhandensein schon geringer Mengen von H_2O -Dampf in der Oxidationsatmosphäre kann das Oxidationsverhalten von Si_3N_4 erheblich verändern (siehe Abschnitt 4.3.4). Untersuchungen mit bei Raumtemperatur gesättigter feuchter Luft wurden durchgeführt.

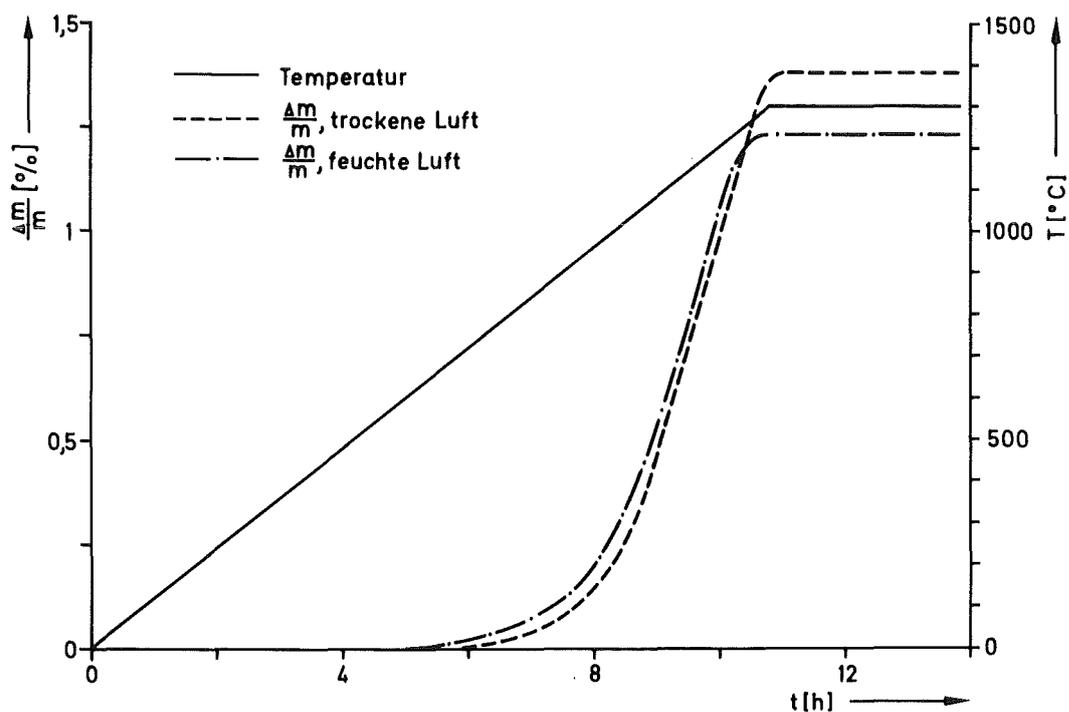


Abbildung 5.15: Massenzunahme in trockener und feuchter Luft bei geringer Aufheizgeschwindigkeit (2 K/min)

Oxidationsversuche gemäß Typ 1 mit einer sehr geringen Aufheizgeschwindigkeit (2 K/min) sind in der Abbildung 5.15 wiedergegeben. Eine meßbare Massenzunahme erfolgte in feuchter Luft schon bei $600^{\circ}C$, während dies in trockener Luft erst bei $700^{\circ}C$ der Fall ist. Die Massenzunahme erreicht schon bei geringeren Werten den asymptotischen Grenzwert als in trockener Luft. Bei der geringen Aufheizgeschwindigkeit ist die meßbare Massenzunahme schon vor Erreichen der eigentlichen Testtemperatur beendet.

Oxidationsisothermen von Versuchen gemäß Typ 3 sind in der Abbildung 5.16 dargestellt. Der Vergleich mit der Abbildung 5.5 (trockene Luft) zeigt, daß bei $1000^{\circ}C$ die Massenzunahme nach 10 Stunden in feuchter Luft mit 1,8 % doppelt so groß ist als in trockener Luft; bei $1100^{\circ}C$ ist die Massenzunahme niedriger als in trockener Luft, während bei $1300^{\circ}C$ die Werte etwa gleich sind.

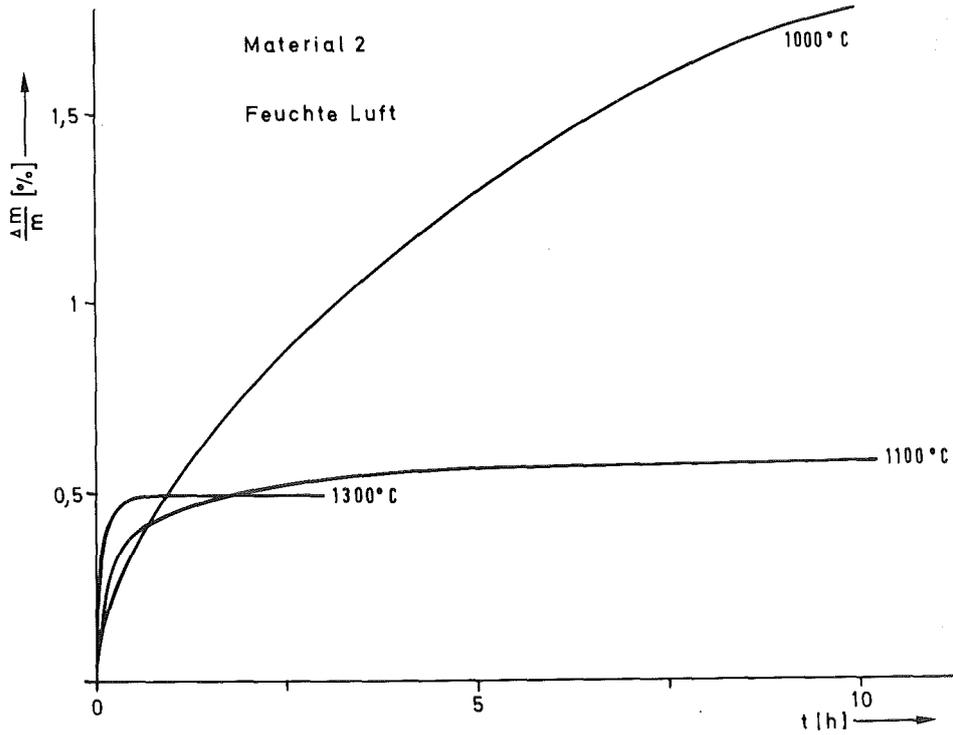


Abbildung 5.16: Oxidationsisothermen von RBSN in feuchter Luft (in N_2 aufgeheizt)

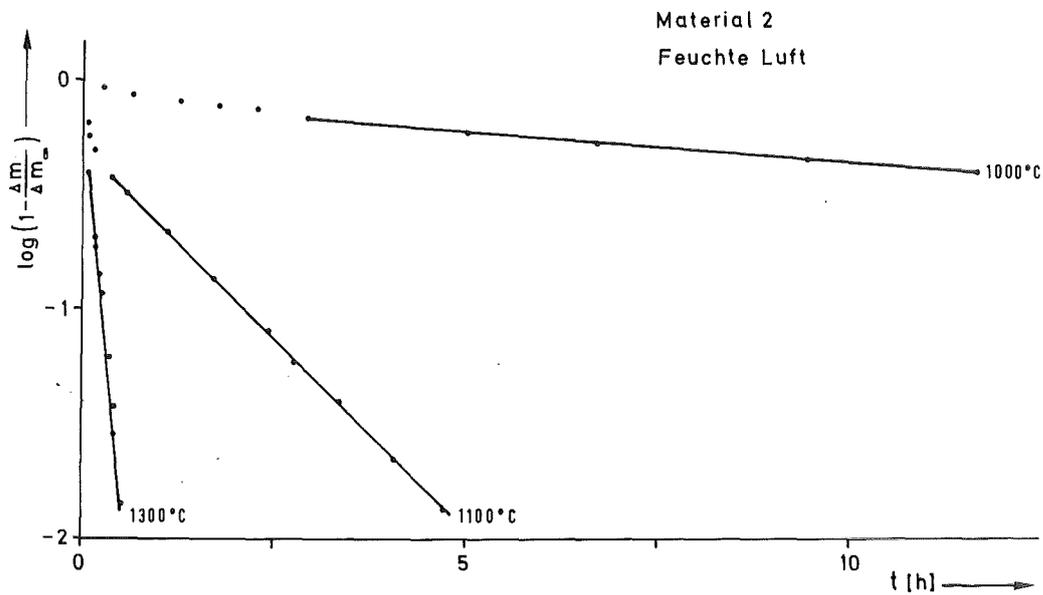


Abbildung 5.17: Asymptotische Darstellung der Oxidationsisothermen von RBSN in feuchter Luft

Auch die Oxidation von RBSN in feuchter Atmosphäre folgt einem "asymptotischen" Zeitgesetz (Abbildung 5.17). Der asymptotische Geschwindigkeitskoeffizient bei 1000°C ist um etwa 30 % geringer als in trockener Luft; bei 1100 und 1300°C ist er um den Faktor 3 bzw. 2 größer. Es läßt sich aus den gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten keine sinnvolle Aktivierungsenergie berechnen, da verstärkte Oxidationsreaktion in feuchter Atmosphäre und veränderte Transportbedingungen sich gegenseitig beeinflussen.

5.6. Nachuntersuchungen an oxidierten Proben

Die Schichtbildung auf RBSN, die Veränderung der Porenstruktur und der spezifischen Oberfläche, sowie die Phasenzusammensetzung nach Oxidation wurden untersucht. Die Untersuchungsverfahren wurden bereits in Abschnitt 3 beschrieben.

Oxidative Veränderungen der Proben sind meist nur mit dem Rasterelektronenmikroskop optisch sichtbar zu machen. Gute Materialien zeigen auch nach langen Oxidationszeiten an der Oberfläche nur einen sehr dünnen Oxidfilm, der in Querschliffen der Materialien meist lichtoptisch nicht zu erkennen ist. Stärker oxidierte Materialien dagegen können, durch die Oxidation verursacht, ihre Integrität verlieren; die Abbildung 5.18 zeigt die

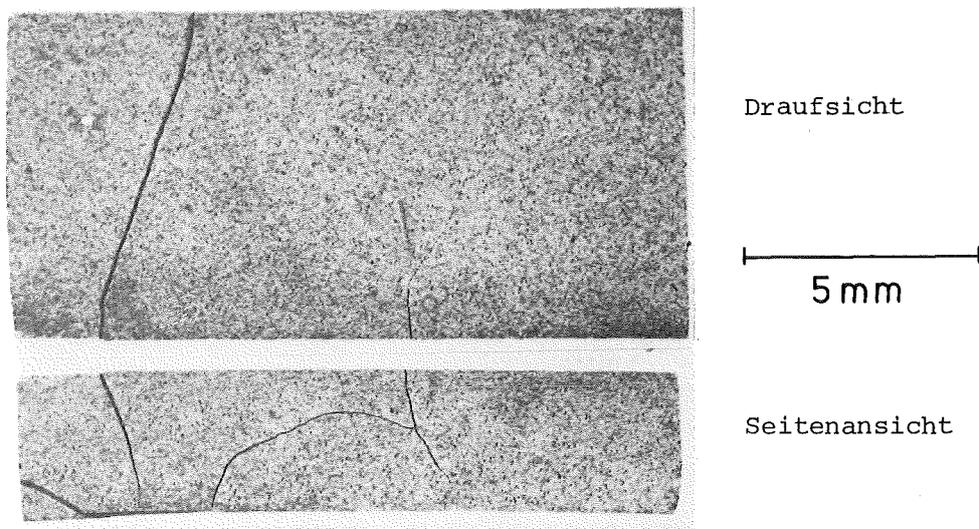


Abbildung 5.18: Rißbildung in einer Probe des Materials 1 nach Oxidation (3000 h, 1000°C)

Rißbildung in einer Probe des Materials 1 nach 3000 h diskontinuierlicher Oxidation bei 1000°C . Diese Probe hatte einen Oxidationsgrad von 0,64 erreicht.

Die Ausbildung einer kontinuierlichen Oxidschicht ist aus der Abbildung 5.19 ersichtlich. Material 2 wurde gemäß Oxidationstyp 3 unterschiedliche Zeiten bei 1300°C oxidiert und die Oberfläche der Proben im REM untersucht. Die entsprechende Oxidationsisotherme und der an der Probenoberfläche gemessene Cristobalitanteil sind mit in die Darstellung aufgenommen. Nach einer Oxidationszeit von einer Minute ist das Aussehen der Oberfläche gegenüber dem Ausgangszustand unverändert, nach fünf Minuten sind große Teile der Oberfläche und nach fünfzehn Minuten auch der Poren mit einer Oxidschicht bedeckt. Nach einer Stunde hat sich eine kontinuierliche Schicht gebildet. Obwohl keine weitere Massenzunahme erfolgt, steigt der Cristobalitgehalt mit zunehmender Oxidationszeit noch stark an, d.h. die teilweise amorphe SiO_2 -Schicht wandelt sich in Cristobalit um. Die rauhere Oberfläche nach 60 Minuten gegenüber der nach 15 Minuten Oxidationszeit ergibt sich durch die verstärkte Ausbildung von Cristobalit /332/. Nach 55 Stunden bei 1300°C hatte sich eine Schicht mit einer mittleren Dicke von $3\ \mu\text{m}$ ausgebildet.

Die Messungen der Infrarotreflexionsspektren an den Oberflächen oxidierteter Proben ergab die Banden für Si_3N_4 bei Wellenzahlen von $850, 890$ und $940\ \text{cm}^{-1}$ und bei Proben ohne röntgenographisch feststellbaren Cristobalitgehalt Banden bei $490, 790$ und $1110\ \text{cm}^{-1}$; in Schichten, die Cristobalit enthielten, wurden die Banden $510, 630, 790, 1110$ und $1210\ \text{cm}^{-1}$ gefunden. Diese entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten für Si_3N_4 /333/, amorphes SiO_2 und Cristobalit /334,335/. Die quantitative Angabe der Zusammensetzung der Schicht ist mit diesen Messungen nicht möglich. Die Untersuchungen wurden am Institut für Kristallographie an der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Die Umwandlungstemperatur des durch Oxidation gebildeten Cristobalits wurde mittels DTA an Si_3N_4 -Pulver, welches 65 Stunden bei 1300°C in Luft oxidiert worden war, gemessen. Die α/β Umwandlung erfolgte bei 220°C und die β/α Umwandlung bei 185°C . Dies entspricht den Werten für stark fehlgeordneten Cristobalit /261/.

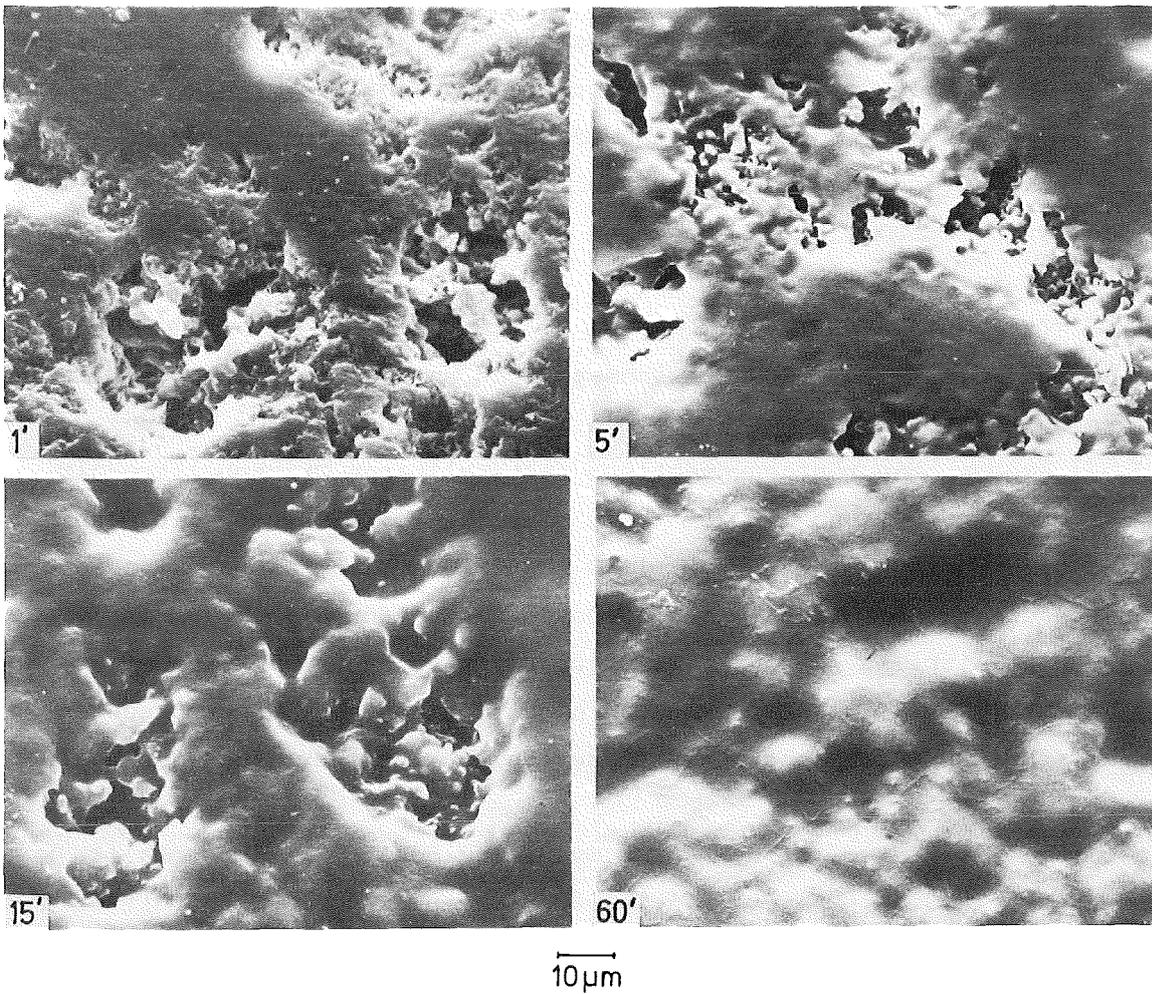
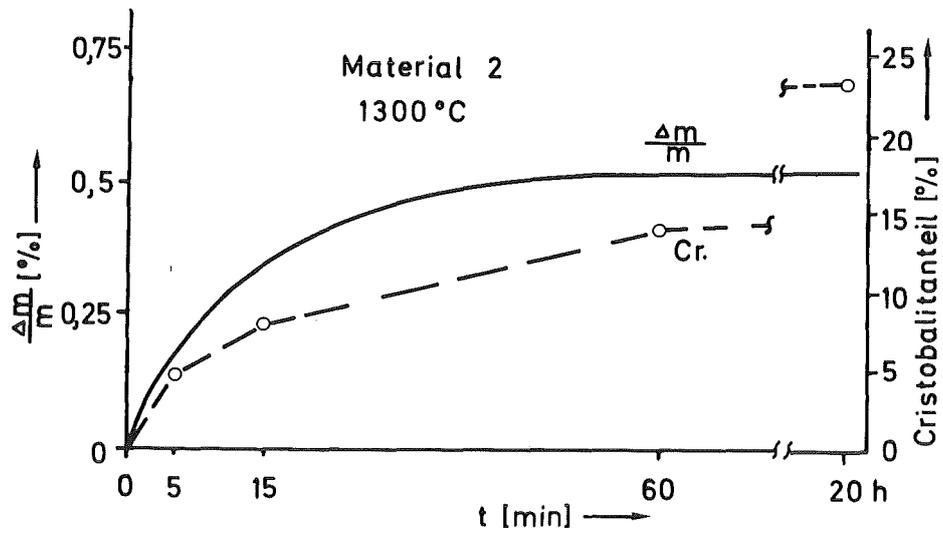
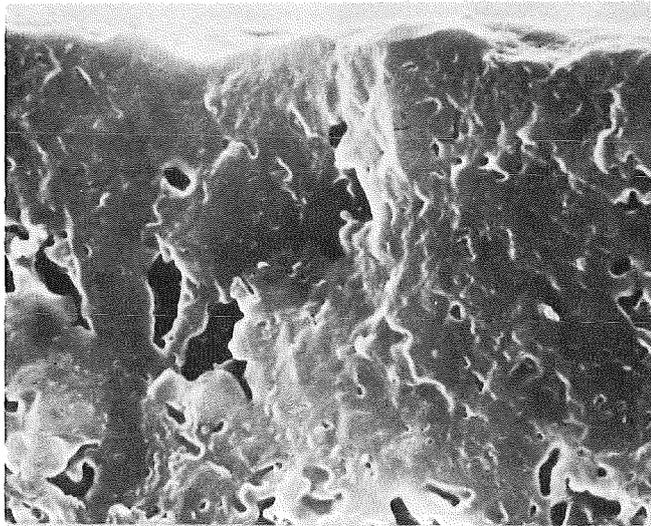
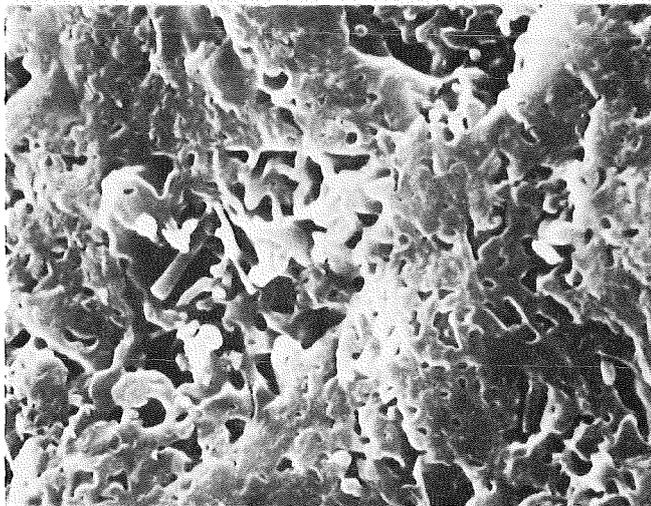


Abbildung 5.19: Massenzunahme, Cristobalitanteil und Morphologie der SiO₂-Schicht auf RBSN nach unterschiedlichen Oxidationszeiten

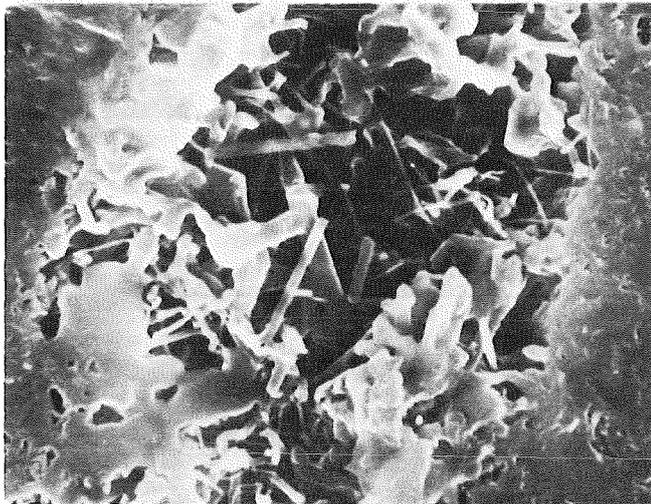


Material 2

Oberflächenbereich



100 μm unter der
Oberfläche



500 μm unter der
Oberfläche

5 μm

Abbildung 5.20: Bruchfläche einer oxidierten Probe (1 h, 1270°C +
100 h, 1000°C)

Die Veränderung der Porenstruktur nach Oxidation ist aus den REM-Aufnahmen der Abbildung 5.20 ersichtlich. (Oxidationstyp 2, 1 h, 1270°C + 100 h 1000°C). Am Probenrand ist eine dichte geschlossene Zone zu erkennen. Unterhalb folgt ein Bereich, dessen Poren vollkommen frei von Nadeln sind. Daran schließt sich ein Gebiet an, in dessen Poren zwar Nadeln vorhanden sind, die aber stark abgerundet wurden. Weiter zur Probenmitte hin sind die Poren wie beim Ausgangsmaterial mit feinen Nadeln durchsetzt. Die Tiefe des Übergangsbereichs beträgt bei den untersuchten Proben 0,2 bis 0,5 mm.

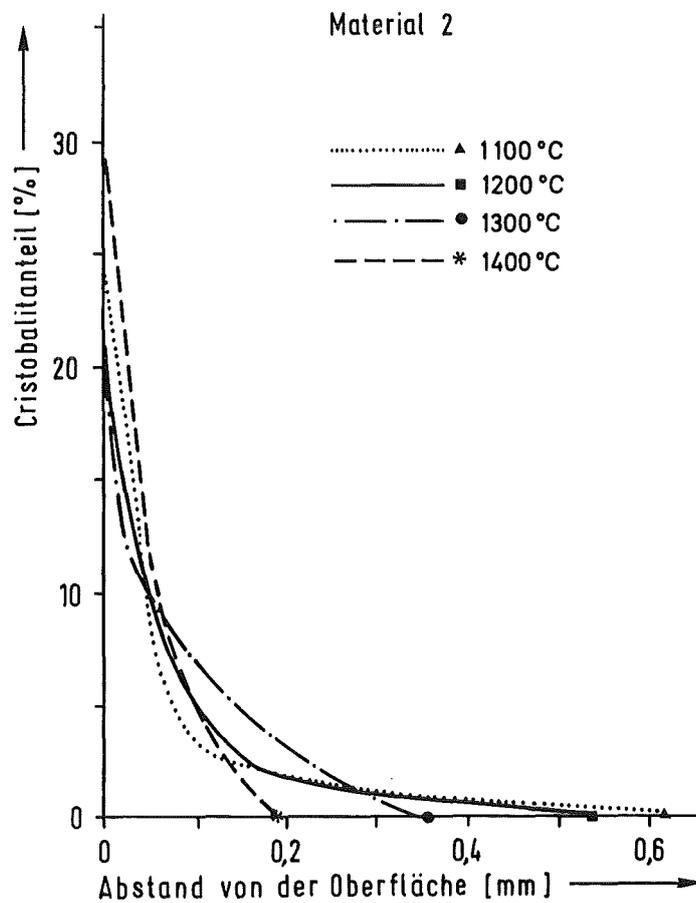


Abbildung 5.21: Cristobalitprofile in oxidierten RBSN-Proben

Die Messung des Cristobalitgehaltes über den Probenquerschnitt bestätigt dies. Die Abbildungen 5.21 und 5.22 geben die Cristobalitgehalte in oxidierten Proben der Materialien 2 und 5 für trockene Luft und die Abbildung 5.23 für feuchte Luft wieder. Die durch Oxidation veränderte Randzone, in welcher Cristobalit nachgewiesen werden konnte, reicht in Material 2 in feuchter Luft bis etwa 1 mm, in trockener Luft bis etwa 0,6 mm. Bei Material 5 konnte Cristobalit nur in einem sehr schmalen Bereich von 0,1 mm unter der Oberfläche gefunden werden. Mit steigender Oxidationstemperatur wird die Oxidationszone z.T. erheblich kleiner. In feuchter Luft ergibt sich bei 1100°C eine besonders weitreichende innere Oxidation. In trockener Luft wurde bei 1000°C noch kein Cristobalit gebildet, während in feuchter Luft bei 1000°C nach fünfzigstündiger Oxidationszeit 8 % Cristobalit gemessen wurde.

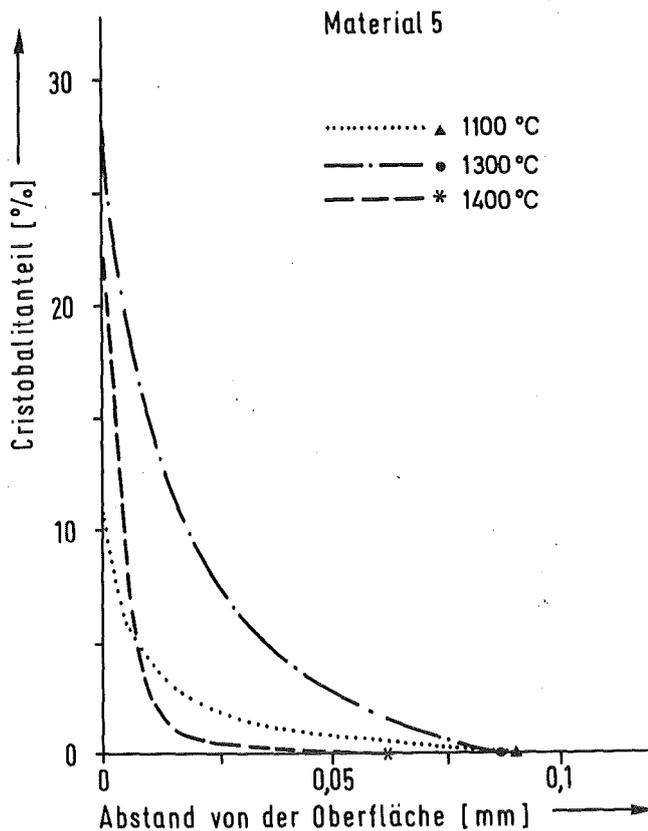


Abbildung 5.22: Cristobalitprofile in oxidierten RBSN-Proben

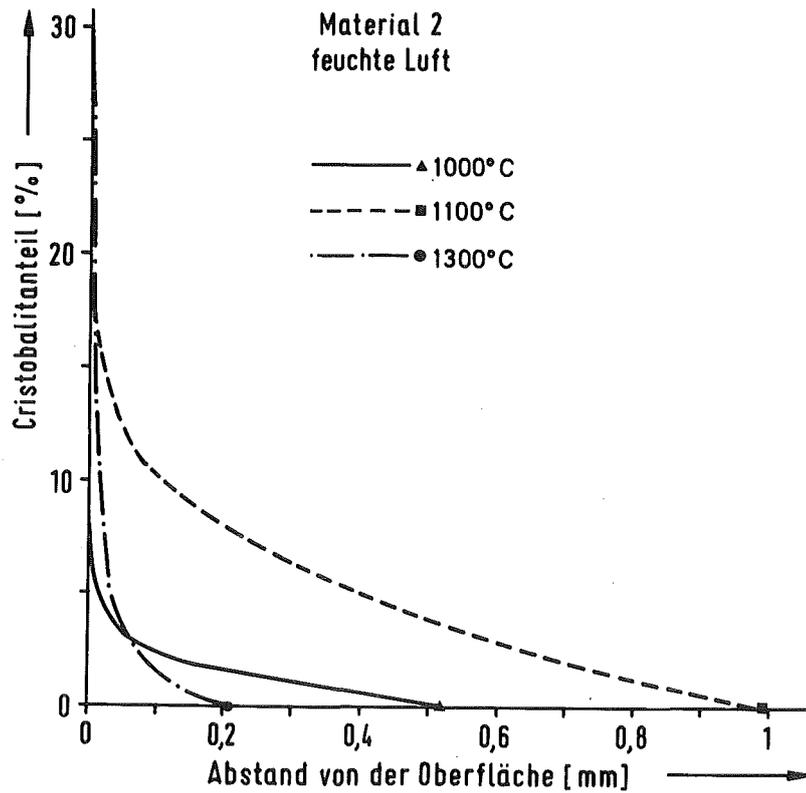


Abbildung 5.23: Cristobalitprofile in oxidierten RBSN-Proben (feuchte Luft)

Das α/β - Si_3N_4 -Verhältnis in den oxidierten Proben veränderte sich in Material 2 gegenüber dem Ausgangsmaterial zu geringeren Werten hin; bei Material 5 blieb es unverändert. Dies kann durch das stärker nadelige Gefüge in den Poren des Materials 2 verursacht sein.

Durch die innere Oxidation mit der Schichtbildung an Porenkanalwänden wird die spezifische Oberfläche mit zunehmender Oxidationszeit geringer. Für die Materialien 2 und 5 ist die auf die Ausgangsoberfläche S_0 bezogene spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Oxidationszeit in der Abbildung 5.24 dargestellt. Gemessen wurde an Proben, welche gemäß Typ 2 oxidiert worden waren. Bei 1000°C beträgt die Abnahme nach 100 h etwa 40 bis 50 %. Nach 1 Stunde bei 1300°C sind bei Material 5 etwa 90 % der Ausgangsoberfläche nicht mehr zugänglich, bei Material 2 sind dies nur 30 %. Trotz der noch sehr großen für Stickstoff (N_2 -Adsorptionsmessung)

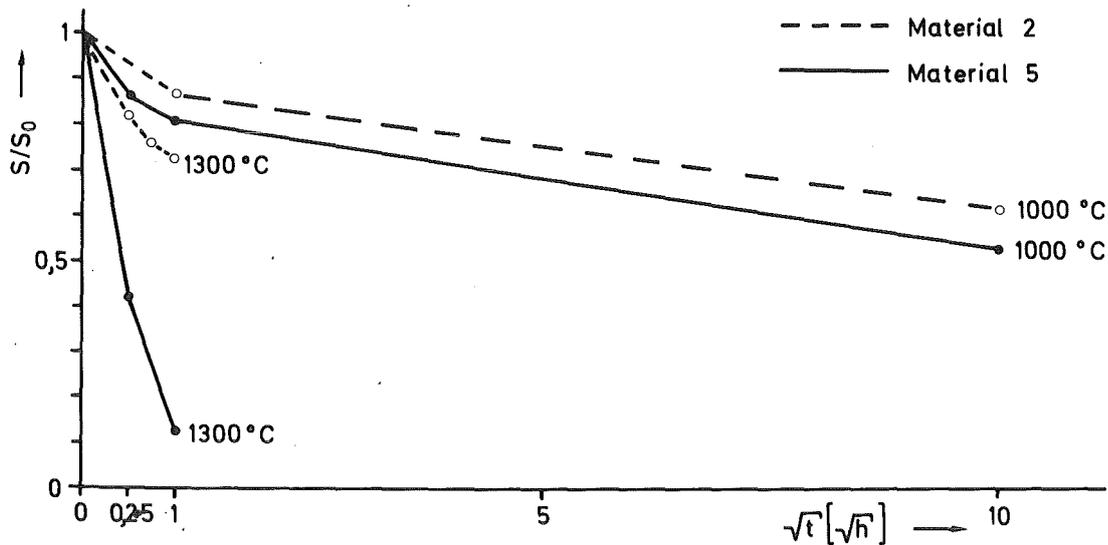


Abbildung 5.24: Veränderung der spezifischen Oberfläche von RBSN durch Oxidation

zugänglichen Oberfläche hat nach dieser Oxidationszeit auch bei Material 2 die Massenzunahme schon ihren Grenzwert erreicht. Das bedeutet, daß Sauerstoff trotz noch offener Poren nicht in das Poreninnere eindringen kann.

Auch die Hg-Porosimetrie an oxidierten Proben zeigt, daß die Oberfläche der Materialien nicht gänzlich versiegelt wird, da das Quecksilber noch in die Poren eindringen kann, wie auch schon früher berichtet wurde /336/. Noch etwa 60 - 75 % der Porosität sind nach dem Erreichen des "asymptotischen" Grenzwerts der Oxidation offen. Die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie an bei 1000 und 1260°C oxidierten Proben der Materialien 2 und 5, deren Oberfläche nicht abgeschliffen wurde, sind in den Abbildungen 5.25 - 5.28 und in der Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Die Hg-Eindringkurven sind zu niedrigeren Porenöffnungsradien hin verschoben, mit zunehmender Oxidationszeit tritt immer weniger Quecksilber wieder aus den Proben aus, da die Porenkanäle in der Nähe der Oberfläche verengt werden. Die aus den Austrittskurven errechneten mittleren Porenkanalradien erreichen Werte von 12 - 20 nm gegenüber 50 und 108 nm vor der Oxidationsbehandlung.

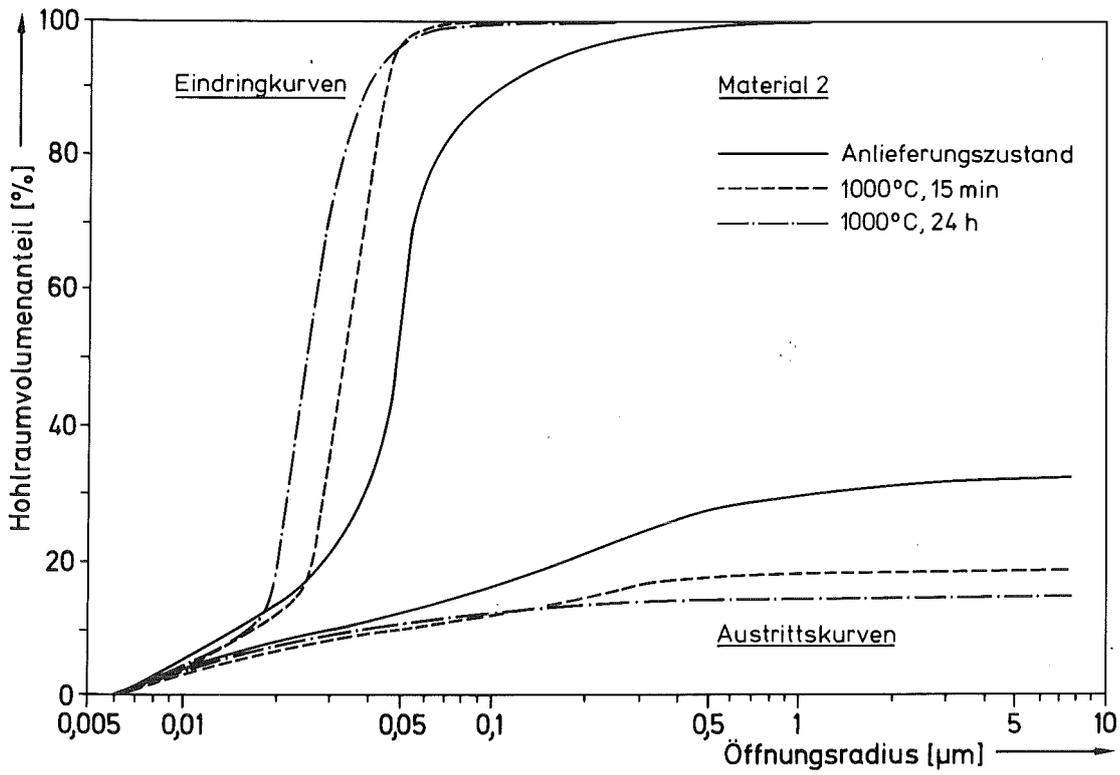


Abbildung 5.25: Hohlraumvolumenverteilung in RBSN nach Oxidation

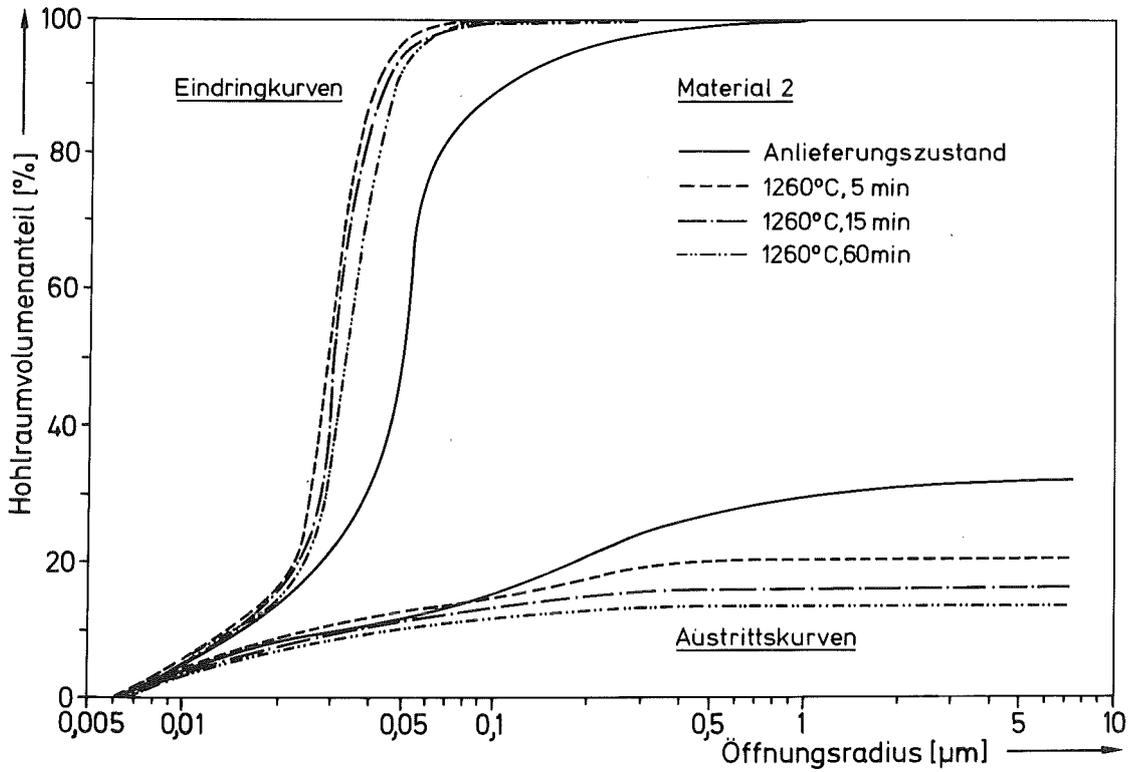


Abbildung 5.26: Hohlraumvolumenverteilung in RBSN nach Oxidation

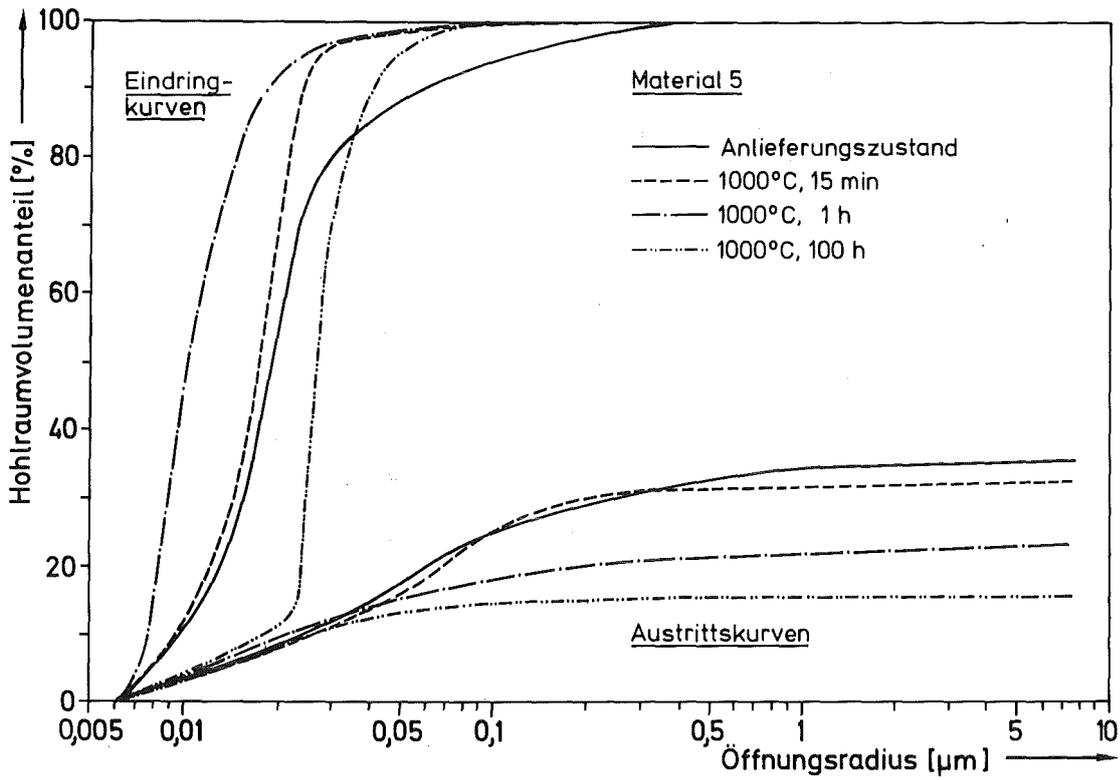


Abbildung 5.27: Hohlraumvolumenverteilung in RBSN nach Oxidation

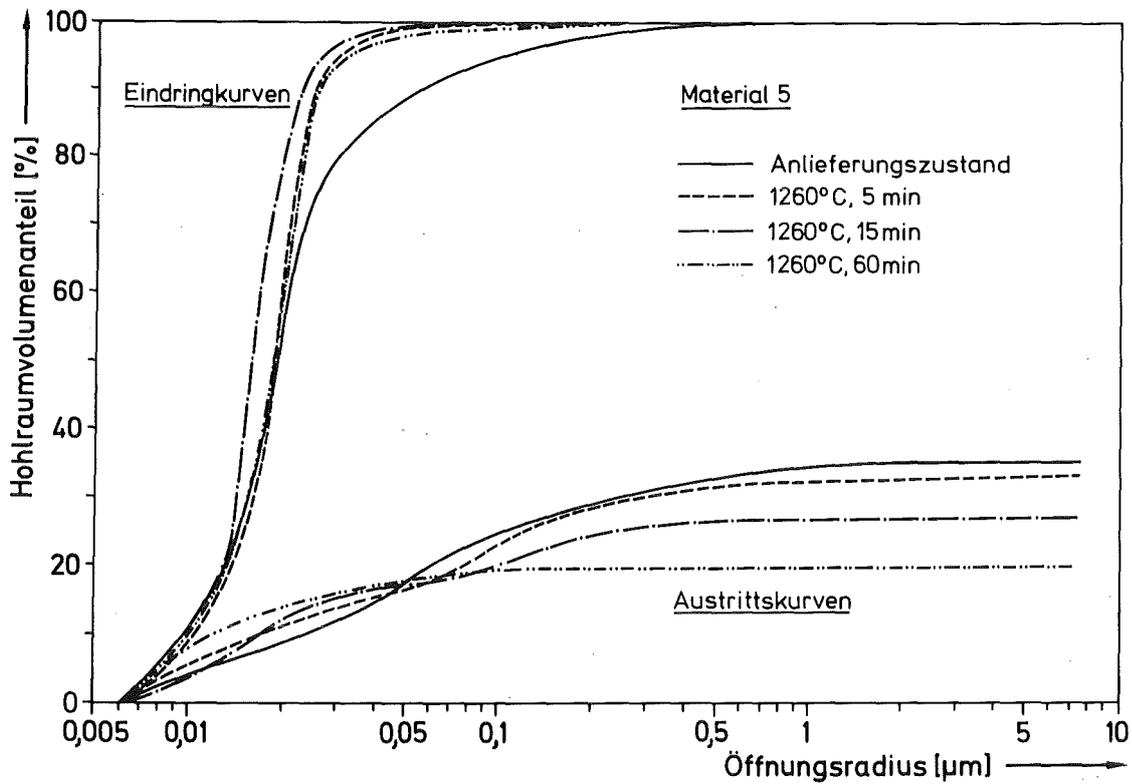


Abbildung 5.28: Hohlraumvolumenverteilung in RBSN nach Oxidation

| Material | Oxidationsbedingungen | | zurückbl. Hg-Anteil [%] | mittl. Porenkanalradius $r_{50,2}$ [nm] |
|----------|-----------------------|---------|-------------------------|---|
| | T [°C] | t [min] | | |
| 2 | - | - | 68 | 108 |
| | 1000 | 15 | 82 | 45 |
| | | 1440 | 86 | 20 |
| | 1260 | 5 | 80 | 28 |
| | | 15 | 84 | 23 |
| | | 60 | 86 | 19 |
| 5 | - | - | 64 | 50 |
| | 1000 | 15 | 68 | 50 |
| | | 60 | 80 | 26 |
| | | 6000 | 85 | 18 |
| | 1260 | 5 | 63 | 40 |
| | | 15 | 73 | 23 |
| 60 | | 80 | 12 | |

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Hg-Porosimetrie an oxidierten Proben

6. Festigkeitseigenschaften von RBSN

6.1. Mechanische Eigenschaften keramischer Werkstoffe

Im allgemeinen betragen die gemessenen Festigkeitswerte keramischer Werkstoffe und Gläser etwa 1 % der theoretischen Festigkeit, welche ihrerseits etwa 10 % des Elastizitätsmoduls entspricht /337,338/. Der Grund für diese starke Diskrepanz zwischen der theoretischen Festigkeit und der tatsächlichen Festigkeit ist die lokale Spannungserhöhung an Fehlern, wodurch z.B. an Rißspitzen Spannungen in der Nähe der theoretischen Festigkeit erreicht werden.

Da bei den spröden Keramiken Spannungsspitzen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können, versagen sie, ausgehend von der Stelle an welcher die durch einen Fehler verursachte Spannungsspitze den kritischen Wert erreicht hat. Die Fehler treten beim Biegeversuch als Oberflächen- oder oberflächennahe Fehler auf. Ein vorhandener Fehler wächst, wenn die zur Neubildung der Bruchfläche nötige Oberflächenenergie geringer ist, als

die Änderung der elastischen Energie bei der Rißausbreitung. Daraus ergibt sich nach Griffith für die Bruchspannung ideal spröder Stoffe

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{2E\gamma_o}{\pi a_c}} \quad (6.1)$$

mit γ_o = spezifische Oberflächenenergie,
E = Elastizitätsmodul und
 a_c = kritische Rißlänge.

Als Maß für die Verstärkung der angelegten Spannung durch einen Fehler wurde der Begriff des Spannungsintensitätsfaktors eingeführt, welcher für einen Riß der Länge $2a$ in einer unendlich ausgedehnten Platte durch

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (6.2)$$

gegeben ist /339/.

K hängt von der Art der Belastung und der Rißgeometrie ab. Für den Fall der Rißöffnung unter Zugspannung (Belastungsmodus I) wird K_I mit der Korrekturfunktion Y für die Riß- und Probengeometrie zu

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} Y \quad (6.3)$$

definiert. Wird die Spannung soweit erhöht, daß der kritische Fehler a_c katastrophal wächst, so führt dies zum Bruch der Probe. Der Spannungsintensitätsfaktor hat einen kritischen Wert erreicht

$$K_{IC} = \sigma_B \sqrt{\pi a_c} Y \quad (6.4)$$

K_{IC} kann, wenn die Gesetze der linear elastischen Bruchmechanik gültig sind, als charakteristische Materialeigenschaft betrachtet werden. Zur Bestimmung von K_{IC} sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, wobei üblicherweise von angekerbten Proben ausgegangen wird, oder die durch Härteeindrücke erzeugten Risse ausgewertet werden /340/.

Für die Materialentwicklung und die Charakterisierung ist es jedoch von besonderem Interesse, die für das Versagen ursächlichen Fehler im Material zu kennen. Eine direkte Methode ist das Vermessen der Fehler an der Bruchfläche der Proben. Diese fraktographische Methode ermöglicht es zwar oft

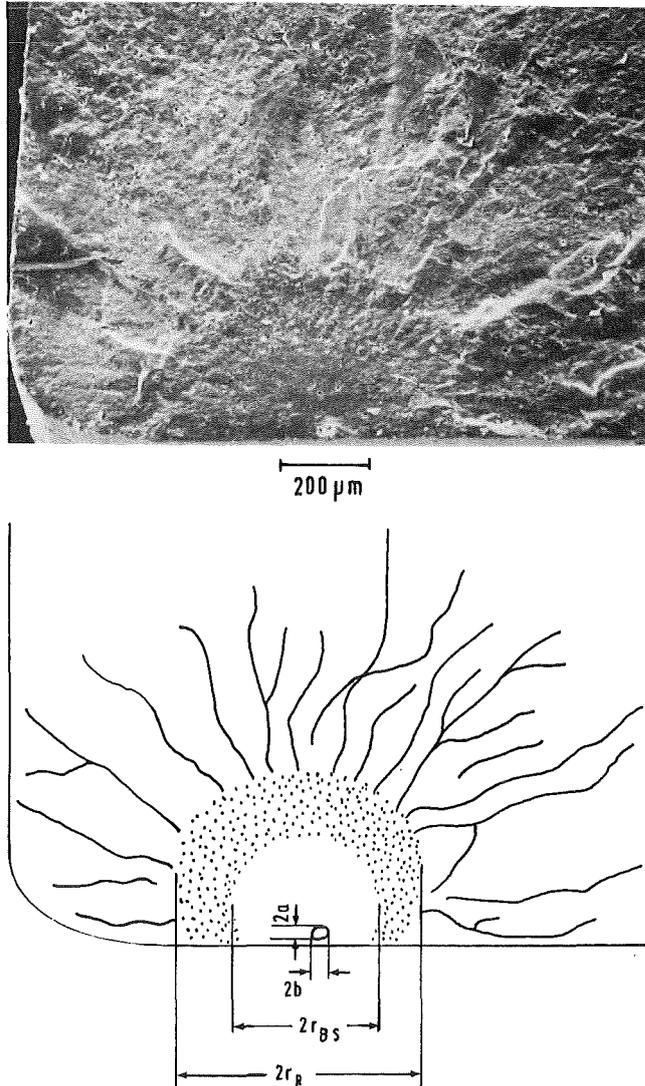


Abbildung 6.1: Bruchfläche einer RBSN-Probe (Material 14, Anlieferungszustand) und schematische Wiedergabe der typischen Bereiche um den rißauslösenden Fehler

nicht, die kritische Fehlergröße a_c direkt zu erkennen, jedoch sind im Bruchbild typische Bereiche zu unterscheiden, die die Stelle von welcher der Bruch ausging kennzeichnen und die bei Versuchen mit hoher Belastungsgeschwindigkeit auch die Bestimmung von K_{IC} erlauben /341/. Die Abbildung 6.1 zeigt ein Bruchbild einer RBSN-Probe mit den typischen Bereichen und deren schematische Wiedergabe. Der im Material vorhandene Fehler wird von einer glatten ebenen Fläche, dem Bruchspiegel mit dem Radius r_{BS} umgeben. Daran schließt sich ein Bereich mittlerer Rauigkeit (r_R) an. Schließlich folgt das Gebiet der makroskopischen Rißverzweigung.

Der eigentliche kritische Fehler a_c ist auf dem Bruchbild nicht zu sehen, da der Übergang vom langsamen zum katastrophalen Rißwachstum beim schnellen Versuch meist keine typische Veränderung der Bruchoberfläche verursacht /338/.

Diese für spröde Materialien wie Glas, Al_2O_3 , Si_3N_4 und SiC typischen Bruchbilder wurden mit der Bruchspannung korreliert und zur Bestimmung von K_{IC} herangezogen /341,342/.

Experimentell wurde gefunden /341/, daß das Produkt der Wurzel des Abstandes einer Bereichsgrenze r_i mit der Bruchspannung σ_B eine Konstante A_i , die Bruchspiegelkonstante, ergibt:

$$\sigma_B \sqrt{r_i} = A_i \quad (6.5)$$

Dies wurde inzwischen für eine Vielzahl von Gläsern bestätigt /338/. Die Konstante läßt sich zur näherungsweisen Bestimmung von K_{IC} verwenden. /343/: Die Kombination der Gleichungen (6.4) und (6.5) führt zu

$$\frac{K_{IC}}{A_i} = \sqrt{\frac{\pi a_c}{r_i}} \cdot Y \quad (6.6)$$

Wenn A_i und K_{IC} als invariable Materialkonstanten betrachtet werden, muß der Ausdruck $\sqrt{a_c/r_i} \cdot Y$ auch eine Materialkonstante und das Verhältnis a_c/r_i bei gleicher Rißgeometrie unabhängig von r_i oder a_c sein. K_{IC} kann für Einzelproben eines Probenkollektivs, für welches A_i konstant ist, aus den im Bruchbild erkennbaren Größen errechnet werden. Für verschiedene keramische Materialien und Gläser fand Bansal /343/, daß das Verhältnis A_i/K_{IC} unabhängig vom Material eine Konstante ist; er fand einen Wert von 2,35.

Der Unterschied zwischen dem Ausgangsfehler a und dem kritischen Fehler a_c hängt vom Ausmaß des unterkritischen Rißwachstums ab, welches eine Funktion des Materials, der Belastungsgeschwindigkeit und des Umgebungsmedium ist. Für die meisten Materialien, welche mit hohen Belastungsgeschwindigkeiten getestet werden, ist der Unterschied zwischen a und a_c sehr gering. Es kann daher in die Gleichung (6.6) die Fehlergröße a

eingesetzt werden. Die Berechnung erfolgt derart, daß zunächst für ein Probenkollektiv die Bruchspiegelkonstante bestimmt wird und dann mit den a - und r_1 -Werten der Einzelprobe K_{IC} errechnet wird. Unbekannt in Gleichung (6.6) ist noch der Geometriefaktor Y . Bei ungekerbten Proben treten die kritischen Fehler an der unter Zugspannung stehenden Oberfläche, oder direkt unter dieser auf. Gewöhnlich kann die Fehlerform an die einer Ellipse angenähert werden. In Abbildung 6.2 sind zwei typische Fälle dargestellt. Für den elliptischen Riß im Probeninneren wird /339,344/

$$Y = \frac{1}{\phi} \quad (6.7a)$$

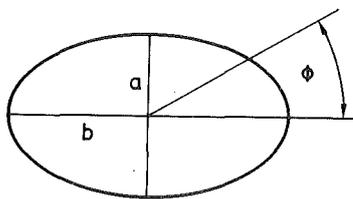
und für den halbelliptischen Oberflächenriß mit der kleinen Halbachse a wird Y mit einer Korrektur für die freie Oberfläche /345/ zu

$$Y = \frac{1,12}{\phi} \quad (6.7b)$$

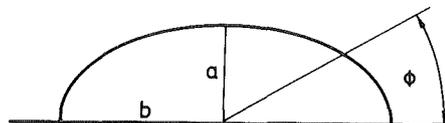
Darin ist ϕ das elliptische Integral

$$\phi = \int_0^{\pi/2} \left[1 - \left(1 - \frac{a^2}{b^2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2} d\theta \quad (6.8)$$

Die Maximalspannung tritt beim Winkel $\theta = \pi/2$ auf. Für diesen Wert ist das elliptische Integral mit dem a/b -Verhältnis als Parameter tabelliert /z.B. 344/. Im Falle eines kreisförmigen Fehlers ist $a/b = 1$ und ϕ wird $\pi/2$.



elliptischer Fehler



halb elliptischer Fehler

Abbildung 6.2: Schema eines elliptischen und halb elliptischen Fehlers

6.2. Die Festigkeit des RBSN bestimmende Parameter

An erster Stelle muß bei den festigkeitsbestimmenden Parametern die im RBSN immer vorhandene Porosität genannt werden. Durch die Verringerung des tragenden Querschnitts und durch die Spannungserhöhung an Poren wird die ertragbare Belastung herabgesetzt.

Für die Variation des E-Moduls mit der Porosität P wird für keramische Materialien häufig die empirische Relation

$$E = E_0 e^{-BP} \quad (6.9)$$

benutzt /346/, mit $E_0 = 310 \text{ GN/m}^2$ /347/ für Si_3N_4 theoretischer Dichte. Die Konstante B hängt von der Art der Porosität ab und kann z.B. verschieden sein für offene und geschlossene Porosität. Für Si_3N_4 verschiedenster Art wird von Moulson /82/ ein Wert von 3 für B gefunden. Danach ergibt sich für Materialien mit 20 % Porosität eine E-Modul-Erniedrigung gegenüber dichtem Si_3N_4 um 45 %.

Da die Bruchflächenenergie kaum von der Porosität abhängig ist /346/, folgt nach Einsetzen der E-Modulabhängigkeit in die Gleichung (6.1)

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{B}{2} P\right)} \quad (6.10)$$

für die Abhängigkeit der Festigkeit von der Porosität. Diese gilt jedoch nur, wenn die Fehlergeometrie bei Materialien unterschiedlicher Porosität ähnlich ist. Da bei der Festigkeit der einzelne kritische Fehler die entscheidende Rolle spielt, ist in der Praxis die Streuung erheblich größer als beim E-Modul, so daß eine neue Konstante $B' \neq B/2$ gemessen wird. Der Wert für B' bei Si_3N_4 wird von Rice /348,349/ mit 4, was dem Wert für viele andere keramische Materialien entspricht, von Larsen /350/ mit 5 und von Moulson /82/ mit 7 angegeben. Die extrapolierten Festigkeiten σ_0 für dichte Materialien ergeben sich zu 1180 MN/m^2 /350/, 900 MN/m^2 /82/ und 400 MN/m^2 /349/. Die Extrapolation auf die Festigkeit von HPSN ist nicht ohne weiteres zulässig, da die Bruchflächenenergie bei HPSN (+ 5 % MgO) mit 26-36 J/m^2 erheblich größer ist als bei RBSN (7 - 17 J/m^2) /342/.

Direkte lineare Abhängigkeit des E-Moduls und der Festigkeit von der Dichte wurde von Jones /102/ ermittelt. Die Tatsache, daß die Festigkeit des RBSN Körpers unabhängig von der Gründichte des Si-Preßlings und nur abhängig von der erreichten Enddichte ist, zeigt die Bedeutung der Ausbildung des nadelförmigen kontinuierlichen Skeletts für die Festigkeit des RBSN /102/. Dies begründet auch die meist höhere Festigkeit der Materialien mit größerem α -Si₃N₄-Anteil /127/.

Die Relationen zwischen Festigkeit und Dichte bzw. Porosität treffen in der Praxis beim Vergleich von RBSN verschiedener Hersteller und Herstellungsart wegen der sehr unterschiedlichen kritischen Defekte nur selten zu. Materialien gleicher Dichte können erheblich unterschiedliche Festigkeitsniveaus besitzen, so daß RBSN niedriger Dichte bei günstigem Gefügestand auch relativ hohe Festigkeit erreichen kann /87,351/. Es ist prinzipiell möglich und kann leicht an Modellen gezeigt werden /46,130/, die gleiche Porosität zweier Materialien zu erreichen, obwohl die Porengröße stark unterschiedlich ist. Entsprechend unterschiedlich sind die Eigenschaften wie Festigkeit und Oxidationsverhalten. Was jeweils angestrebt werden muß, ist neben einer Reduzierung der Porosität eine Reduzierung der mittleren Porengröße. Dies ergibt im Falle der Festigkeit allerdings noch nicht notwendigerweise ein besseres Material, da trotzdem noch weitere kritische Defekte vorhanden sein können.

Für ein Probenkollektiv unterschiedlicher Dichte, aber ähnlicher Fehlergeometrie, wurde die kritische Defektgröße aus K_{IC} - Werten errechnet /102/; angenommen wurde dabei ein scharfer kreisförmiger Riß. Für auf unterschiedliche Weise nitridierte Si₃N₄-Probenserien ergeben sich bei einer Dichte von 2,5 - 2,6 g/cm³ kritische Defektgrößen von 100 µm für unterströmendem Stickstoff nitridierte Proben und 60 µm für in ruhendem Stickstoff nitridierte Proben. Die Ursache der höheren Festigkeit und der kleineren Defektgröße bei "statischem" Material wird in der besseren Netzwerkausbildung bei statischem Nitridieren vermutet /102/. Denselben Einfluß der besseren Ausbildung der α -Matte und eines feinporigen und homogenen Gefüges und damit höherer Festigkeit hat die Zugabe von etwa 1 % H₂ zum Nitridiergas /352/. Davidge /353/ verglich die aus der Fehlergröße (große Poren) und aus

der Bruchflächenenergie errechneten Werte mit den gemessenen Festigkeiten. Die gemessenen Werte waren etwas geringer als die errechneten, lagen aber innerhalb des Streubereichs der Rechnung.

Besonders kritische Fehler, bei deren Auftreten im allgemeinen eine Dichte-Festigkeitskorrelation nicht zutrifft, können sein:

- große Einzelporen
- Ansammlung von mehreren Poren
- Fremdphasen
- Oberflächenfehler

Große Einzelporen ($> 25 \mu\text{m}$ Durchmesser), entstanden durch nicht gefüllte Poren des Si-Grünlings oder durch Ausschmelzen des Siliziums beim Nitrieren, führen zu erheblich verminderten Festigkeiten /350, 351, 354/. RBSN mit künstlich eingebrachten Poren im Bereich 20 bis 100 μm Durchmesser zeigte Festigkeiten von 160 bis 77 MN/m^2 /89/. Die experimentellen Werte stimmten gut mit berechneten überein.

RBSN ohne große Poren kann durch das Auftreten von Porenansammlungen relativ niedriges Festigkeitsniveau besitzen, da entweder längs ungünstig angeordneter Poren Risse leicht wachsen können, oder die gesamte Porenagglomeration als kritischer Defekt wirkt /348/. Vor allem Materialien mit einem sehr großen Anteil an offener Porosität in denen die Poren weitgehend ein zusammenhängendes, die Struktur auflockerndes Netzwerk bilden, erreichen nur ein niedriges Festigkeitsniveau /43,356/. Dichteinhomogenitäten, verursacht z.B. durch Fremdphaseneinschlüsse, die zu lokaler Spannungserhöhung führen können /355/, sind in Materialien hoher Dichte mit kleinen und homogen verteilten Poren oft festigkeitsbestimmend. Fremdphasen können Eisen- und Eisensilizidpartikel, Eisen-Chromsilizid sowie unreaktiertes Silizium sein /142,375/. Das Vorhandensein von Silizideinschlüssen, die als kritischer Fehler direkt unter der Probenoberfläche gefunden wurden, ergab bei RBSN mit einer Dichte von $2,77 \text{ g}/\text{cm}^3$ eine Festigkeitsabsenkung um 15 % gegenüber RBSN ohne solche Einschlüsse /142/.

Oberflächenfehler treten besonders als Folge falscher Schleifbehandlung auf. Wird quer zur Probenlängsachse und damit senkrecht zur Richtung der Zugbelastung geschliffen, ergeben sich Schleifriefen, die einen durchlaufenden Oberflächenriß darstellen. Die Festigkeit solcherart behandelter Proben nimmt oft dramatisch ab /357,375/. Schleifen in Probenlängsachse kann die Festigkeit gegenüber dem wie nitridierten Oberflächenzustand deutlich erhöhen /218/. Jedoch wird häufig keine Veränderung des Festigkeitsmittelwerts gegenüber dem Ausgangsmaterial gemessen /354,375/, was darauf hinweist, daß kritische Defekte in diesen Materialien nicht Oberflächenfehler sind. Fraktographische Untersuchungen ergaben, daß Bearbeitungsfehler bei bis zu 80 % der Proben zum Versagen führten /350/. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß Bearbeitungsfehler gerade dort auftreten, wo ohnehin durch Agglomeration von Poren geschwächte Bereiche vorhanden waren.

6.3. Veränderung der Raumtemperatur-Festigkeit durch Oxidation

Nach Glühbehandlung von RBSN in Luft kann die RT-Festigkeit sowohl ansteigen, wie auch drastisch absinken. Eine Zusammenstellung einiger bisher bekannt gewordener Ergebnisse gibt die Tabelle 6.1. Unterschiedlich hergestellte RBSN-Qualitäten im Dichtebereich von 2,3 bis 2,8 g/cm³ sind bei Temperaturen zwischen 900 und 1500°C kontinuierlich und diskontinuierlich über Zeiten von 10 Minuten bis 2100 Stunden oxidiert worden. Extreme Festigkeitsänderungen gegenüber den Ausgangsmaterialien ergaben sich mit +87 % und - 76 %. Eine allgemein gültige, schlüssige Korrelation der Material- und Versuchsparameter mit den Festigkeitsänderungen läßt sich nicht entnehmen, jedoch lassen sich gewisse Trends erkennen. Ein Anstieg der Festigkeit wird vorzugsweise bei niedriger Temperatur und bei nicht zu langen Oxidationszeiten beobachtet. Bei diskontinuierlich oxidierten Proben ergeben sich zum Teil schlechtere Werte, jedoch sind keine signifikanten Unterschiede zu isotherm oxidierten Materialien erkennbar. Auch die Ausgangsfestigkeit ist kein sicheres Kriterium für das Ausmaß der Festigkeitsänderungen durch Oxidation. Zwar sind die Eigenschaften der hochfesten Materialien aus den Referenzen /367, 369-371/ nach Oxidation bei Temperaturen um 1000°C recht gut, jedoch ergeben sich auch bei diesen Materialien bei hohen Temperaturen starke Festigkeitseinbußen, wobei ein Material mit einer Dichte von 2,57 g/cm³ nach

| Formgebungsart des SI-Grünlings | Dichte [g/cm ³] | Oxidationsbehandlung | | Zyklus- zahl | Massen- zunahme [%] | RT-Festigkeit vor Oxi- dation nach Oxi- dation [MN/m ²] | | Festigkeits- änderung [%] | Lit. Stelle |
|------------------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|---------------------------|--|------|---------------------------------|------------------|
| | | T [°C] | t [h] | | | | | | |
| elnachs. gepr. | 2,5 | 1400 | 24 | | | 276 | 200 | - 28 | 206 ^a |
| | 2,53 | 1000 | 1 | | 0,7 | 221 | 250 | + 13 | 210 ^a |
| | | | 96 | | 5,3 | | 279 | + 26 | |
| | | | 1200 | 17 | | 1,9 | | - 20 | |
| | | | | 96 | | 2,0 | | - 25 | |
| | | | 1400 | 17 | | 1,4 | | - 32 | |
| | | | 96 | | 1,8 | | - 18 | | |
| isost. gepr. | 2,4 | 1200 | 100 | | 1,8 | 205 | 100 | - 51 | 218 |
| | | 1375 | 100 | | 1,3 | | 185 | - 9 | |
| isost. gepr. | 2,53 | 1250 | 250 | | | 223 | 137 | - 39 | 358 ^a |
| | 2,58 | 1250 | 250 | | | 247 | 158 | - 36 | |
| flammgespritzt | 2,77 | 1250 | 250 | | | 218 | 191 | - 12 | |
| | 2,3 | 1000 | 100 | | 3,5 | 153 | 176 | + 15 | 359 ^a |
| | 2,4 | 1200 | 0,5 | | | 162 | 303 | + 87 | 350 |
| spritzgegossen | 2,55 | 1038 | 200 | | 3,7 | 245 | 195 | - 20 | 360 |
| | | 1260 | 200 | | 2,0 | | 135 | - 45 | |
| | 2,7 | 1038 | 200 | | 0,8 | 275 | 275 | 0 | |
| | | 1260 | 200 | | 0,6 | | 215 | - 22 | |
| isost. gepr. | 2,5 | 1050 | 100 | | | 234 | 143 | - 39 | 361 ^a |
| | | 1250 | 100 | | | | 138 | - 41 | |
| spritzgeg. | 2,7 | 1050 | 100 | | 0,3 | 248 | 304 | + 23 | 362 |
| | | | 500 | | 0,4 | | 262 | + 6 | |
| | | | 1000 | | 0,4 | | 240 | - 3 | |
| | | 1250 | 100 | | 0,1 | | 197 | - 21 | |
| | | | 500 | | 0,3 | | 249 | 0 | |
| | | | 1000 | | 0,4 | | 215 | - 13 | |
| | | 1375 | 100 | | 0,3 | | 195 | - 21 | |
| | | 1050 | 100 ^b | | 0,3 | | 261 | + 5 | |
| | | 1250 | 100 ^b | | 0,1 | | 196 | - 21 | |
| isost. gepr. | 2,45 | 980 | 50 | | | 214 | 207 | - 3 | 363 |
| | | 1230 | 50 | | | | 138 | - 36 | 364 |
| | | 1065 | 50 ^c | 50 | | | 248 | + 16 | |
| | | 1230 | 5,8 ^c | 70 | | | 234 | + 9 | |
| | | 900 + 1120 | 37,5 + 12,5 ^c | 25 | | | 207 | - 3 | |
| spritzgeg. | 2,3 | 1038 | 49 | | | 126 | 143 | + 14 | 365 |
| | | | 97 | | | | 104 | - 17 | |
| | | | 161 | | | | 92 | - 27 | |
| | | | 209 | | | | 63 | - 50 | |
| schlickergeg. | 2,5 | 1038 | 49 | | 3,5 | 182 | 190 | + 5 | |
| | | | 97 | | 4,0 | | 191 | + 5 | |
| | | | 161 | | 2,2 | | 171 | - 5 | |
| | | | 209 | | 4,0 | | 55 | - 70 | |
| isost. gepr. | 2,4-2,7 | 1400 | 120 | | | 158 | 153 | - 3 | 235 |
| | 2,82 | 1200 | 350 ^c | 1750 | - 0,1 | 258 | 234 | - 9 | 366 |
| | | | 1050 ^c | 5250 | + 0,1 | | 241 | - 6 | |
| | | | 2100 ^c | 10500 | - 0,9 | | 205 | - 21 | |
| | | 1370 | 350 ^c | 1750 | - 0,2 | | 203 | - 21 | |
| | | | 1050 ^c | 5250 | - 2 | | 150 | - 42 | |
| schlickergeg. | 2,8 | 900 | 150 | | | 277 | 358 | + 29 | 367 |
| | | 1100 | 1 | | | | 300 | + 8 | |
| | | 1100 | 4 | | | | 328 | + 18 | |
| | | 1100 + 900 | 1 + 150 | | | | 380 | + 37 | |
| | | 1100 + 900 | 4 + 150 | | | | 328 | + 18 | |
| | 2,67 | 1200 | 2 | | | 245 | 250 | + 2 | 368 |
| | | | 20 | | | | 280 | + 10 | |

a = 3 Punkt-Biegung, b = feuchte Luft, c = Brennergas

Tabelle 6.1a: Festigkeitswerte von RBSN nach Oxidation

| Formgebungsart des Si-Grünlings | Dichte [g/cm ³] | Oxidationsbehandlung | | Zyklus- zahl | RT-Festigkeit | | Festigkeits- änderung [%] | Lit. Stelle | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------|-----------------|--|---|---------------------------------|----------------|------|------|-----|------|
| | | T [°C] | t [h] | | vor Oxi- dation [MN/m ²] | nach Oxi- dation [MN/m ²] | | | | | | |
| isost. gepr. | 2,5 | 900 | 10 | | 247 | 336 | + 36 | 332 | | | | |
| | | | 48 | | | 310 | + 26 | | | | | |
| | | | 100 | | | 291 | + 18 | | | | | |
| | | 1300 | 10 | | | 282 | + 14 | | | | | |
| | | | 200 | | | 249 | + 1 | | | | | |
| | | 1500 | 1 | | | 225 | - 9 | | | | | |
| | | | 5 | | | 224 | - 9 | | | | | |
| | | | 50 | | | 232 | - 6 | | | | | |
| | | | 900 + 1200 | | | 48 + 10 | 301 | | + 22 | | | |
| | | 900 + 1300 | 48 + 10 | | | 308 | + 25 | | | | | |
| 900 + 1300 | 48 + 200 | 236 | - 5 | | | | | | | | | |
| 900 + 1500 | 48 + 1 | 202 | - 18 | | | | | | | | | |
| spritzgeg. | 2,58 | 900 | 100 | | 200 | 160 | - 20 | 369 | | | | |
| | | | 500 | | | 145 | - 28 | | | | | |
| | | | 1000 | | | 80 | - 60 | | | | | |
| | 2,58 | 900 | 100 | | | 270 | 315 | | + 17 | | | |
| | | | 500 | | | 340 | + 26 | | | | | |
| | | | 1000 | | | 230 | - 15 | | | | | |
| | 2,58 | 900 | 100 | | | 295 | 330 | | + 12 | | | |
| | | | 500 | | | 355 | + 20 | | | | | |
| | 2,58 | 1350 | 1000 | | | 360 | + 22 | | | | | |
| | | | 1 | | | 236 | 307 | | + 30 | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| spritzgeg. | 2,56 | 900 | 2 | 50 | 205 | 135 | - 34 | 370 371 | | | | |
| | | | 100 | | | 160 | - 22 | | | | | |
| | | | 1000 | | | 65 | - 68 | | | | | |
| | | 1260 | 1000 | | | 120 | - 41 | | | | | |
| | | | 2 | | | 275 | + 34 | | | | | |
| | | | 100 | | | 225 | + 10 | | | | | |
| | | spritzgeg. | 2,57 | | | 900 | 1000 | | 50 | 220 | + 7 | |
| | | | | | | | 1000 | | 215 | + 5 | | |
| | | | | | | | 2 | | 295 | 320 | + 8 | |
| | | | | | | | 100 | | 305 | + 3 | | |
| spritzgeg. | 2,61 | 900 | 1000 | 50 | 310 | + 5 | | | | | | |
| | | | 1000 | | 270 | - 8 | | | | | | |
| | | | 1000 | | 155 | - 48 | | | | | | |
| | | 1260 | 2 | | 105 | - 64 | | | | | | |
| | | | 100 | | 90 | - 69 | | | | | | |
| | | | 1000 | | 70 | - 76 | | | | | | |
| spritzgeg. | 2,58 | 900 | 2 | 50 | 290 | 345 | + 19 | | | | | |
| | | | 100 | | | 310 | + 7 | | | | | |
| | | | 1000 | | | 325 | + 12 | | | | | |
| | | 1260 | 1000 | | | 330 | + 14 | | | | | |
| | | | 2 | | | 300 | + 4 | | | | | |
| | | | 100 | | | 215 | - 26 | | | | | |
| | | spritzgeg. | 2,58 | | | 900 | 1000 | 50 | 240 | - 17 | | |
| | | | | | | | 1000 | | 245 | - 16 | | |
| 2 | 320 | | | 300 | - 6 | | | | | | | |
| 100 | 305 | | | - 5 | | | | | | | | |
| 100 | 310 | | | - 3 | | | | | | | | |
| isost. gepr. | 2,46 | 1270 | 1 | | 240 | 255 | + 6 | 372 373 | | | | |
| | | | 100 | | | 190 | - 21 | | | | | |
| | | | 1000 | | | 120 | - 50 | | | | | |
| | | 1400 | 0,15 | | | 250 | + 4 | | | | | |
| | | | 1 | | | 200 | - 17 | | | | | |
| | | | 30 | | | 140 | - 42 | | | | | |
| | | isost. gepr. | 2,7 | | | 900 | 1 | | | 205 | 220 | + 7 |
| | | | | | | | 500 | | | | 165 | - 20 |
| | | | | | | 1400 | 1 | | | | 210 | + 2 |
| | | | | | | | 1000 | | | | 180 | - 12 |

Tabelle 6.1b: Festigkeitswerte von RBSN nach Oxidation

1000-stündiger Oxidation mit - 76 % /370,371/ den größten Abfall erleidet. Bei CVD-SN wurde auch nach 100-stündiger Oxidation bei 1430°C kein Festigkeitsabfall beobachtet /374/.

Gründe für eine Erhöhung der Festigkeit nach Oxidation können das Ausheilen von Oberflächenfehlern und die Abrundung von Poren sein /210,359,364,369,375/. Die Porenabrundung führt auch zu erhöhten K_{IC} -Werten /332/. Bei den niedrigen Temperaturen wird nur eine dünne Oxidschicht gebildet, welche ausreicht die Fehler abzurunden, aber noch nicht selbst Fehler verursacht.

Der Festigkeitsabfall nach Oxidation kann durch die aus der β/α -Phasenumwandlung des Cristobalits hervorgerufenen Risse in der Oxidschicht und Mikroschädigungen des Gefüges verursacht sein /210,359-361/. Eine Bestätigung findet dies darin, daß bei der Festigkeitsmessung oberhalb der Cristobalitmwandlungstemperatur sich deutlich höhere Werte als bei Raumtemperatur ergeben /210,361/; ebenso wurden bei Proben, deren Oxidschicht vor der Festigkeitsmessung abgeschliffen wurde, höhere Festigkeiten gemessen als bei Proben mit Oxidschicht /218,369/. Oberflächeneffekte sind jedoch nicht immer ausschlaggebend, denn auch nach dem Entfernen der Oxidschicht wurde ein Festigkeitsverlust gemessen /371/. Festigkeitsveränderungen durch Spannungen im Gefüge aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten treten auf /365/. In Materialien, in denen Si_2ON_2 neben SiO_2 entstand, wird dieser Grund auch für das Abplatzen der Oxidschicht bei Langzeitoxidation über 2100 Stunden angeführt /366/.

Im Anlieferungszustand waren bei RBSN die Fehler überwiegend Volumenfehler, während nach Oxidation, insbesondere bei hohen Temperaturen und langen Zeiten, die Oberflächenfehler oftmals in Form von durch Oxidation entstandenen Vertiefungen dominierten /362/. Bei geschliffenen Proben, welche durch die Oxidation eine Festigkeitssteigerung erfuhren und eine glatte Oxidschicht hatten, wechselte der Fehlerursprung von Oberflächenfehlern (Schleifriefen) zu Volumenfehlern (Poren, Si-Einschlüsse) /363/. An vor der Oxidation unbehandelten Proben bildete sich keine glatte Oxidschicht, sondern eine rauhe Oberfläche aus, die die kritischen Fehler enthielt /363/.

Es wurden Versuche unternommen, RBSN mit speziellen Oxiden zu behandeln, um bei Oxidation eine Schicht möglichst ohne Cristobalit zu erhalten /359,361/. Die Festigkeitsverluste wurden dadurch geringer, jedoch wurde gleichzeitig wegen der sich bildenden Silikatphasen die Hochtemperaturfestigkeit und die Lebensdauer herabgesetzt. Die Festigkeit von aus Si + 6 % Al hergestelltem RBSN nahm nach der Oxidationsglühung nicht ab, obwohl sich Cristobalit neben Mullit und einer Glasphase gebildet hatte /235/; da die Oxidschicht keine Risse aufwies, wurde geschlossen, daß die Spannungen in der Schicht durch den besonderen Schichtaufbau abgebaut werden konnten.

7. Festigkeit von RBSN nach Oxidationsbehandlung

7.1. Experimentelles

Für die Festigkeitsbestimmung wurden Biegeproben (Vierpunktbiegung mit Viertelteilung der Auflagerabstände 10/20/10 mm, Probenquerschnitt 3,5 x 4,5 mm) im nitridierten Zustand ohne besondere Oberflächenbehandlung verwendet. Das benutzte Auflagerkonzept wurde in /43/ beschrieben. Für jeden Meßpunkt wurden 5 Einzelproben getestet. Mit dieser Probenzahl ergibt sich bei einem Material mit einem Weibull-Exponenten von 13,4 eine auf den arithmetischen Mittelwert der Festigkeit bezogene Standardabweichung von 3,2 % /43/. Die Oxidationsversuche wurden in einer Anlage durchgeführt, bei welcher die auf einem Probenträger stehenden Proben hydraulisch in den heißen Ofen eingeschoben und wieder abgesenkt werden können. Bei den diskontinuierlichen Tests umfaßte ein Oxidationszyklus 15 Minuten Glühung bei Testtemperatur und 15 Minuten Abkühlung bei Raumtemperatur. Die Abbildung 7.1 zeigt den Temperaturverlauf über einen Oxidationszyklus. Die Proben sind, nachdem sie aus dem Ofen abgesenkt wurden, nach weniger als 4 Minuten unter die Cristobaliumwandlungstemperatur abgekühlt. Bis zu jeweils 1000 solcher Oxidationszyklen wurden akkumuliert. Die anschließende Messung der Biegefestigkeit erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit von $1,07 \text{ MN/m}^2 \text{ s}$.

Alle Bruchflächen wurden lichtoptisch, besonders interessierende Bruchflächen auch mit dem REM, untersucht, um die Fehlerursache zu finden und falls ein Bruchspiegel erkennbar war, diesen zu vermessen.

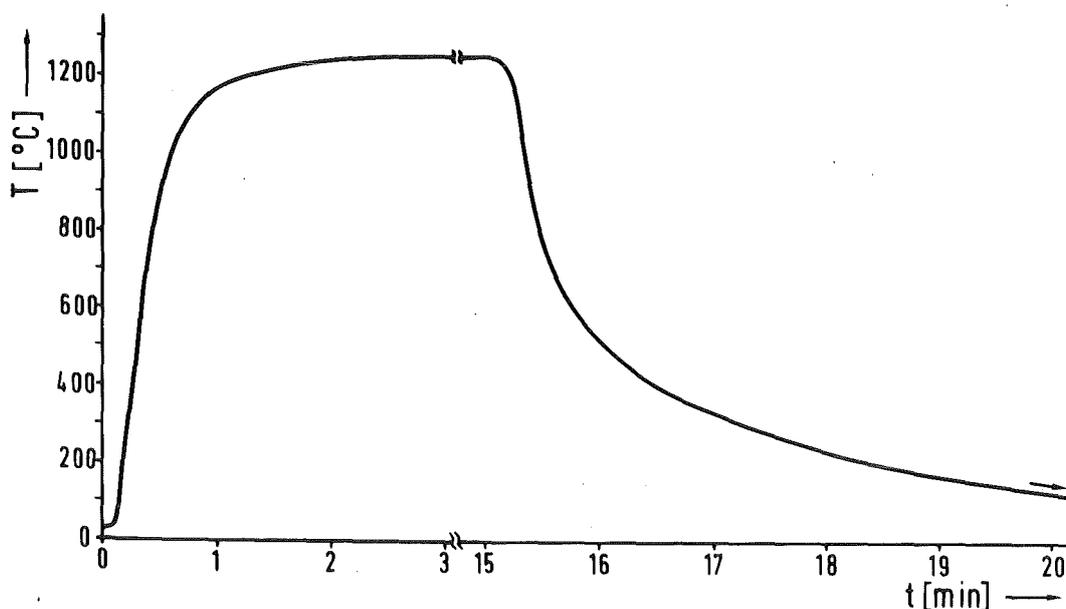


Abbildung 7.1: Temperaturverlauf über einen Oxidationszyklus

7.2. Ergebnisse der Festigkeitstests

Die Raumtemperaturfestigkeit nach zyklischer Oxidationsbehandlung in Luft bei 1000 und 1260°C wurde an 5 Materialien gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.2 dargestellt. Es sind die gemessenen Festigkeitseinzeltwerte eingetragen und die Mittelwerte der Festigkeit im Anlieferungszustand (A) und nach verschiedener Zyklenzahl verbunden. Bemerkenswert ist die oft sehr große Streuung der Meßwerte und die hohe Festigkeit von Material 10 nach 300 Zyklen bei 1000°C (363 MN/m^2) und von Material 10 und 14 nach einem Zyklus bei 1260°C (327 bzw. 352 MN/m^2). Andererseits sind Einzelproben mit sehr geringer Festigkeit vorhanden (z.B. Material 12, 48 MN/m^2 nach 300 Zyklen bei 1000°C).

Zum besseren Vergleich der Materialien untereinander sind in den Abbildungen 7.3 und 7.5 die Mittelwerte der Festigkeit über der Wurzel aus der Zyklenzahl und in den Abbildungen 7.4 und 7.6 die entsprechende Massenzunahme bei 1000 und 1260°C zusammengefaßt. In die Darstellungen mitaufgenommen sind Werte nach isothermer Glühbehandlung.

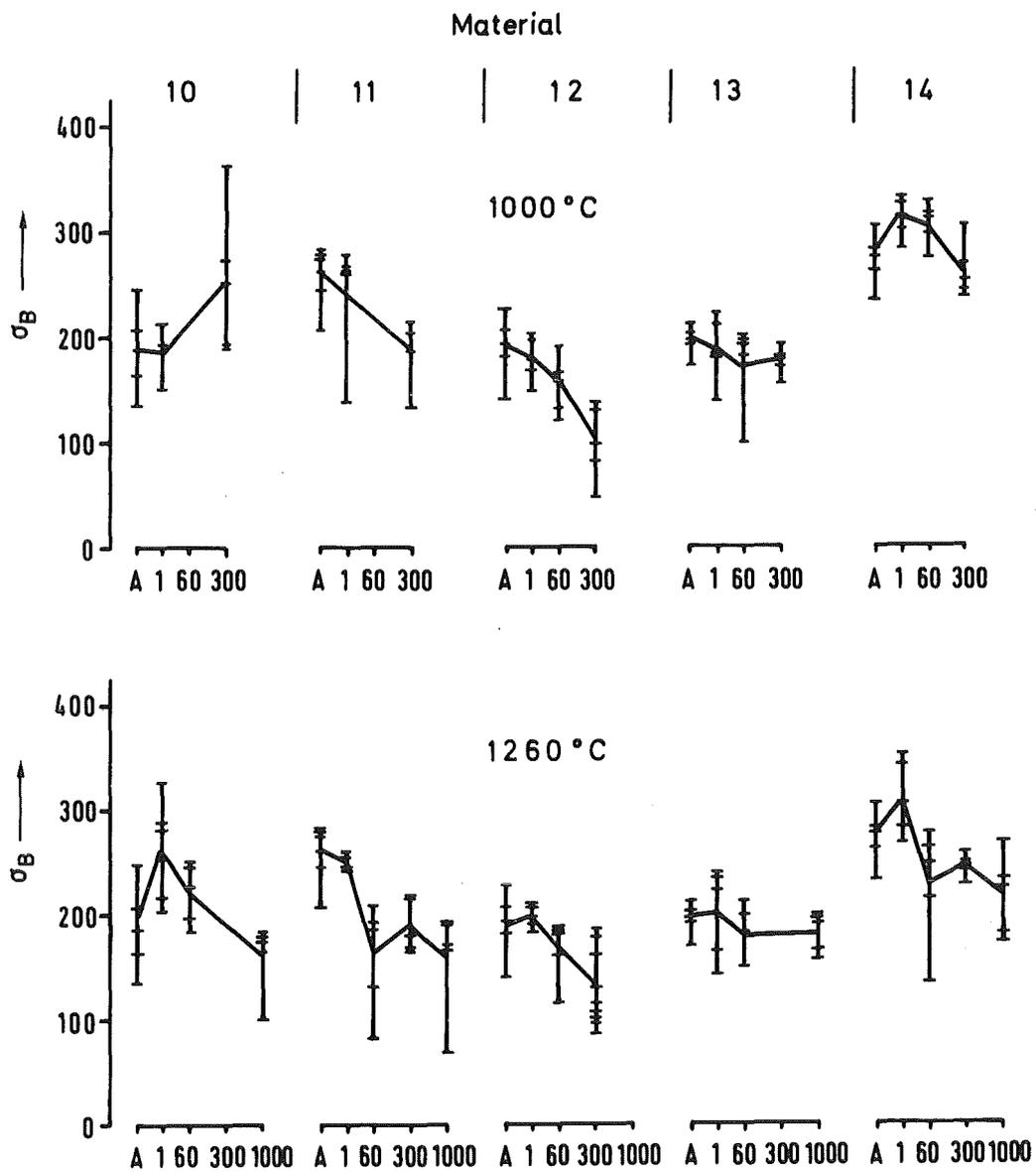


Abbildung 7.2: Raumtemperaturfestigkeit nach zykl. Oxidationsbehandlung (Einzelwerte und Mittelwert)

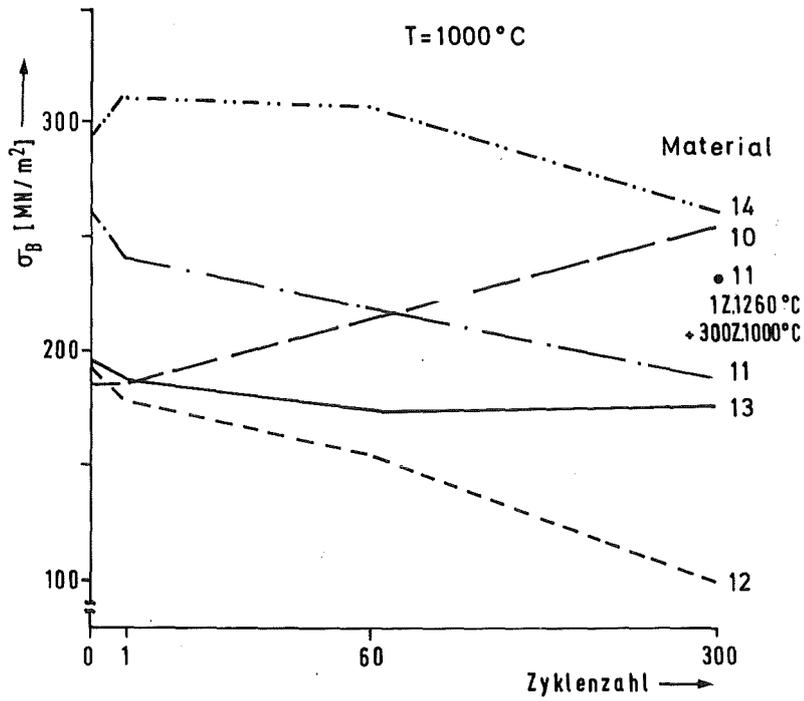


Abbildung 7.3: Raumtemperaturfestigkeit von RBSN nach zyklischer Oxidation

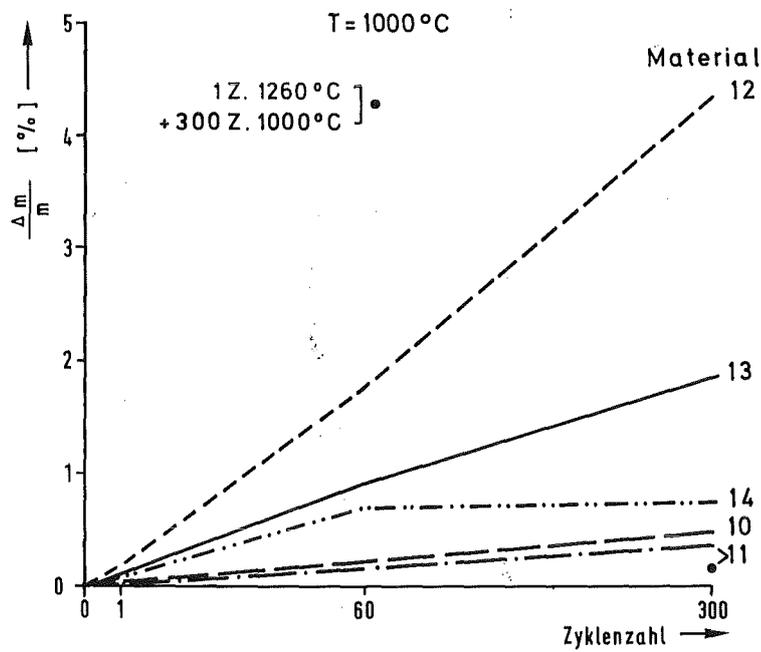


Abbildung 7.4: Massenzunahme von RBSN nach zyklischer Oxidation

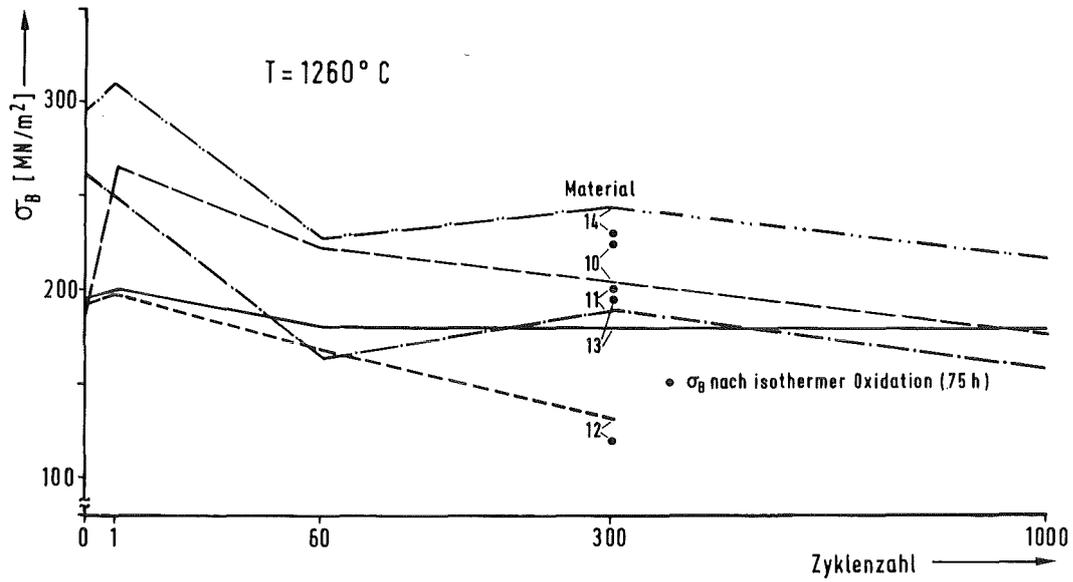


Abbildung 7.5: Raumtemperaturfestigkeit von RBSN nach zyklischer Oxidation

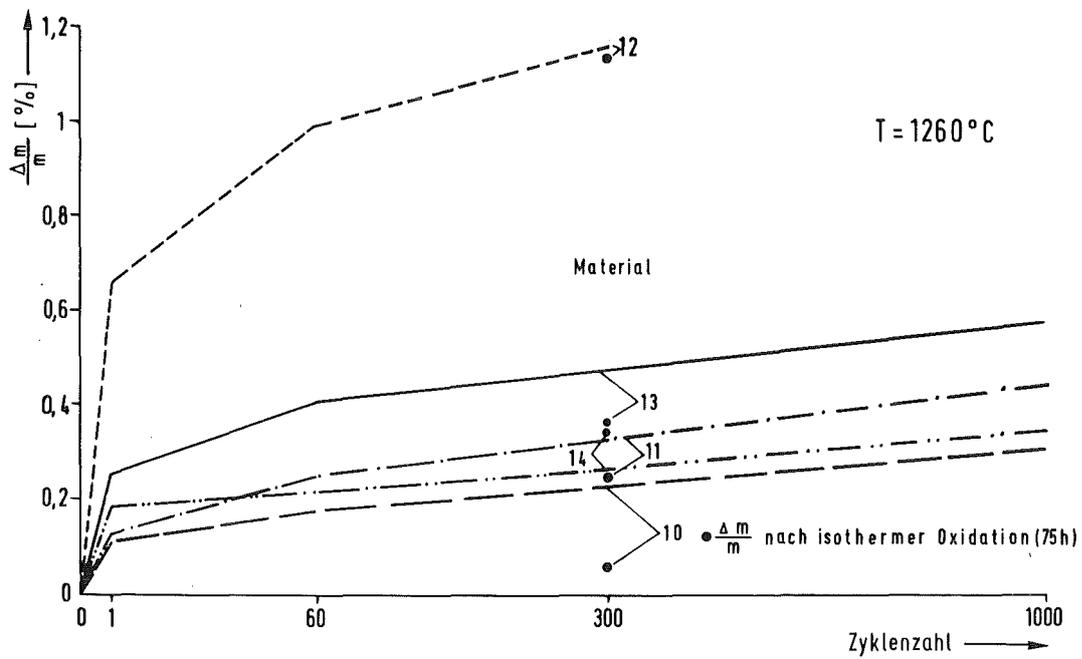


Abbildung 7.6: Massenzunahme von RBSN nach zyklischer Oxidation

Die Mehrzahl der untersuchten Materialien zeigt nach dem ersten Oxidationszyklus einen Anstieg der Festigkeit. Mit zunehmender Zyklenzahl wird eine deutliche Abnahme der Festigkeit beobachtet; Material 12 erleidet bei 1000°C einen Festigkeitsverlust von 49 %.

Die Massenzunahme bleibt bei den meisten Materialien unter 1 %. Nur die Materialien 12 und 13 bei 1000°C und 12 bei 1260°C erfahren höhere Massenzunahmen. Material 12 mit der größten Massenzunahme erleidet auch den größten Festigkeitsverlust.

Wird vor der Zyklisierung bei 1000°C zunächst bei erhöhter Temperatur (1260°C) 15 Minuten lang vorgeglüht, ergibt sich auch nach 300 Zyklen eine erheblich höhere Festigkeit als ohne Vorglühung (Abbildung 7.3). Die Massenzunahme ist ohne Vorglühung um den Faktor 3 größer als mit Vorglühung, sie erreicht etwa denselben Wert wie nach 300 Zyklen bei 1260°C .

Der Vergleich der Festigkeit nach 75stündiger isothermer Oxidation bei 1260°C mit der Festigkeit nach Zyklisierung bei gleicher akkumulierter Oxidationszeit (300 Zyklen) zeigt, daß kein signifikanter Zyklisierungseffekt vorliegt. Bei den Materialien 12 und 14 ist die Festigkeit nach zyklischer Oxidation größer als nach isothermer Oxidation, bei den anderen Materialien um 6 bis 8 % niedriger. Die höhere bzw. niedrigere Festigkeit korreliert mit der jeweiligen Massenzunahme.

Um den Einfluß der Oberflächenoxidschicht auf die Festigkeitsänderung zu untersuchen, wurde bei 75 Stunden bei 1260°C oxidierten Proben der Materialien 13 und 14 die Oxidschicht vor der Festigkeitsmessung abgeschliffen. Die Festigkeit war nur wenig von der der mit Oxidschicht getesteten Proben verschieden. Bei Material 13 war sie sogar geringer.

Werden die Ergebnisse der zyklischen Oxidationsversuche über der Wurzel aus der Oxidationszeit in der Weise ausgewertet, daß über alle Festigkeitswerte nach Oxidation, also ohne die Anlieferungsfestigkeit, ein Geradenausgleich durchgeführt wird, so ergeben sich die Geraden in der Abbildung 7.7. Die Festigkeit im Anlieferungszustand wird nicht mit aufgenommen, weil nach dem ersten Oxidationszyklus oft ein Festigkeitsanstieg erfolgt.

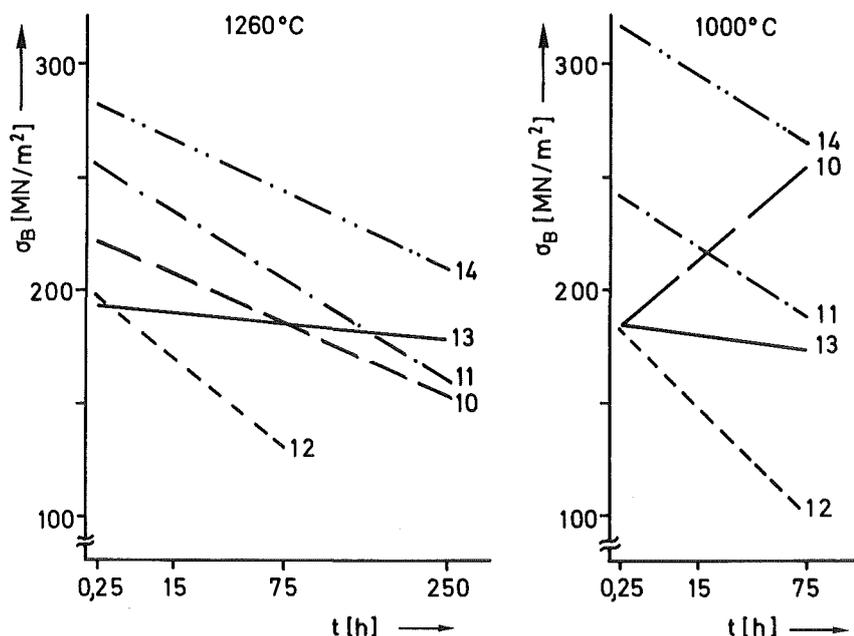


Abbildung 7.7: Raumtemperaturfestigkeit von RBSN nach zyklischer Oxidation, Geradenausgleich der Werte nach dem 1. Oxidationszyklus

Mit der Ausnahme des Materials 10, welches bei 1000°C einen starken Festigkeitsanstieg zeigt und des nur wenig an Festigkeit verlierenden Materials 13, ergeben sich stark geneigte Geraden. Bei 1000°C ist die Neigung aller Geraden größer als bei 1260°C, was auf die Bedeutung der inneren Oxidation für den Festigkeitsverlust hinweist; auch die Massenzunahme bei 1000°C war größer als bei 1260°C. Die Oberfläche wird bei der höheren Temperatur schneller für den Sauerstoffdurchtritt versiegelt.

Die Versiegelung und damit Verminderung der inneren Oxidation ist der Grund dafür, daß die Geraden aus der Abbildung 7.7 nicht zu größeren Oxidationszeiten hin extrapoliert werden können, wie aus der Abbildung 7.8 zu erkennen ist. Es ergeben sich nach 1000 h bei 1000°C bei Material 11 Festigkeitsverluste von 54 % und bei 1260°C von 40 %. Die Festigkeitswerte bei zyklischer Oxidation sind geringer als nach isothermer Oxidation. Auch der starke Festigkeitsanstieg des Materials 10 setzt sich über lange Zeiten nicht fort, jedoch ist auch nach 1000 h bei 1000°C die Festigkeit noch um 23 % höher als die

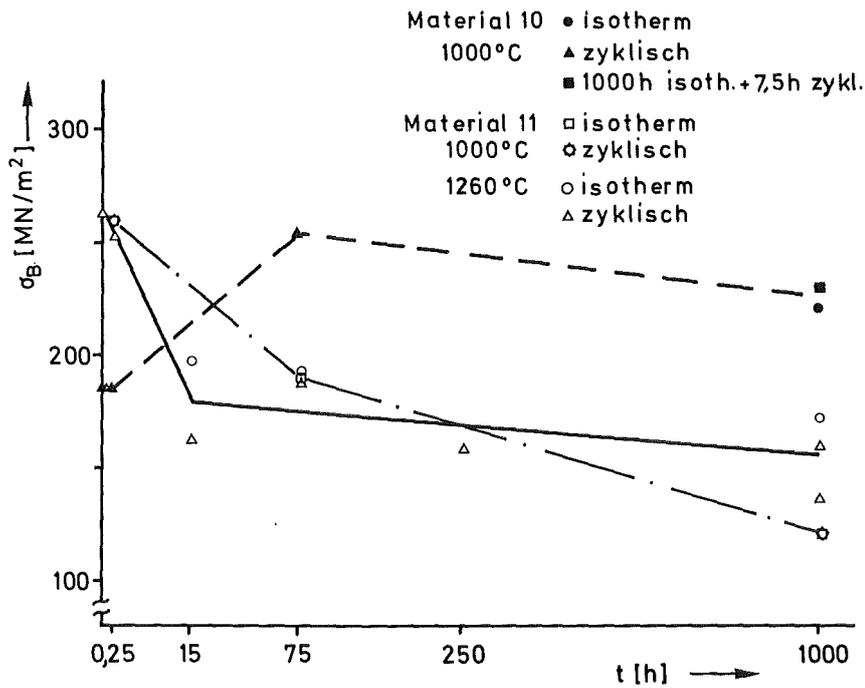


Abbildung 7.8: Raumtemperaturfestigkeit von RBSN nach Langzeitoxidation

Ausgangsfestigkeit. Bei einer Probe dieses Materials wurde nach 1000stündiger Oxidation bei 1000°C mit 370 MN/m² die höchste Festigkeit aller untersuchten Proben gemessen.

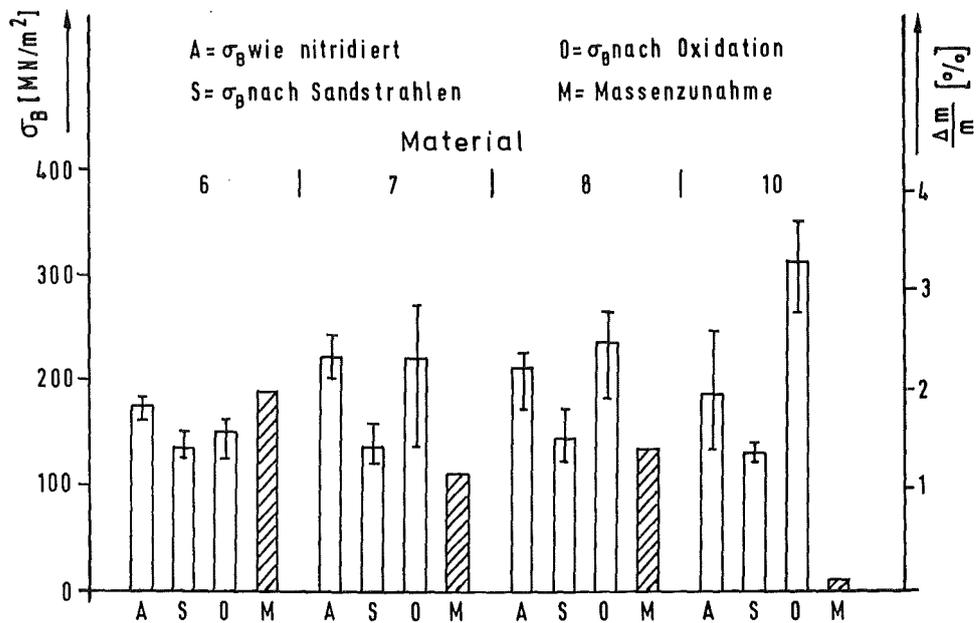


Abbildung 7.9: Ausheilung von Oberflächenfehlern durch kurzzeitige Oxidation (1260°C, 15 min)

Wie stark Oberflächenfehler ausheilen können und dadurch die Festigkeit ansteigt, wird aus der Abbildung 7.9 deutlich. Die Oberflächen von RBSN-Proben vier verschiedener Qualitäten wurden durch Sandstrahlen geschädigt, so daß die Festigkeit um bis zu 40 % gegenüber dem Anlieferungszustand abnahm. Nach 15 minütiger Oxidation bei 1260°C stieg die Festigkeit wieder an, zum Teil sogar erheblich über die Festigkeit im Anlieferungszustand (+66 % bei Material 10). Die Festigkeitsänderung nach der Oxidationsglühung gegenüber dem geschädigten Zustand variierte zwischen + 12 % (Material 6) und + 139 % (Material 10). Der relative Wiederanstieg der Festigkeit verhält sich umgekehrt zu der Massenzunahme der Proben.

7.3. Nachuntersuchungen an Biegeproben

Auch in den verwendeten Biegeproben bleibt die Oxidation auf Randbereiche beschränkt. Die Abbildung 7.10 gibt Cristobalitprofile von bei 1300°C zyklisch oxidierten Proben wieder. Selbst nach 1000 h bei 1260°C (Material 11) beträgt die Eindringtiefe nur 0,1 mm. Je nach Oxidationstemperatur ergibt sich eine unterschiedliche Morphologie der Probenoberflächen (Abbildung 7.11). Bei niedriger Temperatur ist auch nach langen Oxidationszeiten

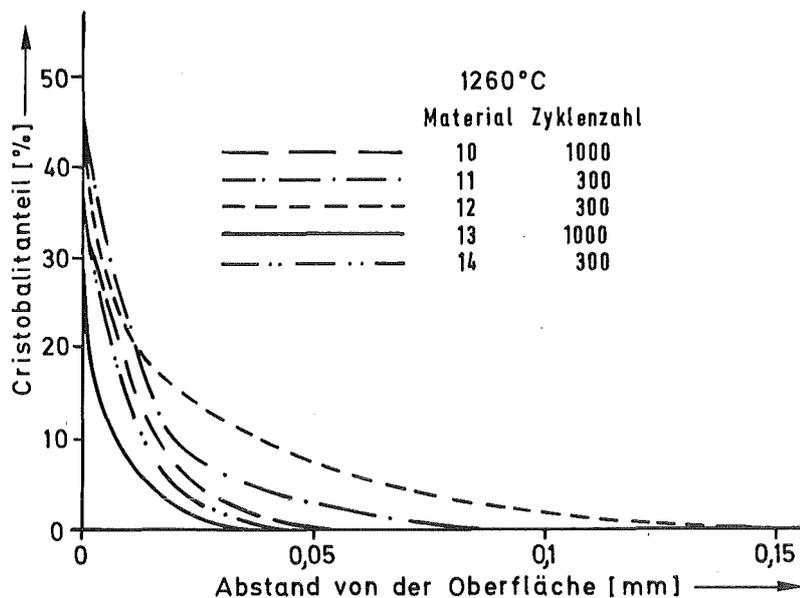
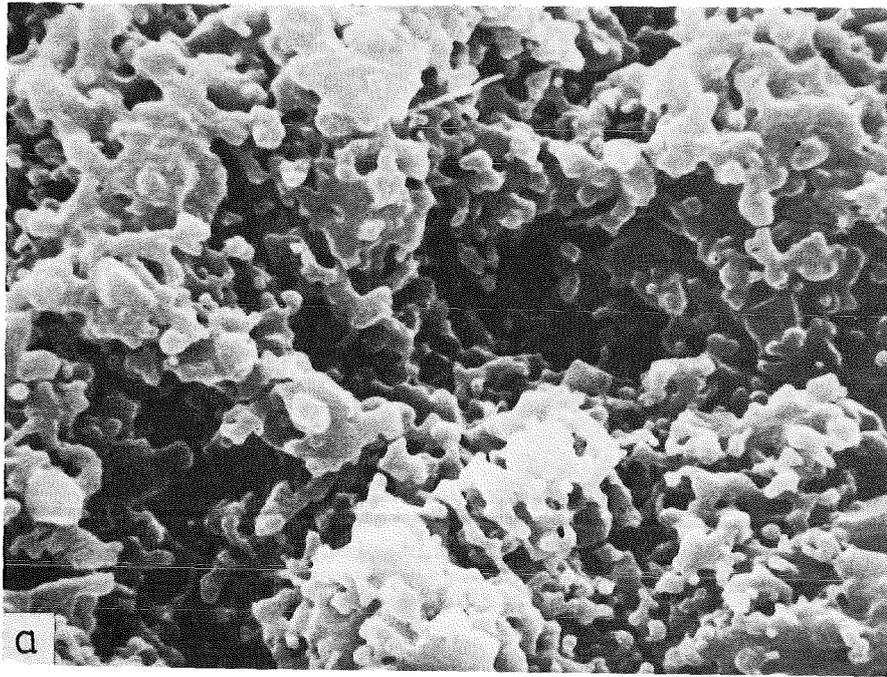
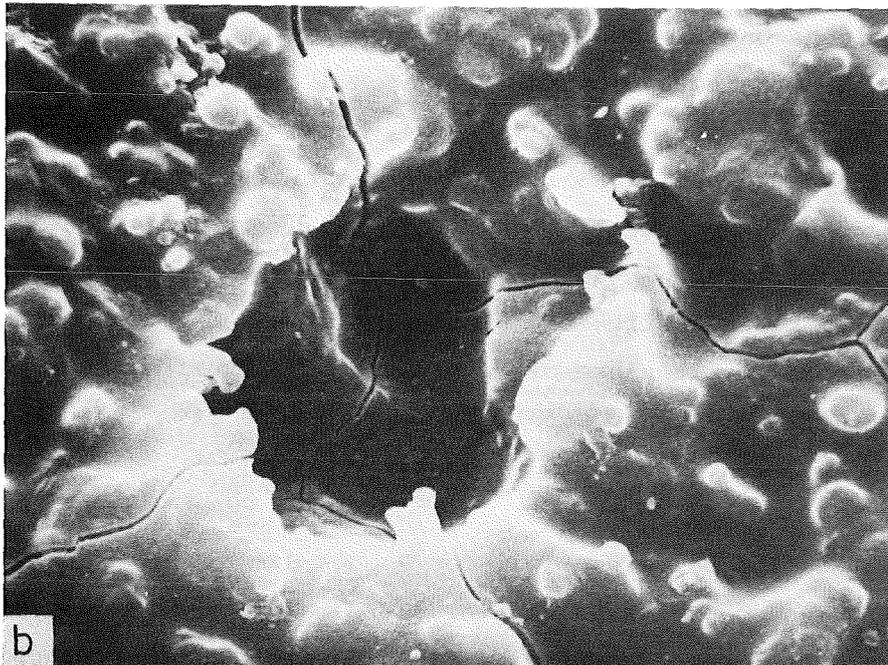


Abbildung 7.10; Cristobalitprofile in zyklisch oxidierten RBSN-Proben



5 μm



5 μm

Abbildung 7.11: Oberflächen von RBSN nach Langzeitoxidation

a) Material 11, 1000 h, 1000°C

b) Material 10, 1000 h, 1260°C

noch die von der Nitridierung herrührende Oberflächenstruktur in abgerundeter Form vorhanden, die SiO₂-Schicht wurde in den Poren und um die Nadeln an der Oberfläche herum gebildet. Nach der Oxidation bei hoher Temperatur bildet sich eine geschlossene SiO₂-Schicht aus, welche durch die Cristobaliumwandlung beim Abkühlen aufgerissen ist; die Breite der Risse entspricht der Dimensionsänderung bei der Umwandlung. Schichtdicken von etwa 5 µm wurden nach 1000stündiger Oxidation bei 1260°C gemessen (Material 11).

In oder auf der Oxidschicht können sich Verunreinigungen anreichern. Auf der Oxidschicht von Material 11 bildeten sich bei der Langzeitoxidation bei 1260°C regelmäßig geformte Kristalle mit einem Durchmesser von etwa 10 µm und einer Höhe von 2 µm aus. EDX-Mikroanalysen ergaben, daß dies Kalziumsilikate sind, da als metallische Komponenten nur Silizium und Kalzium gefunden wurden.

Fraktographische Untersuchungen wurden durchgeführt mit dem Ziel, die Bruchspiegelkonstante zu bestimmen und auch die Bruchzähigkeit zu ermitteln. RBSN zeigt typische Bruchformen, deren Grenzfälle in der Abbildung 7.12 zu sehen sind. Bei niedriger Festigkeit und geringer in der Prüfmaschine gespeicherter Energie treten bevorzugt glatte Brüche mit kleinen Scherlippen an der unter Druckspannung stehenden Seite der Probe auf. Bei hoher Festigkeit verzweigt sich der Bruch und eine ausgeprägte Scherlippe mit einem oft herausgebrochenen mittleren Teilstück der Probe tritt auf. Ferner erfolgen Trümmerbrüche mit mehreren z.T. sehr kleinen Bruchstücken.

An Bruchflächen ist bei einem Teil der Proben der bruchauslösende Fehler erkennbar. Gut ausgeprägte Bruchspiegel ergaben sich meist nur wenn Volumenfehler oder große Oberflächenfehler die Rißquelle waren. Bruchspiegel zweier 12 Minuten bei 1260°C oxidierten Proben gibt die Abbildung 7.13 wieder. Es sind jeweils Volumenfehler vorhanden, wobei in einem Fall eine sehr große Einzelpore und im anderen Fall eine Ansammlung mehrerer mittelgroßer Poren bruchauslösende Fehler sind. Weitere typische Fehler sind in der Abbildung 7.14 zusammengestellt: Oberflächendefekte unterschiedlicher

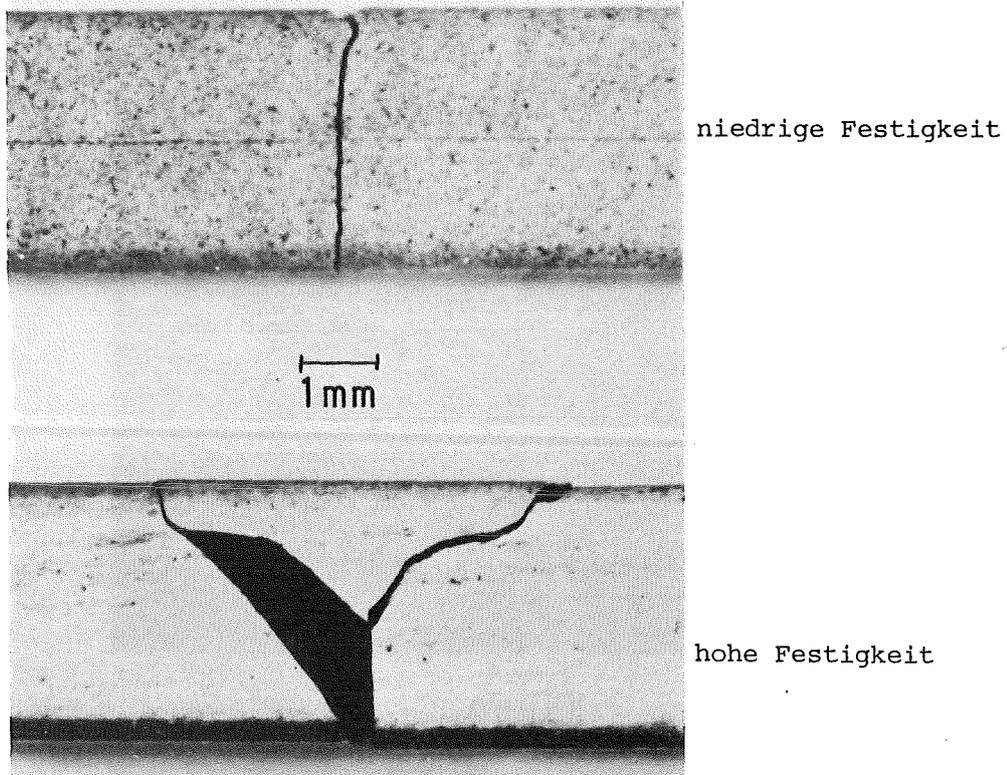
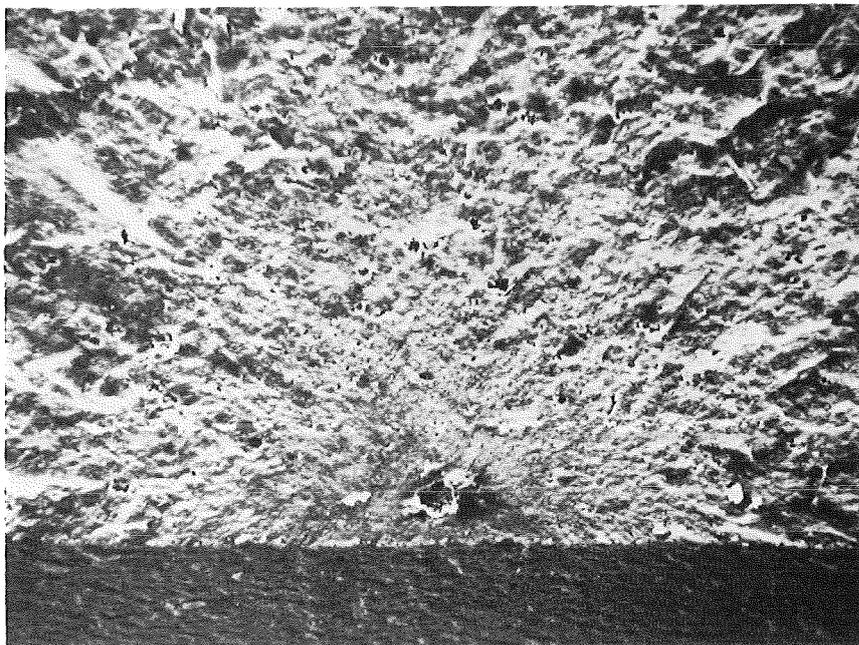


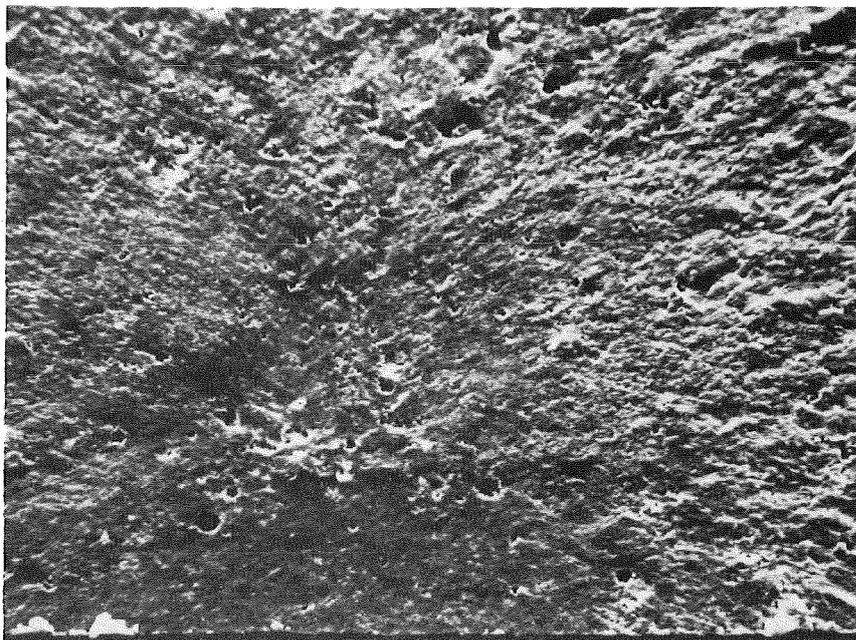
Abbildung 7.12: Typische Bruchformen von RBSN

Art, Bereiche mit einer Agglomeration kleiner Poren, sowie mehrere Einzelporen. Es ist zu erkennen, daß die Risse aus der SiO_2 -Schicht in die Poren hineinlaufen. Sehr häufig waren die Proben von den Ecken ausgehend gebrochen. Dieser Fehler macht insgesamt etwa 50 % aus, während die Oberflächen- und Volumendefekte bei jeweils etwa 25 % der Proben, bei welchen die Fehler erkennbar waren, zum Bruch führten. Besonders häufig traten Kantenfehler und Oberflächenfehler bei den Materialien 10 und 14 auf; diese zeigen durch die Oxidation zunächst einen Festigkeitsanstieg, woraus zu schließen ist, daß diese Fehler durch die Oxidationsglühung ausheilen. Bei den Materialien 11 und 13 wird das Versagen besonders häufig durch Volumenfehler verursacht, die Gefügebilder zeigen bei diesen einen besonders hohen Anteil sehr großer Poren. Durch die Vielfalt unterschiedlicher bruchauslösender Fehler läßt sich keine Korrelation der Bruchursachen mit dem Oxidationszustand herstellen.



Material 11

100 μm



Material 12

100 μm

Abbildung 7.13: Bruchfläche zweier RBSN Materialien nach 1 Oxidationszyklus bei 1260°C

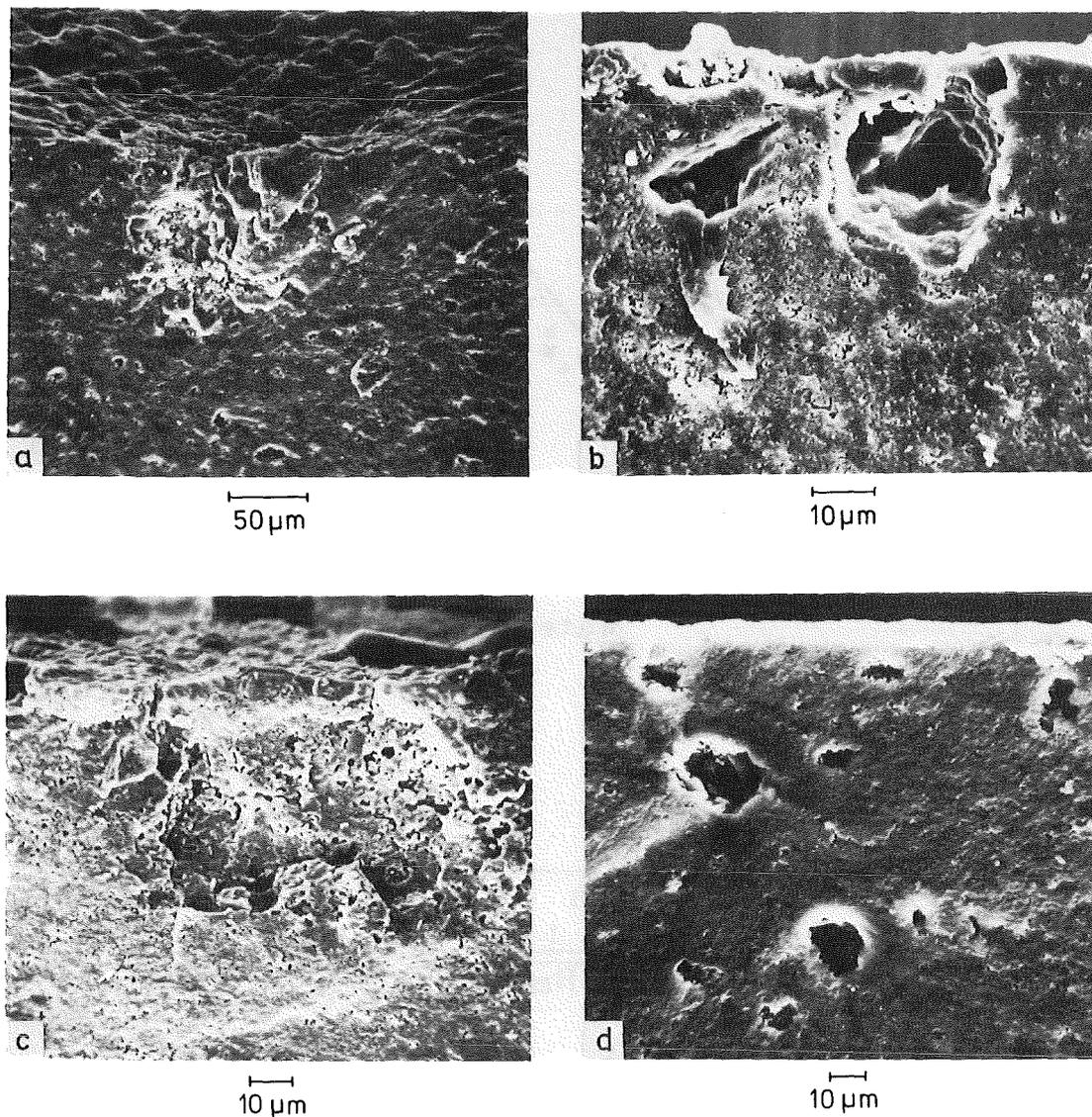


Abbildung 7.14: Typische bruchauslösende Fehler in RBSN

a = Mat. 10, 625 h, 1300°C; b = Mat. 11, 60 Z., 1260°C;
c = Mat. 11, 1000 h, 1260°C; d = Mat. 10, 300 Z., 1000°C

Die Auftragung der Festigkeit über der reziproken Wurzel des Bruchspiegels in Abbildung 7.15, in welcher alle Proben bei denen ein Bruchspiegel vermessen werden konnte, unabhängig vom Oxidationszustand aufgenommen sind, zeigt, daß alle Proben sich um eine Gerade gruppieren. Die Steigung entspricht der Bruchspiegelkonstanten gemäß Gleichung (6.5). Es ergibt sich ein Wert von $3,0 \pm 0,2 \text{ MN/m}^{3/2}$. Die jeweiligen Bruchspiegelkonstanten der verschiedenen Materialien liegen alle innerhalb der oben angegebenen Standardabweichung von 7 %.

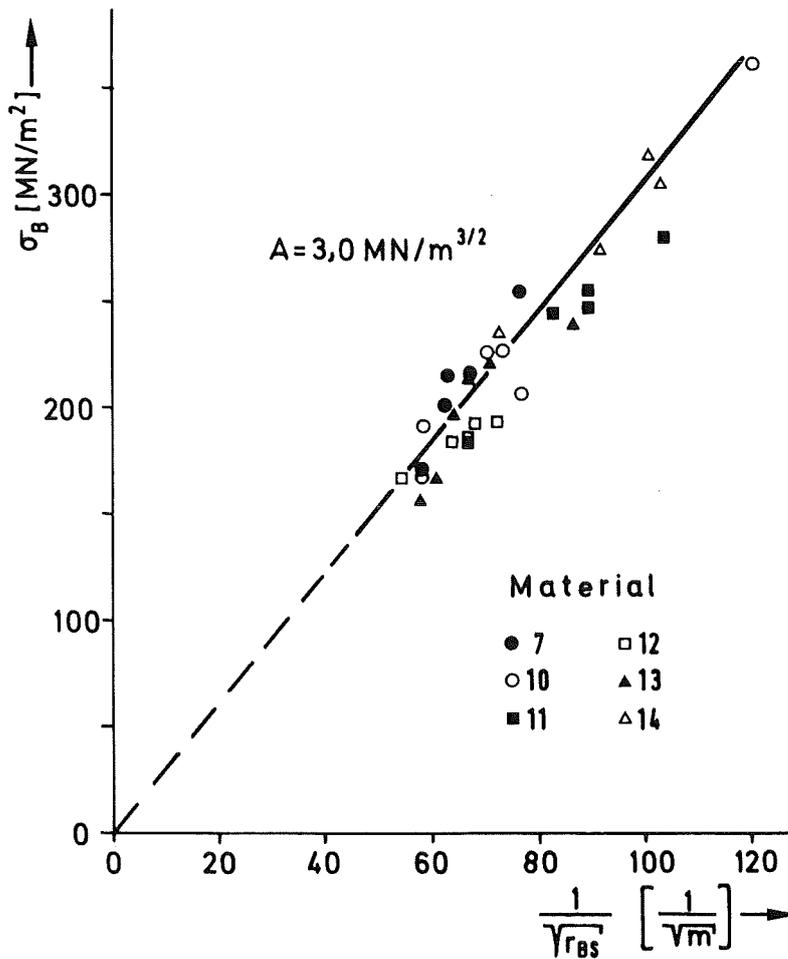


Abbildung 7.15: Bestimmung der Bruchspiegelkonstanten von RBSN

Im Gegensatz zur Ermittlung der Bruchspiegelkonstanten, welche den gesamten rißauslösenden Defekt erfaßt, gelingt die Berechnung des K_{IC} -wertes gemäß Gleichung (6.6) im allgemeinen nicht, da die Fehlergröße a_c nicht zweifelsfrei festzulegen ist. Nur bei großen Einzelfehlern ($> 50 \mu\text{m}$) war eine Berechnung von K_{IC} möglich. An Proben mit solchen Fehlern ergab die Berechnung K_{IC} -Werte zwischen $1,9$ und $2,5 \text{ MN/m}^{3/2}$.

8. Diskussion

8.1. Gefüge von RBSN

Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid enthält eine Reihe von typischen Phasen und morphologischen Grundbausteinen, die die Eigenschaften des Werkstoffs mitbestimmen. Die Siliziumnitridphase tritt in zwei verschiedenen Modifikationen und unterschiedlicher Morphologie, z.B. in Form von Nadelhaufwerken, dichten Kornbereichen, Einzelnadeln und großen prismatischen Einzelkörnern auf. Die Poren sind über einen großen Porengrößenbereich verteilt, wobei eine Aufteilung in Porenkanäle und größere Poren zweckmäßig ist. Weitere, nicht notwendigerweise auftretende Phasen sind bei nicht vollständig durchreagierten Materialien freies Silizium und bei RBSN aus verunreinigtem Si-Pulver oder bei nicht homogener Verteilung der Eisenzusätze bzw. ungünstiger Nitrierprozeßführung Eisen- und Chromsilizide.

Die Porenstruktur bestimmt weitgehend die Eigenschaften des RBSN, wobei die Porenkanäle hauptsächlich das Oxidationsverhalten und die Makroporen und Agglomerationen von Poren die Festigkeit beeinflussen.

Eine Differenzierung der Porosität in Porenvolumen und das Volumen der diese verbindenden Kanäle ist mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie näherungsweise gelungen. Der aus den Austrittskurven des Quecksilbers gewonnene mittlere Porenkanalradius korrespondiert gut mit den Oxidationsergebnissen (s.u.).

Die sehr kleinen Poren und engen Porenkanäle mit Radien von weniger als 5 nm sind in der bei guten Materialien stark ausgeprägten Ausbildung der aus kleinen α - Si_3N_4 -Nadeln bestehenden α -Matte begründet. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der α -Matte zeigen Poren im Bereich von 5 - 10 nm /29/. Verursacht durch die engen Porenkanäle bei einem hohen Anteil offener Porosität besitzen die meisten RBSN-Materialien eine große innere Oberfläche im Bereich von mehreren m^2/g , die die geometrische Oberfläche um 4 Größenordnungen übersteigt. Die spezifische Oberfläche wird weitgehend durch die sehr engen Porenkanäle bestimmt. In Materialien mit einer offenen Porosität um 20 % und kleinen Porenkanälen (< 50 nm) erreicht die spezifische Oberfläche Werte von $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Der hohe Anteil offener Porosität (> 80 % der Gesamtporosität) ist bei RBSN mittlerer Dichte durch die noch offene Netzwerkstruktur der α -Matte bedingt. Sind lokale Aufschmelzungen um große Poren herum vorhanden, was jedoch für das Gefüge nicht vorteilhaft ist, wird der Anteil der offenen Porosität herabgesetzt. Bei Materialien hoher Dichte wird der Anteil der offenen Porosität vermindert durch die Gasphasenreaktion zu Si_3N_4 , welches sich bei optimaler Nitridierung in engen Porenkanälen abscheidet und diese dadurch verschließen kann. Dem sind jedoch wegen des notwendigen Antransports der Reaktanden Grenzen gesetzt.

Die Makroporen können in Materialien ähnlicher Dichte sehr unterschiedlich verteilt sein. Poren mit Radien bis zu 35 μm in einer RBSN-Qualität und in einer anderen Qualität nur solche mit 10 - 15 μm Radius werden gefunden.

Es sind inzwischen RBSN-Materialien mit "optimiertem" Gefüge entwickelt worden, welche sich durch eine einmalige Kombination von Eigenschaften auszeichnen: bei einer Dichte von etwa 2,7 $\text{g/cm}^3 \approx 15\%$ Porosität ist die Porosität extrem fein verteilt mit mittleren Porenkanalradien von 30 nm und größten Makroporen von 10 - 20 μm Durchmesser. Dies führt auch bei einem großen Anteil offener Porosität zu nur sehr geringem Angriff durch innere Oxidation und zu hohen Festigkeiten.

8.2. Oxidationsverhalten und Mechanismus des Porenverschließens

Das Oxidationsverhalten von Silizium-Basis-Materialien wird im Bereich passiver Oxidation durch die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Schicht bestimmt. Dieses Schichtwachstum ist mit einem parabolischen Oxidations-Zeitgesetz gekoppelt. Das Ausmaß des oxidativen Angriffs wird durch die zur Verfügung stehende Oberfläche bestimmt. Beim porösen RBSN tritt zur geometrischen Oberfläche noch die weit größere innere Oberfläche hinzu. Sowohl an den Poren- und Porenkanalwänden als auch auf der Oberfläche bildet sich die SiO_2 -Schicht aus.

An der geometrischen Oberfläche ist immer genügend Sauerstoff vorhanden, um die Oxidationsreaktion ablaufen zu lassen. Der in den Hohlräumen des RBSN vorhandene Sauerstoff reicht jedoch nicht einmal zur Belegung der inneren

Oberfläche mit einer monomolekularen SiO_2 -Schicht aus, wie durch eine einfache Abschätzung gezeigt werden kann. Dem Sauerstofftransport durch die Porenkanäle zum Reaktionsort kommt daher große Bedeutung zu.

Wird genügend Sauerstoff ungehindert antransportiert, so muß die Probe vollkommen und gleichmäßig durchoxidiert werden. In der Praxis wird eine Abnahme des SiO_2 -Anteils von der Probenoberfläche zur Probenmitte hin gefunden. Bei sehr porösen Materialien können je nach Temperaturführung auch im Innern der Probe noch Oxidgehalte bis zu etwa 30 % gemessen werden /46-50/, sehr gute RBSN-Qualitäten werden nur noch bis zu weniger als 1 mm in die Probe hinein oxidiert. Würden alle Poren in Material 2 vollständig mit SiO_2 gefüllt werden, müßte bei der verwendeten Probengeometrie ein Hohlraumvolumen von $0,11 \text{ cm}^3$ geschlossen werden. Dies entspräche unter Berücksichtigung des um den Faktor 2,2 größeren SiO_2 -Volumens gegenüber dem zu füllenden Volumen einer Massenzunahme von 10 %. Im Oxidationsversuch wird aber z.B. bei 1300°C nur eine Massenzunahme von 0,5 % gemessen, was bedeutet, daß nur 5 % des Porenvolumens mit SiO_2 gefüllt werden.

Die Zeit zum Verschließen der Porenkanäle kann abgeschätzt werden aus der Zeit, die nötig ist, eine Oxidschicht der Dicke d auf einer ebenen Fläche zu bilden. Mit dem mittleren Porenkanalradius ergibt sich d zu $2,2 \cdot r_{50,a}$. Mit der Gleichung für parabolisches Schichtwachstum und dem parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten von Tétard /215/, welcher am besten mit den Sauerstoffdiffusionsdaten durch SiO_2 übereinstimmt, errechnen sich bei 1300°C Zeiten von 45 Minuten für Material 2 und 10 Minuten für Material 5. Diese Zeiten sind kürzer als die tatsächlich gemessenen (siehe Tabelle 5.2). Dies kann auf die vereinfachende Annahme eines mittleren Porenkanaldurchmessers und vor allem auch auf die Tatsache, daß sich in den Porenkanälen ein starker Sauerstoffgradient einstellt, zurückzuführen sein. Der Grund für die "Versiegelung" des RBSN soll im folgenden dargelegt werden.

In den Porenkanälen laufen zwei konkurrierende Prozesse ab: 1. Der Antansport des Sauerstoffs durch Gasdiffusion ins Probeninnere und 2. der Verbrauch des Sauerstoffs durch die Reaktion mit dem Si_3N_4 zu SiO_2 . Wird das Porensystem im RBSN durch ein Bündel parallel angeordneter zylindrischer Porenkanäle ersetzt, deren Radius innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist und wird

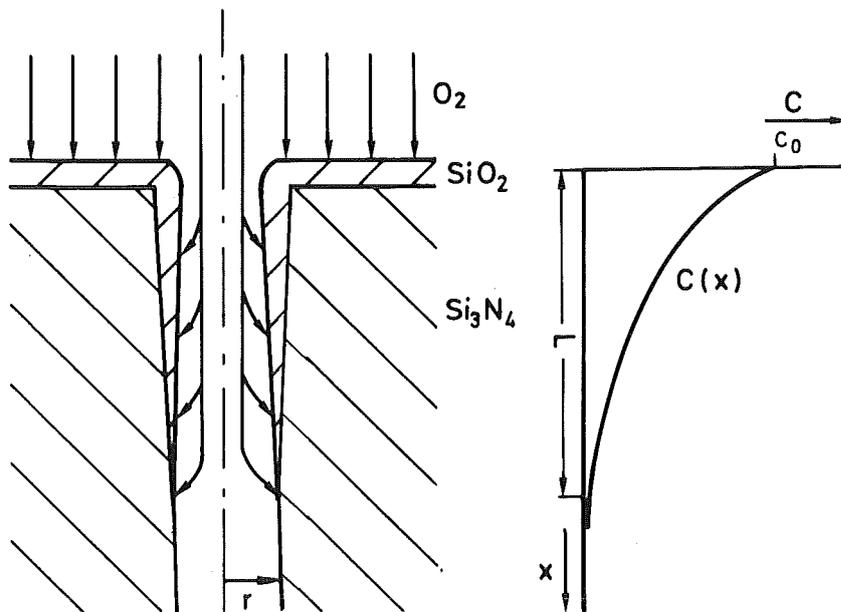


Abbildung 8.1: Modell zum Verschließen der Porenkanäle in RBSN

aus dem Bündel ein einzelner Porenkanal mit dem mittleren Radius r herausgegriffen, wie es in der Abbildung 8.1 getan ist, lassen sich die Verhältnisse bei diesem Prozeß der Diffusion und chemischen Reaktion an den Wänden erörtern. Durch die große Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion verarmt der Porenkanal mit zunehmender Tiefe x an Sauerstoff, bis schließlich die Sauerstoffkonzentration $c(x)$ nicht mehr ausreicht, um SiO_2 zu bilden. Dadurch kommt es in der Nähe der Probenoberfläche zu einer immer stärker werdenden Verengung des Porenkanals. Es wird angenommen, daß die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche mit $c = c_0$ zeitlich immer konstant ist, was bei umströmten Proben gerechtfertigt ist. Innerhalb des Porenkanals soll keine erzwungene oder freie Strömung auftreten. Diese Annahme ist unter praktisch üblichen Bedingungen stets erfüllt, da der Kanalradius r sehr klein und die Länge des Kanals sehr groß im Vergleich zu r ist. Die örtliche Sauerstoffkonzentration ist sowohl eine Funktion der axialen als auch der radialen Koordinate. Da r sehr klein ist, wird die Konzentrationsänderung in radialer Richtung gegenüber der in axialer Richtung vernachlässigt.

Die Radien der Porenkanäle im RBSN sind im Bereich der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Gasmoleküle, so daß die Gesetze der Knudsen'schen Kappillardiffusion gelten. Die mittlere freie Weglänge kann aus dem Durchmesser des Sauerstoffmoleküls ($d = 3,62 \cdot 10^{-10} \text{ m} / 154$) als Funktion der Temperatur T und des Druckes p gemäß

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi N_L d^2 p} \quad (8.1)$$

errechnet werden /376/, mit R = Gaskonstante und N_L = Loschmidt - Zahl. Für verschiedene Temperaturen ist die mittlere Freie Weglänge bei einem Druck von 1 bar in der Tabelle 8.1 aufgelistet.

| Temperatur [°C] | Freie Weglänge [cm] $\cdot 10^5$ | Knudsen-Diff. Koeffizient in Material | | O ₂ -Konz. in Luft [mol/cm ³] $\cdot 10^6$ | Oxid.Geschw.-Koeff. | | Eindringtiefe der Reaktion in Material | | Massenzunahme | |
|--------------------|--|---------------------------------------|------|---|----------------------------------|---|--|------|---------------|------|
| | | 2 | 5 | | linear [cm/s] $\cdot 10^9$ | parab. [cm ² /s] $\cdot 10^{14}$ | 2 | 5 | 2 | 5 |
| | | [cm ² /s] | | | | | [mm] | | [%] | |
| 1000 | 3,08 | 0,66 | 0,31 | 1,81 | 0,17 | 0,66 | 4,70 | 2,20 | 7,7 | 2,3 |
| 1100 | 3,32 | 0,68 | 0,32 | 1,68 | 1,17 | 1,80 | 1,75 | 0,82 | 2,9 | 0,8 |
| 1200 | 3,56 | 0,71 | 0,33 | 1,56 | 5,90 | 4,40 | 0,77 | 0,36 | 1,3 | 0,4 |
| 1300 | 3,81 | 0,73 | 0,34 | 1,46 | 21,7 | 9,40 | 0,39 | 0,18 | 0,6 | 0,2 |
| 1400 | 4,05 | 0,75 | 0,35 | 1,38 | 78,0 | 18,00 | 0,20 | 0,09 | 0,3 | 0,1 |
| 1500 | 4,29 | 0,78 | 0,36 | 1,30 | 240,0 | 33,00 | 0,12 | 0,05 | 0,2 | 0,05 |

Tabelle 8.1: Eindringtiefe der Oxidationsreaktion und zu deren Berechnung verwendete Daten

Im stationären Fall muß die Menge des in den Porenkanal eindringenden Sauerstoffs auch in der Pore reagieren. Die Bilanzgleichung für den Massenstrom und den Verbrauch der Reaktanden durch die Oxidationsreaktion im Volumenelement $\pi r^2 dx$ läßt sich so formulieren /377/:

$$- \operatorname{div} (-D \operatorname{grad} c) - a R = 0 \quad (8.2)$$

mit den Randbedingungen $c = c_0$ für $x = 0$ und $dc/dx = 0$ für $x = L$; darin ist a die Oberfläche pro Einheitsvolumen des Porenkanals und R eine Reaktionsgeschwindigkeitsgröße. Für D und $T = \text{const.}$ und mit dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k wird aus Gleichung 8.2

$$\frac{d^2 \psi}{dn^2} - h^2 \psi = 0 \quad (8.3)$$

mit

$$a = \frac{2\pi r}{\pi r^2} \frac{dx}{dx} = \frac{2}{r}$$

$$\psi = \frac{c}{c_o} \quad \eta = \frac{x}{L} \quad (8.4)$$

$$h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}}$$

wobei die Randbedingungen $\psi = 1$ für $\eta = 0$ und $d\psi/d\eta = 0$ für $\eta = 1$ gelten.

Das Verhalten des Gesamtsystems hängt vom Parameter h ab, der als Thiele-Parameter bezeichnet wird /337,338/. Physikalisch gibt das Quadrat dieses Parameters das Verhältnis aus der Reaktionsrate und Diffusionsrate wieder:

$$h^2 = \frac{2\pi r L k \bar{c}_o}{\pi r^2 D (c_o/L)} = \frac{\text{Oberflächenreaktionsrate}}{\text{Diffusionsrate}} \quad (8.5)$$

Die Lösung der Gleichung (8.3) ergibt das Konzentrationsprofil im Porenkanal. Für eine Reaktion 1. Ordnung lautet sie /377/.

$$\psi = \frac{\cosh [h(1-\eta)]}{\cosh h} \quad (8.6)$$

oder eingesetzt:

$$c = c_o \frac{\cosh [h(1-\frac{x}{L})]}{\cosh h} \quad (8.6a)$$

Der Ausnutzungsgrad der Poren, das ist der Anteil der Porenoberfläche der tatsächlich an der Reaktion teilnimmt, ist /377, 378/.

$$\epsilon = \frac{\tanh h}{h} \quad (8.7)$$

Der Thiele-Parameter h für eine Einzelpore lautet beim Übergang zur Probe (h^*) mit der Porosität P , der Dichte ρ und der spezifischen Oberfläche S

$$h^* = L \sqrt{\frac{\rho S k}{D}} \quad (8.8)$$

Da $S = 2P/r\rho$ und bei Knudsen-Diffusion $D = \text{const.} \cdot r$ ist, folgt:

$$h^* = L \sqrt{\frac{2Pk}{r^2 \cdot \text{const.}}} \sim \frac{1}{r} \quad (8.8a)$$

Für den Nutzungsgrad ϵ folgt aus Gleichung (8.8a) und (8.7), daß $\epsilon \sim r$ ist. Die spezifische Oberfläche einer Probe ist proportional $1/r$, woraus das interessante Ergebnis folgt, daß die Gesamtreaktionsrate unabhängig von der spezifischen Oberfläche der Probe ist.

Die Oberfläche eines Porenkanals kann nur dann vollständig an der Oxidationsreaktion teilnehmen, wenn der Quotient aus der mittleren Diffusionszeit t_D und der mittleren Reaktionsdauer t_R kleiner als eins ist, d.h. die benötigte Zeit für den Antransport der reagierenden Spezies geringer ist als die Reaktionsdauer. Für die mittlere Diffusionszeit der Teilchen über die Strecke L gilt die Beziehung

$$t_D = \frac{L^2}{2D_K} \quad (8.9)$$

mit D_K = Knudsen - Diffusionskoeffizient. Die mittlere Reaktionszeit ergibt sich aus der Zeit, die benötigt wird, die im Porenkanal vorhandene Substanz umzusetzen. Vorhanden sind $\pi r^2 L \bar{c}$ mol Sauerstoff. Die mittlere O_2 -Konzentration wird bei einem Konzentrationsverlauf gemäß Gleichung (8.6a) mit einem Thiele-Parameter von 5 durch $0,2 \cdot c_0$ angenähert. Dies reicht aus, um eine SiO_2 -Schicht der Dicke $d_{SiO_2} = \bar{c} r M / 2\rho$ zu bilden, mit M = Molekulargewicht des Sauerstoffs und ρ = Dichte des SiO_2 . Es wird vereinfachend eine ebene Geometrie mit der Porenoberfläche als gleichbleibender Reaktionsfläche angenommen. Mit dem linear parabolischen Oxidationsgesetz (4.24) folgt für die Reaktionszeit t_R :

$$\begin{aligned} t_R &= d_{SiO_2} \left(\frac{d_{SiO_2}}{k_p} + \frac{1}{k_L} \right) \\ &= \frac{\bar{c} r M}{2 \rho} \left(\frac{\bar{c} r M}{2 \rho} \cdot \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_L} \right) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Darin sind k_p und k_L der parabolische bzw. der lineare Geschwindigkeitskoeffizient der Oxidationsreaktion. Die Kombination der Gleichung (8.9) und (8.10) führt mit der Bedingung $t_R = t_D$ zur Eindringtiefe L :

$$L = \sqrt{D_k \frac{\bar{c}rM}{\rho} \left(\frac{\bar{c}rM}{\rho} \cdot \frac{1}{2k_p} + \frac{1}{k_L} \right)} \quad (8.11)$$

In der Tabelle 8.1 sind die auf diese Weise errechneten Eindringtiefen der Reaktion in zwei RBSN - Materialien für verschiedene Temperaturen und die dazu benutzten Daten zusammengestellt. Der Knudsen - Diffusionskoeffizient ist durch die Beziehung

$$D_k = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2 RT}{M}} \quad (8.12)$$

gegeben /379/. Verwendet wurden die aus der Hg-Porosimetrie erhaltenen mittleren Porenkanalradien $r_{50,a}$ der Materialien 2 und 5.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe folgt daraus, daß der Knudsen-Diffusionskoeffizient nur mit der Wurzel aus der Temperatur steigt, während der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient exponentiell ansteigt.

Die Ergebnisse stimmen gut mit den gemessenen Cristobalitprofilen überein (siehe Abbildung 5.21 und 5.22), was zeigt, daß die zur Berechnung getroffenen Annahmen zutreffen. Die Übereinstimmung ist bei hoher Temperatur besser als bei niedriger Temperatur. Eine Erklärung dafür könnte die bei niedriger Temperatur nicht vollständige Umwandlung des amorphen SiO_2 in Cristobalit sein, was bei $1100^\circ C$ sicherlich der Fall ist. Ferner können sehr geringe SiO_2 -Schichten röntgendiffraktometrisch nicht mehr erfaßt werden. Da bei niedrigen Temperaturen die Eindringtiefen größer sind, wirkt sich dort auch die bei der Berechnung nicht berücksichtigte Tortuosität der Porenkanäle stärker aus. Der Diffusionskoeffizient wird dadurch erniedrigt /379/:

$$D_{eff} = D_k \tau \quad (8.13)$$

mit D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient und τ = Tortuosität oder Labyrinth-Faktor, wobei $\tau < 1$ ist. Für RBSN ergaben sich Werte für τ von 0,5. Dies führt zu einem Drittel kleineren Eindringtiefen.

Die Massenzunahme nach Erreichen einer geschlossenen Deckschicht läßt sich mit Hilfe der errechneten Eindringtiefe der Reaktion abschätzen. Die zu bildende SiO_2 -Masse errechnet sich näherungsweise aus dem Produkt der offenen

Porosität mit der geometrischen Oberfläche der Probe, dem Faktor für das $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Volumenverhältnis, der Dichte des SiO_2 , einer mittleren SiO_2 -Konzentration über den Porenkanal und der Eindringtiefe der Reaktion. Dabei wird wiederum eine ebene Geometrie angenommen und, wie bei der O_2 -Konzentration, ein Mittelwert von 0,2 des Volumens über die Länge des Porenkanals für das SiO_2 -Volumen angenommen. Bei der verwendeten Probengeometrie ergeben sich die in der Tabelle 8.1 zusammengestellten Werte. Diese stimmen mit den gemessenen Massenzunahmen (Tabelle 5.2) bei Material 3 und Temperaturen $> 1200^\circ\text{C}$ recht gut überein, bei Material 5 sind die Abweichungen größer. Die bei niedriger Oxidationstemperatur gegenüber den Meßwerten erheblich höheren Massenzunahmen weisen darauf hin, daß der für die Diskrepanz der gemessenen und der berechneten Eindringtiefe angeführte Grund der Nichtberücksichtigung eventuell vorhandener amorpher Siliziumdioxid-Anteile nicht entscheidend sein dürfte. Vielmehr ergeben sich bei niedriger Temperatur verstärkt Labyrintheffekte, die zu einem Verschließen engster Querschnitte führen und daher nicht zu den höheren aus dem mittleren Querschnitt der Porenkanäle errechneten Massenzunahmen führen.

Eine weitere wichtige Schlußfolgerung aus den Messungen der spezifischen Oberfläche und den Porosimetrieversuchen an oxidierten Proben ist die, daß die Porenkanäle nicht völlig verschlossen werden und trotzdem keine meßbare weitere Massenzunahme auftritt. Dies ist aus dem oben erklärten Mechanismus der Diffusion und Reaktion in Porenkanälen erklärbar. Bei den dort verwendeten Ansätzen zur Berechnung der Eindringtiefe war die Verengung der Porenkanäle durch die Oxidation noch nicht berücksichtigt. Die Querschnittverengung führt zu noch niedrigeren Diffusionskoeffizienten und damit noch geringerer Eindringtiefe mit der Reaktionszeit, so daß, auch wenn die Poren noch nicht vollständig verschlossen sind, die Reaktion schon erheblich langsamer abläuft.

Die Vorgänge bei der Oxidation in feuchter Luft ergeben kein einheitliches Bild. Das Porenverschließen erfolgt bei 1000°C langsamer als in trockener Luft, bei höheren Temperaturen schneller. Das schnellere Verschließen ist auf die verstärkte Oxidationsreaktion in feuchter Luft zurückzuführen. Der Effekt bei niedrigerer Temperatur kann nicht schlüssig erklärt werden.

Ein für die Deutung der RBSN-Oxidation wichtiges Resultat ist, daß sich aus der Geometrie der Porenkanäle der für reaktionsgesintertes Siliziumnitrid typische Oxidationsverlauf herleiten läßt. Es ist keineswegs notwendig, Effekte wie etwa die bevorzugte Kristallisation an Porenkanten /213/ oder das Fließen von SiO_2 in die Porenkanäle /353/ als Verschlußmechanismus heranzuziehen.

Eine stärkere innere Oxidation von ruhenden RBSN-Proben gegenüber bewegten Proben wurde mit einer sich ausbildenden SiO -Grenzschicht begründet /233/. Ein anderer Grund dafür könnte auch die Sauerstoffverarmung an der Probenoberfläche durch die Oxidationsreaktion und dadurch verursachte geringere Geschwindigkeitskoeffizienten in den Poren sein, so daß der konkurrierende Sauerstofftransport in das Probeninnere begünstigt wird.

Die gemessenen effektiven Aktivierungsenergien sind aus mehreren Gründen nicht direkt mit dem O_2 -Diffusionsdaten durch SiO_2 zu vergleichen. Die Aktivierungsenergie aus den parabolischen k_p - Werten kann dadurch, daß nur relativ kurze Oxidationszeiten in die Auswertung aufgenommen werden können und auch durch den zusätzlich vorhandenen Effekt des Porenverschließens und der nicht genau bekannten oxidierten Oberfläche verfälscht sein. Sie sind jedoch nicht sehr viel größer als die von Tétard /215/, welche wiederum am besten mit den O_2 -Diffusionsdaten übereinstimmen. Die aus der asymptotischen Auftragung gewonnenen k_a -Werte geben die Aktivierungsenergie für den Gesamtvorgang der Diffusion und der Reaktion bei gleichzeitig geringer werdender oxidierender Oberfläche wieder. Die aus den k_p - und k_a -Werten errechneten Aktivierungsenergien von ~ 190 bzw. 235 kJ/mol fügen sich in das "Gesamtbild" der bisher bei der Si_3N_4 -Oxidation gemessenen Aktivierungsenergien, die im Bereich von 69 bis 368 kJ/mol liegen, ein (siehe Abb. 4.8). Sie sind höher als die für die O_2 -Diffusion durch SiO_2 (~ 100 kJ/mol).

8.3. Festigkeitsänderung durch Oxidation

Die mechanischen Eigenschaften von RBSN werden von den Makroporen und Oberflächendefekten bestimmt. Bei oxidierten Materialien kommen durch die Oxidation verursachte Oberflächenfehler und Fehler in der Oxidschicht, sowie veränderte Spannungszustände durch SiO_2 in Poren oder an der Oberfläche hinzu. Mögliche durch die Oxidation oder Temperaturwechsel verursachte Versagensgründe sind:

- a) Spannungserhöhung durch Verminderung des Querschnitts der Bauteile
- b) Spannungen durch die Oxidation aufgrund des größeren Volumenbedarfs des SiO_2 gegenüber Si_3N_4
- c) Spannungen beim Abkühlen und Wiederaufheizen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von SiO_2 und Matrix oder auch von Fremdphaseneinschlüssen und Matrix
- d) Rißbildung bei der Phasenumwandlung des SiO_2
- e) Bildung von Oberflächenfehlern durch bevorzugte Oxidation in Bereichen veränderter chemischer Zusammensetzung.

Die festigkeitsverändernde Wirkung der Fehler a) und b) an der Oberfläche ist relativ klein. Der Si_3N_4 -Verbrauch durch die Oxidation ist sehr gering, so daß dies gegenüber anderen Ursachen vernachlässigt werden kann. Mögliche Spannungsrelaxation bei Schichtbildungstemperatur läßt ebenfalls, besonders wenn amorphe SiO_2 -Anteile in der Schicht sind, einen geringen Einfluß auf die Festigkeit des Si_3N_4 vermuten; wäre dies nicht der Fall würden die Oxidschichten an der Oberfläche abplatzen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Die Spannungen durch b) können bei innerer Oxidation in engen Porenkanälen zu Mikrorissen im RBSN führen.

Bei der Abkühlung gibt es, abhängig von der SiO_2 -Modifikation, mehrere Möglichkeiten des Spannungsab- und Aufbaus. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten betragen für SiO_2 -Glas $0,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} / 253/$, für β -Cristobalit $2,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} / 262/$, für α -Cristobalit in a-Richtung $1,8 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ und in c-Richtung $4,9 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1} / 262/$, sowie für Si_3N_4 $2,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} / 365/$.

Die beim Abkühlen oxidierten Proben auftretenden Fehler c) und d) sind in Effekte an der Probenoberfläche und im Probeninneren zu unterscheiden. Bei Vorhandensein von Cristobalit in der Oxidschicht ergibt sich durch die etwas unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zunächst ein geringer Abbau der bei der Oxidation gebildeten Spannungen, bis schließlich durch die Volumenänderung bei der β/α - Umwandlung Zugspannungen in der Schicht auftreten, die zu Rissen in der Schicht führen. Diese können gemeinsam mit an der Oberfläche mündenden Porenkanälen zu kritischen Rißlängen führen. Ein erheblicher festigkeitsverändernder Effekt ist hierdurch vor allem bei RBSN hoher Ausgangsfestigkeiten zu erwarten, wenn bei kleinen kritischen Rißlängen schon eine

geringe Verlängerung der Risse einen großen Einfluß hat. Ist SiO_2 überwiegend amorph ausgebildet, erhöhen sich die Druckspannungen in der Schicht beim Abkühlen.

Im Probeninneren baut sich bei der Oxidation ein Druck auf die Porenkanäle auf, der durch den geringen Ausdehnungskoeffizienten von SiO_2 -Glas gegenüber Si_3N_4 beim Abkühlen noch verstärkt wird. Vorhandene Risse können dadurch weiter getrieben werden. Ist Cristobalit vorhanden, ergibt sich dieser Effekt nicht, jedoch können durch die β/α -Umwandlung scharfe Risse am Porengrund entstehen, die die Festigkeit herabsetzen können.

In der gleichen Weise wie mit SiO_2 gefüllte Porenkanäle wirken auch Fremdpahseneinschlüsse in der Si_3N_4 -Matrix wenn sich die Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden.

Oberflächenfehler durch Oxidation e) treten besonders in heißgepreßtem Si_3N_4 auf; solche wurden in der vorliegenden Arbeit auch nach langer Oxidationszeit bei 1300°C bei Material 11 gefunden.

Im Einzelfall zu unterscheiden, welche Ursache für die beobachtete Festigkeitsänderung einer Probe verantwortlich ist, ist wegen der komplexen Einflußmöglichkeiten nicht einfach möglich.

Es sollen jedoch Trends aufgezeigt werden. Zunächst ist festzuhalten, daß die hauptsächlich für die Festigkeitstests herangezogenen Materialien 10 bis 14 in einem Dichtebereich zwischen $2,48$ und $2,67 \text{ g/cm}^3$ liegen, woraus, wenn die Festigkeit - Porositätsbeziehung (6.10) gültig ist, folgt, daß die Festigkeit bei der Qualität mit der niedrigsten Dichte um 34 % (gerechnet mit $B' = 7$) geringer sein müßte als die des Materials mit der höchsten Dichte. In Wahrheit haben beide (Material 12 und 13) etwa die gleiche Festigkeit knapp unter 200 MN/m^2 . Die höchste Festigkeit wird von einer Qualität der Dichte $2,59 \text{ g/cm}^3$ (Material 14) erreicht. Die unterschiedliche mittlere Festigkeit der untersuchten Materialien ($188 - 275 \text{ MN/cm}^2$) ist demnach nicht in der Porosität selbst, sondern wahrscheinlich in der Art der Ausbildung der Poren begründet. Das Material 14 mit der höchsten Festigkeit besitzt nur einen geringen Anteil von Makroporen, die ihrerseits relativ klein sind, außerdem hat es einen

niedrigen Anteil offener Porosität. Niedrige Festigkeit ist entweder verbunden mit einem großen Anteil offener Porosität und durchgehender Porenstruktur, welche das Reißwachstum längs Poren erleichtert (Material 12), großen Makroporen (Material 11), oder Oberflächen- bzw. Kantenfehlern der Biegestäbe, wenn diese Fehler größer sind als die durch die Porenstruktur bedingten (Material 10).

Die Tatsache, daß letztgenanntes Material durch die Oxidation zunächst eine sehr starke Festigkeitserhöhung erfährt, belegt diesen Sachverhalt. Auch hatte eine Probe dieses Materials die höchste überhaupt gemessene Festigkeit von 364 MN/m^2 . Dies gibt einen Hinweis auf die bei guten RBSN-Qualitäten erreichbare Festigkeit. Die festigkeitssteigernde Wirkung durch Oxidation tritt insbesondere auf bei Materialien mit kleinen kritischen Fehlern und dadurch hoher Festigkeit, bei welchen die Oberflächenbeschaffenheit durch die Abrundung von Fehlern wirksam verbessert werden kann.

Bei länger andauernder Oxidation tritt bei allen Materialien bei mittlerer (1000°C) und hoher (1260°C) Oxidationstemperatur ein Festigkeitsabfall ein, da sowohl im Probeninneren als auch an der Probenoberfläche dickere Oxidschichten entstehen, die durch Aufreißen oder durch innere Spannungen die Festigkeit herabsetzen. Die inneren Spannungen treten bei beiden Oxidationstemperaturen auf, denn auch die Proben, deren Oxidschicht entfernt wurde, zeigten keine höhere Festigkeit als die noch mit der Oxidschicht behafteten Proben. Bei niedriger Temperatur ist wegen der weiter in das Probeninnere reichenden Oxidation ein stärkerer Effekt zu erwarten, was auch beobachtet wurde, wengleich der Unterschied nicht sehr groß ist, da bei der höheren Temperatur in kürzerer Zeit dickere Oxidschichten entstehen und Poren mit größerem Radius mit SiO_2 gefüllt werden können, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dadurch Spannungen zu erzeugen, erhöht wird. Die Bedeutung des Einflusses von Spannungen im Probeninnern wird verdeutlicht durch die Tatsache, daß einmal kurz bei höherer Temperatur voroxidierte Proben nach weiterer Oxidation bei niedrigerer Temperatur keinen Festigkeitsabfall mehr erleiden. Ferner weist die nicht erkennbare makroskopische Veränderung der Fehlergeometrie und die nicht mögliche Korrelation der Fehlergröße mit der Festigkeit, wohl aber des Bruchspiegels mit der Festigkeit, auf den Einfluß von solchen Spannungen hin. Die gemessene Bruchspiegelkonstante ($3 \text{ MN/m}^{3/2}$) liegt

etwa im Bereich der von anderen Autoren gefunden Werte ($3,2 - 4,2 \text{ MN/m}^{3/2}$ /380,381/).

Eine Ausnahme im Festigkeitsverhalten bildet das Material 13, welches, trotz relativ starker Massenzunahme, nur einen sehr geringen Abfall der Festigkeit erleidet, allerdings ausgehend von einem niedrigen Festigkeitsniveau. Die großen im Ausgangsmaterial vorhandenen Fehler werden durch die Oxidation nicht erheblich vergrößert.

Als Fazit ergibt sich, daß auch bei guten RBSN-Qualitäten nach einem zunächst möglichen starken Festigkeitsanstieg mit einem Abfall der Festigkeit zu rechnen ist. Der Festigkeitsverlauf über der Zeit ist, wie auch bei der Massenzunahme durch die Oxidation, eher einem asymptotischen als einem parabolischen Gesetz anzunähern.

In den ersten 20 bis 100 Stunden, je nach Oxidationstemperatur, ist die Festigkeitsabnahme mit etwa $60 - 80 \text{ MN/m}^2$ erheblich größer als der durch weitere Oxidation bis 1000 Stunden erfolgende weitere Festigkeitsverlust von etwa 25 MN/m^2 . Bei zunächst stark ausheilenden Materialien kann die Festigkeit nach langer Oxidationszeit noch über der Ausgangsfestigkeit liegen. Jedoch ist dies wohl nur bei Materialien mit im nitridierten Zustand fehlerhafter Oberfläche der Fall. Die Möglichkeit der Erhöhung der Raumtemperaturfestigkeit von RBSN durch kurzzeitige Oxidationsbehandlung bei hohen Temperaturen (flash oxidation /367/) erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen nur für den dann folgenden Einsatz bei niedriger Temperatur oder über nicht zu lange Zeiten erfolgversprechend zu sein.

9. Zusammenfassung

RBSN-Materialien verschiedener deutscher Hersteller wurden mit unterschiedlichen Verfahren charakterisiert (Keramographie, Hg-Porosimetrie, N₂-Adsorption, chemische Analyse und röntgenographische Phasenanalyse) und das Oxidationsverhalten in Luft bis zu Temperaturen von 1500°C und Zeiten von 3000 h untersucht. Ferner wurde die Veränderung der Raumtemperaturfestigkeit von RBSN durch statische und zyklische Oxidationsbehandlung gemessen.

Viele Eigenschaften des reaktionsgesinterten Siliziumnitrids werden wesentlich von den herstellungsbedingten immer vorhandenen Poren beeinflusst. Zur Charakterisierung der Porenstruktur von RBSN hat sich, trotz der diskutierten prinzipiellen Grenzen des Verfahrens, die Quecksilberporosimetrie als sehr hilfreich erwiesen. Die aus den Wiederaustrittskurven des Hg aus den Proben gewonnenen mittleren Porenkanalradien lassen sich sehr gut mit den Oxidationsergebnissen korrelieren.

Das Oxidationsverhalten wird wesentlich davon bestimmt, inwieweit die Oxidation an inneren Oberflächen verhindert werden kann. Dazu ist es erforderlich, die Porenkanäle in der Nähe der Probenoberfläche zu verengen oder zu verschließen. Dies ist bei Porenkanälen mit sehr kleinen Radien möglich; es stellt sich durch die besonders bei hoher Temperatur sehr viel größere Reaktionsgeschwindigkeit als Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit in den Porenkanälen ein starker Gradient der Sauerstoffkonzentration über die Kanallänge ein. Dadurch kommt es nur in oberflächennahen Bereichen der Porenkanäle zur SiO₂-Bildung und zum Verschließen der Poren. Die Massenzunahme durch die Oxidation ist unabhängig von der spezifischen Oberfläche des Materials.

Aus den Diffusions- und Reaktionsdaten sowie den Porencharakteristika kann die Eindringtiefe der Oxidationsreaktion und die zu erwartende Massenzunahme für die Oxidation von RBSN bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschätzt werden.

In mittleren und niedrigen Temperaturbereichen erfolgt die Versiegelung erheblich langsamer als bei hoher Temperatur. Jedoch ist durch gezielte Vorglühung bei hoher Temperatur auch ein Langzeiteinsatz bei mittlerer Temperatur in oxidiertender Atmosphäre möglich.

Das Festigkeitsniveau von RBSN-Materialien ähnlicher Dichte kann sehr unterschiedlich hoch sein. Ausschlaggebend dafür ist die sehr verschiedenartige Anordnung und Größe der Makroporen sowie das Vorhandensein von Oberflächendefekten. Bruchauslösende Fehler an der Oberfläche oder im Gefüge sind meistens festlegbar. Die Bestimmung der effektiven Größe des kritischen Fehlers gelingt jedoch nur in wenigen Fällen.

Durch kurzzeitige Oxidation können Oberflächenfehler ausheilen und zu erheblicher Festigkeitssteigerung des RBSN führen. Nach längeren Oxidationszeiten erleiden alle untersuchten Materialien einen Festigkeitsabfall. Dieser ist bei mittlerer Oxidationstemperatur und dadurch ausgeprägterer innerer Oxidation stärker als bei hoher Temperatur. Der Festigkeitsabfall nach zyklischer Oxidation unterscheidet sich nicht signifikant von dem nach statischer Oxidation. Die relative Festigkeitsänderung wird zu großen Oxidationszeiten hin immer geringer, da, wenn die Poren versiegelt sind, die spannungserzeugenden oxidativen Vorgänge im Probeninneren nicht mehr ablaufen. Durch Vorglühen bei hoher Temperatur kann daher auch die Festigkeitseinbuße beim Einsatz bei niedrigerer Temperatur verringert werden.

Heute vorliegende gute RBSN-Qualitäten sind gekennzeichnet durch eine Dichte von etwa $2,7 \text{ g/cm}^3 \cong 15 \%$ Gesamtporosität und eine offene Porosität von 10% , mittlere Porenkanalradien von 30 nm und größte Makroporen von etwa $20 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser. In diesen Materialien bleibt die innere Oxidation nur auf schmale Randbereiche beschränkt.

10. Literatur

- /1/ W.D. Kingery: Social needs and ceramic technology. Amer. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 598-600.
- /2/ F.L. Riley, Ed.: Nitrogen ceramics. Noordhoff, Leyden (1977).
- /3/ P. Vincenzini, Ed.: Energy and ceramics, Elsevier, Amsterdam (1980).
- /4/ J.B. Wachtmann, Jr.: National materials policy: critical materials and opportunities. Amer. Ceram. Soc. Bull. 61 (1982) 214-220.
- /5/ W. Malenbaum: World demand for raw materials in 1985 and 2000. McGraw-Hill, New York (1978), 85 ff.
- /6/ G.O. Barney, Ed.: The global 2000 report to the president. Vol. 1 U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1980), 29.
- /7/ High temperature materials advance. Powder Metall. Int. 13 (1981) 153.
- /8/ P. Walzer: Warum keramische Kraftfahrzeug-Gasturbinen. in /37/ 35-52.
- /9/ J. Mortimer: Ceramics come in from the cold with new uses. The Engineer 243 (1976) No. 6276, 56-58.
- /10/ F.C. Moore, Ed.: Proc. Workshop on ceramics for advanced heat engines, Orlando, FL, 1977. CONF-770110, UC 95a.
- /11/ H.J. Förster, B.E. Lübbling: Die Zukunft der Hubkolbenmotoren und anderer alternativer Antriebssysteme. Automobil Industrie 25 (1980) 83-92.
- /12/ D.J. Godfrey: The use of ceramics in engines. Proc. Brit. Ceram. Soc. 26 (1978) 1-15.
- /13/ R.N. Katz: High-temperature structural ceramics. Science 208 (1980) 841-847.
- /14/ H.B. Probst: Substitution of ceramics for high temperature alloys. Amer. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 206-210.
- /15/ J.D. Walton, Jr.: Reaction sintered silicon nitride for high temperature radome applications. Amer. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974) 255-258.
- /16/ F. Boese, U. Leuchs, W. Meinecke, D. Stahl: Vergleich von Solar-Turm-Kraftwerken mit unterschiedlichen Kühlmedien. In Tagungsber. des 3. Intern. Sonnenforums, Hamburg 1980, DGS-Sonnenenergieverlags GmbH, München (1980) 50-57.

- /17/ G. Willmann: Keramische Werkstoffe für Solarerhitzer. cfi/Ber. DKG 58 (1981) 153-156.
- /18/ F.W. Clinard, Jr.: Ceramics for applications in fusion systems. J. Nucl. Mater. 85/86 (1979) 393-404.
- /19/ E. Gugel, A.F. Fickel, H. Kessel: Developments in the production of hot-pressed silicon nitride. Powder. Metall. Int. 6 (1974) 136-140.
- /20/ D.N. Taylor: Silicon nitride, a material for the future. Chartered Mech. Eng. 25 (1978) No. 7, 44-46.
- /21/ J. Johnson: Silicon-nitride ceramics for bearings. Mater. Engineering, 91 (1980) No. 2, 45f.
- /22/ M. Ho-Cho, C. Chia-Bao, L. Yuan-Ho, C. Tso-Chao, L. Kuo-Liang, T. Chen-Huei: Studies on the application of hot-pressed silicon nitride ceramics as cutting-tools. Ceramurgia Int. 6 (1980) 36-39.
- /23/ D. Ward: Ceramic insert cuts much faster than carbide. The Engineer 253 (1981) No. 6538, 15.
- /24/ S.R. Schindler, A. Krauth: Beitrag der Keramik zur besseren Energienutzung. cfi/Ber. DKG 58 (1981) 75-84.
- /25/ D.J. Flye: Advantages of using silicon nitride in heat treatment. Heat Treatment of Metals 2 (1975) 123-126.
- /26/ C.E. Morosanu: The Preparation, chracterization and applications of silicon nitride thin films. Thin Solid Films 65 (1980) 171-208.
- /27/ M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, R. Watanabe: Silicon nitride coatings on molybdenum by RF reactive ion plating. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1420-1424.
- /28/ N.L. Parr, G.F. Martin, E.R.W. May: Preparation, microstructure and mechanical properties of silicon nitride. In P. Popper, Ed.: Special ceramics. Academic Press, London (1960) 102-135.
- /29/ N.L. Parr: Silicon nitride, a new ceramic for high temperature engineering and other applications. Res. Appl. Ind. 13 (1960) 261-269.
- /30/ P. Popper, S.N. Ruddlesden: The preparation, properties and structure of silicon nitride. Trans. Brit. Ceram. Soc. 60 (1961) 603-626.
- /31/ D.J. Godfrey: The use of ceramics in high temperature engineering. Metals Mater. 2 (1968) 305-311.
- /32/ E. Glenny, T.A. Taylor: The high-temperature properties of ceramics and cermets. Powder Metall. 1 (1958) 189-226.

- /33/ J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications. Brook-Hill, Chestnut Hill (1974).
- /34/ J.J. Burke, E.N. Lenoë, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications II. Brook-Hill, Chestnut Hill (1978).
- /35/ E.M. Lenoë, R.N. Katz, Eds.: Ceramics for high performance applications III. Plenum Press, im Druck
- /36/ W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen. Springer, Berlin · Heidelberg (1978).
- /37/ W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Springer, Berlin. Heidelberg (1981).
- /38/ J.W. Fairbanks: The navy interests in the development of ceramics for gas turbine engine applications. In /10/ 37-48.
- /39/ R.A. Rackley: AGT101 advanced gas turbine powertrain. Pres. at: Automotive technology development contractors coordin. meeting Dearborn, MI, Nov. 1980.
- /40/ L.D. Ferguson: Future directions in automobile exhaust catalysis. Ceramic Proc. 2 (1980) 375-384.
- /41/ M. Langer, P. Rottenkolber: Integrales Axialturbinenrad aus Reaktionsgebundenem Siliciumnitrid. In /37/ 227-241.
- /42/ J.J. Stiglich, Jr., D.G. Bhat, R.A. Holzl: High temperature structural ceramic materials manufactured by the CNTD Process. Ceramurgia Int. 6 (1980) 3-10.
- /43/ G. Grathwohl, H. Iwanek, F. Porz, F. Thümmler: Festigkeit und Lebensdauer von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid bei verschiedenartiger thermischer und mechanischer Beanspruchung. In /37/ 357-384.
- /44/ J. Stringer, D.P. Whittle: High-temperature corrosion and coating of superalloys. In P.R. Sahm, M.O. Speidel, Eds.: High-temperature materials in gas turbines. Elsevier, Amsterdam. London · New York (1974) 283-314.
- /45/ W. Dienst: Hochtemperaturwerkstoffe. Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft, Karlsruhe (1978).
- /46/ G. Grathwohl: Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Bericht KfK 2675 (1978).
- /47/ G. Grathwohl, F. Thümmler: Creep of reaction-bonded silicon nitride. J. Mater. Sci. 13 (1978) 1177-1186.
- /48/ W. Engel, F. Porz, F. Thümmler: Messung der inneren Oxidation von kriechbeanspruchtem reaktionsgesintertem Si_3N_4 . Ber. DKG 52 (1975) 296-299.

- /49/ F. Thümmeler, F. Porz, G. Grathwohl, W. Engel: Kriechen und Oxidation von reaktionsgesintertem Si_3N_4 . Science of Ceramics 8, Brit. Ceram. Soc., Stoke-on-Trent (1976) 133-144.
- /50/ G. Grathwohl, F. Porz, F. Thümmeler: Oxide phases in reaction-bonded silicon nitride and their relevance to high-temperature mechanical properties. Proc. Brit. Ceram. Soc. 26 (1978) 129-140.
- /51/ O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann: Zur Kenntnis des Systems Silicium-Stickstoff. Z. anorg. allg. Chemie 291 (1957) 51-66.
- /52/ E.T. Turkdogan, P.M. Bills, V.A. Tippet: Silicon nitrides: some physico-chemical properties. J. appl. Chem. 8 (1958) 296-302.
- /53/ S.N. Ruddlesden, P. Popper: On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium. Acta Cryst. 11 (1958) 465-468.
- /54/ D. Hardie, K.H. Jack: Crystal structures of silicon nitride. Nature 180 (1957) 332f.
- /55/ W.D. Forgeng, B.F. Decker: Nitrides of silicon. Trans. Metall. Soc. AIME 212 (1958) 343-348.
- /56/ R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang: Structure du nitrure de silicium. Acta Cryst. B25 (1969) 2157-2160.
- /57/ C.M.B. Henderson, D. Taylor: Thermal expansion of the nitrides and oxynitride of silicon in relation to their structures. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 74 (1975) 49-53.
- /58/ I.B. Cutler, W.J. Croft: Silicon nitride Powder Metall. Int. 6 (1974) 92-96, 144-146.
- /59/ H. Feld, P. Ettmayer, I. Petzenhauser: Sauerstoffstabilisierung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Ber. DKG 51 (1974) 127-131.
- /60/ P. Grieveson, K.H. Jack, S. Wild: The crystal structures of alpha and beta silicon and germanium nitrides. In P. Popper, Ed.: Special ceramics 4, Brit. Ceram. Res. Assoc., Manchester (1968) 237 f.
- /61/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: The crystal chemistry of new metal-silicon-nitrogen ceramic phases. In P. Popper, Ed.: Special Ceramics 5, Brit. Ceram. Res. Assoc., Manchester (1972) 289-297.
- /62/ I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: Thermodynamics of the silicon-nitrogen-oxygen system. Proc. Brit. Ceram. Soc. 22 (1973) 207-227.
- /63/ I. Kohatsu, J.W. McCauley: Re-examination of the crystal structure of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Mater. Res. Bull. 9 (1974) 917-920.
- /64/ K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamane: Structural approach to the problem of oxygen content in alpha silicon nitride. J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 90f.

- /65/ K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue, H. Tanaka: Oxygen content of α - Si_3N_4 single crystals. J. Mater. Sci. 10 (1975) 362f.
- /66/ A.J. Edwards, D.P. Elias, M.W. Lindley, A. Atkinson, A.J. Moulson: Oxygen content of reation-bonded α -silicon nitride: J. Mater. Sci. 9 (1974) 516f.
- /67/ H.M. Jennings, J.O. Edwards, M.H. Richman: Molecular structure, microstructure, macrostructure and properties of silicon nitride. Inorg. Chim. Acta 20 (1976) 167-181.
- /68/ K.H. Jack: The characterization of α' -sialons and the α - β relationships in sialons and silicon nitrides. In F.L. Riley, Ed.: Progress in nitrogen ceramics. Noordhoff, Leyden (1982) im Druck.
- /69/ F. Galasso, U. Kuntz, W.J. Croft: Pyrolytic Si_3N_4 . J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 431.
- /70/ K. Niihara, T. Hirai: Chemical vapour-deposited silicon nitride. J. Mater. Sci. 12 (1977) 1233-1242.
- /71/ P.E.D. Morgan: Study of π -bonding in silicon nitride and related compounds. Office of Naval Research, Arlington, VA. Report F-C2429-06 (1974), NTIS AD 784 997.
- /72/ D.R. Messier, F.L. Riley, R.J. Brook: The α/β silicon nitride phase transformation. J. Mater. Sci. 13 (1978) 1199-1205.
- /73/ R. Grün: The crystal structure of β - Si_3N_4 ; structural and stability considerations between α - and β - Si_3N_4 . Acta Cryst. B35 (1979) 800-804.
- /74/ D.S. Thompson, P.L. Pratt: The structure of silicon nitride. In G.H. Stewart, Ed.: Science of ceramics 3. Academic Press, London. New York (1967) 33-51.
- /75/ D.R. Messier, F.L. Riley: The α/β silicon nitride phase transformation. In /2/ 141-149.
- /76/ P.E.D. Morgan: The α/β - Si_3N_4 question. J. Mater. Sci. 15 (1980) 791-793.
- /77/ A.R. Verma, P. Krishna: Polymorphism and polytypism in crystals. J. Wiley & Sons, New York .London .Sydney (1966).
- /78/ O.W. Flörke: Die Modifikationen von SiO_2 . Fortschr. Miner. 44 (1967) 181-230.
- /79/ M. Mitomo, N. Setaka: Consolidation of Si_3N_4 by shock compression. J. Mater. Sci. 16 (1981) 851f.
- /80/ H.F. Priest, F.C. Burns, G.L. Priest, E.C. Skaar: Oxygen content of alpha silicon nitride. J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 395.

- /81/ W.P. Clancy: A limited crystallographic and optical characterization of alpha and beta silicon nitride. *Microscope* 22 (1974) 279-315.
- /82/ A.J. Moulson: Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1017-1051.
- /83/ G.S. Hughes, C. McGreavy, J.H. Merkin: A theoretical model of the manufacture of reaction-bonded silicon nitride with particular emphasis on the effect of ambient reaction temperature and compact size. *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2345-2353.
- /84/ E. Gugel, N. Hauck, O.W. Flörke: Reaktionsablauf beim Nitridieren von Silicium. *Ber. DKG* 56 (1979) 10-14.
- /85/ D.J. Godfrey: Ceramics for high-temperature engineering? *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 22 (1973) 1-25.
- /86/ B.F. Jones, M.W. Lindley: Strength/density relationships in partially nitrided silicon compacts-their use in reaction sintered silicon nitride research and technology. In /49/ 123-132.
- /87/ G. Leimer, E. Gugel: Zusammenhang zwischen Festigkeit und Rohdichte von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid. *Ber. DKG* 54 (1977) 116f.
- /88/ T.J. Whalen, C.F. Johnson: Injection molding of ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 60 (1981) 216-220.
- /89/ J. Heinrich: Der Einfluß von Herstellungsbedingungen auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid. *Bericht DFVLR-FB 79-32* (1979).
- /90/ B.F. Jones, M.W. Lindley: Reaction sintered silicon nitride, the influence of nitrogen gas flow on strength and strength/density relationships. *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1288-1295.
- /91/ J.A. Mangels: Development of injection molded reaction bonded Si_3N_4 . In /34/ 113-130.
- /92/ F.L. Riley: Nitridation and reaction bonding. In /2/ 265-288.
- /93/ M.N. Rahaman, A.J. Moulson: The removal of surface silica and its effect upon silicon nitridation kinetics. *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2319-2321.
- /94/ F. Porz, G. Grathwohl, F. Thümmel: Charakterisierung von RBSN und Verhalten unter HT-Bedingungen. In H. Hausner, Ed.: *Science of ceramics 10*. Dt. Keram. Ges., Bad Honnef (1980) 505-512.
- /95/ M. Mitomo: Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 273-276.
- /96/ A. Novotny, E. Gugel, G. Leimer: Schlickergegossene Gasturbinenbauteile aus Siliziumnitrid und Siliziumkarbid. In /36/ 161-182.

- /97/ V.M. Sleptsov, O.D. Shcherbina, G.V. Trunov: Removal of binder from silicon nitride specimens. *Sov. Powder Metall.* 14 (1975) 596-598.
- /98/ E. Lange, N. Müller, H. Olapinski, W. Stannek: Turbinenbauteile aus spritzgegossenem Si_3N_4 . In /36/ 183-200.
- /99/ A.F. McLean: Ford ceramic turbine programs. In /37/ 127-161.
- /100/ P. Wong, D.R. Messier: Procedure for fabrication of Si_3N_4 by rate-controlled reaction sintering. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 57 (1978) 525f.
- /101/ J.A. Mangels: Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded Si_3N_4 . *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 60 (1981) 613-617.
- /102/ B.F. Jones, K.C. Pitman, M.W. Lindley: The development of strength in reaction sintered silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 563-576.
- /103/ B.J. Dalgleish, P.L. Pratt: The influence of microstructure on the strength of reaction-bonded silicon nitride. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 25 (1975) 295-310.
- /104/ H.M. Jennings, M.H. Richman: Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 2087-2098.
- /105/ M.W. Lindley, D.P. Elias, B.F. Jones, K.C. Pitman: The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength, structure and composition of reaction-sintered silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 70-85.
- /106/ S.M. Boyer, A.J. Moulson: A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1637-1646.
- /107/ K.J. Hüttinger: The effect of oxygen traces on the nitriding of high-purity silicon between 1250 and 1380°C. *High Temp.-High Pressures* 2 (1970) 89-93.
- /108/ D.R. Messier, P. Wong, A.E. Ingram: Effect of oxygen impurities on the nitridation of high-purity silicon. *J. Amer. Ceram. Soc.* 56 (1973) 171f.
- /109/ A. Atkinson, A.J. Moulson: Some important variables affecting the reaction between silicon powder and nitrogen. In /49/ 111-121.
- /110/ P. Arundale, A.J. Moulson: Microstructural changes during the argon-sintering of silicon powder compacts. *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2138-2140.
- /111/ S. Boyer, D. Sang, A.J. Moulson: The effects of iron on the nitridation of silicon. In /2/ 297-304.
- /112/ A. de S. Jayatilaka, J.A. Leake: The role of impurities in the formation of reaction-bonded silicon nitride. In /2/ 289-295.

- /113/ W.A. Fate, M.E. Milberg: Effects of Fe and FeSi₂ on the nitriding of Si Powder. J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1978) 531f.
- /114/ H.M Jennings, S.C. Danforth, M.H. Richman: On a growth mechanism for β -phase silicon nitride. J. Mater. Sci. 14 (1979) 1013-1015.
- /115/ F.F. Lange: Silicon nitride polyphase systems: fabrication, microstructure, and properties. Int. Met. Rev. 25 (1980) 1-20.
- /116/ S.K. Biswas, J. Mukerji: Effect of BaF₂ on the nitridation of commercial silicon. J. Amer. Ceram. Soc. 63 (1980) 232f.
- /117/ P. Longland, A.J. Moulson: The growth of α - and β -Si₃N₄ accompanying the nitridation of silicon powder compacts. J. Mater. Sci. 13 (1978) 2279f.
- /118/ R.B. Guthrie, F.L. Riley: The nitridation of single-crystal silicon. Proc. Brit. Ceram. Soc. 22 (1973) 275-280.
- /119/ B.J. Dalgleish, H.M. Jennings, P.L. Pratt: On the reaction of nitrogen with high purity single crystal silicon. In /94/ 369-375.
- /120/ A. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts: Nitridation of high purity silicon. J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 285-288.
- /121/ M. Mitomo: Effect of oxygen partial pressure on nitridation of silicon. J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 527.
- /122/ H. Dervišbegović, F.L. Riley: The role of hydrogen in the nitridation of silicon powder compacts. J. Mater. Sci. 16 (1981) 1945-1955.
- /123/ D. Campos-Loriz, F.L. Riley: The effects of hydrogen on the nitridation of silicon. J. Mater. Sci. 14 (1979) 1007f.
- /124/ B.F. Jones, M.W. Lindley: The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength of reaction sintered silicon nitride. J. Mater. Sci. 11 (1976) 1969-1971.
- /125/ D. Campos-Loriz, F.L. Riley: The effect of silica on the nitridation of silicon. J. Mater. Sci. 11 (1976) 195-198.
- /126/ D.P. Elias, B.F. Jones, M.W. Lindley: The formation of the α - and β -phases in reaction sintered silicon nitride and their influence on strength. Powder Metall. Int. 8 (1976) 162-165.
- /127/ D.P. Elias, M.W. Lindley: Reaction sintered silicon nitride, the influence of oxygen and water vapour contamination on strength and composition. J. Mater. Sci. 11 (1976) 1278-1287.
- /128/ S.S. Lin: Mass spectrometric studies of the nitridation of silicon. J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 271-273.
- /129/ D. Campos-Loriz, F.L. Riley: The α/β -Si₃N₄ question. J. Mater. Sci. 15 (1980) 2385f.
- /130/ S.C. Danforth, M.H. Richman: Variations in pore structure of reaction-bonded silicon nitride (RBSN). J. Mater. Sci. 14 (1979) 240f.

- /131/ B.J. Dalgleish, P.L. Pratt: The microstructure of reaction bonded silicon nitride. Proc. Brit. Ceram. Soc. 22 (1973) 323-336.
- /132/ P. Longland, A.J. Moulson: The development of microstructure and young's modulus in reaction-bonded silicon nitride. In /2/ 581-588.
- /133/ M.H. Richmann: An investigation of the effect of processing parameters on the reaction sintering of silicon nitride. NTIS (1975) AD-A012 954.
- /134/ R. Kiefer, W. Wruß, E. Gugel, H. Feld: Beitrag zur Kenntnis der Gefügeausbildung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Prakt. Metallogr. 12 (1975) 225-233.
- /135/ H.M. Jennings, S.C. Danforth, M.H. Richman: Microstructural analysis of reaction-bonded silicon nitride. Metallography 9 (1976) 427-446.
- /136/ A.G. Evans, J.V. Sharp: Microstructural studies on silicon nitride. J. Mater. Sci. 6 (1971) 1292-1302.
- /137/ S.C. Danforth, H.M. Jennings, M.H. Richman: The ladder microconstituent of silicon nitride. Metallography 9 (1976) 361-365.
- /138/ B.L. Metcalfe: Comment on the ladder phase in silicon nitride. Metallography 11 (1978) 231-233.
- /139/ W.M. Dawson, P. Arundale, A.J. Moulson: Development and control of microstructure in reaction bonded silicon nitride. In K.J. de Vries: Science of Ceramics 9. The Nederlandse Keramische Vereniging, Amsterdam (1977) 111-118.
- /140/ F.A. Shunk: Constitution of Binary alloys, second supplement. McGraw-Hill, New York (1969) 347-349.
- /141/ V.G. Rivlin, G.V. Raynor: Phase equilibria in iron ternary alloys 4: Critical evaluation of constitution of aluminium-iron-silicon system. Int. Met. Rev. 26 (1981) 133-152.
- /142/ J.A. Mangels: The effect of silicon purity on the strength of reaction bonded Si_3N_4 . J. Mater. Sci. 15 (1980) 2132-2135.
- /143/ T.P. Herbell, T.K. Glasgow, H.C. Yeh: Effect of dry attrition milling on the reaction sintering of silicon nitride. Amer. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 1172-1174.
- /144/ F. Porz, E. Martin: Beitrag zur Charakterisierung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. In Sonderbände der Praktischen Metallographie, Band 11. Dr. Riederer Verlag, Stuttgart (1980) 297-304.
- /145/ F. Porz, E. Martin: Beitrag zur Charakterisierung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Prakt. Metallogr. 18 (1981) 66-74.
- /146/ A.W. Adamson: Physical chemistry of surfaces. Interscience Publishers, New York, London, Sydney (1967).
- /147/ E.W. Washburn: Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Nat. Acad. of Sciences USA 7 (1921) 115f.

- /148/ E.T. Turkdogan: Physical Chemistry of high temperature technology. Academic Press, New York (1980).
- /149/ H.M. Rootare: A review of mercury porosimetry. In J.S. Hirschhorn, K.H. Roll, Eds.: Perspectives in powder metallurgy, Vol. 5. Plenum press, New York (1970) 225-252.
- /150/ R.E. Johnson Jr., R.H. Dettre: Contact angle hysteresis III: study of an idealized heterogeneous surface. J. Phys. Chem. 68 (1964) 1744-1750.
- /151/ R.H. Dettre, R.E. Johnson Jr.: Contact angle hysteresis IV: contact angle measurements on heterogeneous surfaces. J. Phys. Chem. 69 (1965) 1507-1515.
- /152/ M. Ternan, O.M. Fuller: A comparison of methods used to measure pore size in solids. Can. J. Chem. Engng. 57 (1979) 750-757.
- /153/ F.A. Dullien, V.K. Batra: Determination of the structure of porous media. Ind. Engng. Chem. 62 (1970) 25-53.
- /154/ J. d'Ans, E. Lax: Taschenbuch für Chemiker and Physiker, Band 1, Springer Berlin. Heidelberg (1967) 80-112.
- /155/ S. Kruyer: The penetration of mercury and capillary condensation in packed spheres. Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 1758-1767.
- /156/ S. Lowell, J.E. Shields: Equivalency of mercury porosimetry and gas adsorption. Powder Techn. 29 (1981) 225-231.
- /157/ S. Lowell: Continuous scan mercury porosimetry and the pore potential as a factor on porosimetry hysteresis. Powder Techn. 25 (1980) 37-43.
- /158/ L.K. Frevel, L.J. Kressley: Modifications in mercury porosimetry. Anal. Chem. 35 (1963) 1492-1502.
- /159/ R.P. Mayer, R.A. Stowe: Mercury porosimetry: filling of toroidal void volume following breakthrough between packed spheres. J. Phys. Chem. 70 (1966) 3867-3873.
- /160/ C. Orr: Application of mercury penetration to materials analysis. Powder Techn. 3 (1969/70) 117-123.
- /161/ H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmel: Determination of pore structure in reaction sintered silicon nitride. Powder Metall. Int. 13 (1981) 121-125.
- /162/ G.P. Androutsopoulos, R. Mann: Evaluation of mercury porosimetry experiments using a network pore structure model. Chem. Engng. Sci. 34 (1979) 1203-1212.
- /163/ S.M. Brown, E.W. Lard: A comparison of nitrogen and mercury pore size distribution of silicas of varying pore volume. Powder Techn. 9 (1974) 187-190.

- /164/ K. Unger, E. Schadow, H. Fischer: Hochdruck-Quecksilberporosimeter zur Bestimmung der Porenstruktur poröser Adsorbentien im Druckbereich bis 6000 bar. Z. Phys. Chem. 99 (1976) 245-256.
- /165/ J.J. Beaudoin: Porosity measurement of some hydrated cementitious systems by high pressure mercury intrusion, microstructural limitations. Cement Concr. Res. 9 (1979) 771-781.
- /166/ R. Haul, G. Dümbgen: Vereinfachte Methode zur Messung der Oberflächengröße durch Gasadsorption. Chemie Ing. Techn. 32 (1960) 345-349.
- /167/ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- /168/ J. Leroux, D.H. Lennox, K. Kay: Direct quantitative X-ray analysis. Anal. Chem. 25 (1953) 740-743.
- /169/ W.v. Engelhardt: Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. Z. Kristallogr. 106 (1955) 430-459.
- /170/ K. Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Springer, Berlin. Göttingen. Heidelberg (1958) 123-125.
- /171/ B.D. Cullity: Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publ. Co., Reading, MA. London (1959).
- /172/ I. Patzak, K. Konopicky: Die direkte Bestimmung des Glasanteils in Tonerdesilikaten. Ber. DKG 43 (1966) 632-639.
- /173/ W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel: Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications. J. Appl. Cryst. 7 (1974) 96-116.
- /174/ P. Pizzi: Analysis of microvoids in Si₃N₄ ceramics by small angle neutron scattering. FIAT Res. Center Turin (1977) AED-Conf. 1977-240-001.
- /175/ Report and recommendations of COSSUN, the committee on standard states, symbols, units, and nomenclature in thermodynamics to the 34th Calorimetry Conference 1979 July 25-27. Bull. Chem. Thermod. 22 (1979) 475 - 479.
- /176/ D.R. Stull, H. Prophet, Eds.: Janaf thermochemical tables, second edition. (1971) NSRDS-NBS 37.
- /177/ R.D. Pehlke, J.F. Elliott: High temperature thermodynamics of the silicon, nitrogen, silicon-nitride system. Trans. Metall. Soc. AIME 215 (1959) 781-785.
- /178/ W.R. Ryall, A. Muan: Silicon oxynitride stability. Science 165 (1969) 1363f.
- /179/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: The thermodynamics and kinetics of formation of phases in the Ge-N-O and Si-N-O systems. In /61/ 271-287.
- /180/ K. Blegen: Equilibria and kinetics in the systems Si-N and Si-N-O. In P. Popper, Ed.: Special ceramics 6. Brit. Ceram. Res. Assoc., Manchester (1975) 223-244.

- /181/ A. Hendry: Thermodynamics of silicon nitride and oxynitride. In /2/ 183-185.
- /182/ S.C. Singhal: Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide. *Ceramurgia Int.* 2 (1976) 123-130.
- /183/ P. Dörner, L.J. Gauckler, H. Krieg, H.L. Lukas, G. Petzow, J. Weiss: Calculation of heterogeneous phase equilibria in the SiAlON system. *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 935-943.
- /184/ C. Wagner: Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 1295-1297.
- /185/ M.E. Washburn: Silicon oxynitride refractories. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 46 (1967) 667-671.
- /186/ N. Tighe: Microstructure of oxidized silicon nitride. In C.J. Arceneaux, Ed.: Proc. 32nd Ann. Meeting of the Electron Microscope Soc. of America. Claitor's Publ. Div., Baton Rouge LA (1974) 47Of.
- /187/ J. Mukerji, A.K. Nandi: Oxidation of silicon nitride in the temperature range 1150-1450°C. *Indian J. Techn.* 16 (1978) 419-421.
- /188/ S.J. Raider, R. Flitsch, J.A. Aboaf, W.A. Pliskin: Surface oxidation of silicon nitride films. *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 560-565.
- /189/ S.S. Lin: Mass spectrometric analysis of vapors in oxidation of Si₃N₄ compacts. *J. Amer. Ceram. Soc.* 58 (1975) 160.
- /190/ P. Kofstad: High-temperature oxidation of metals. Wiley, New York (1966).
- /191/ U.R. Evans: The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications. Edward Arnold, London (1960).
- /192/ K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin. Heidelberg. New York (1966).
- /193/ M. Billy: Kinetics of gas-solid reactions. In /2/ 203-217.
- /194/ B.E. Deal, A.S. Grove: General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770-3778.
- /195/ H.Sainte-Claire Deville, F. Wöhler: Ueber das Stickstoffsilicium. *Ann. Chemie und Pharamacie* 103 (1857) 256.
- /196/ J.F. Collins, R.W. Gerby: New refractory uses for silicon nitride reported. *J. Metals* 7 (1955) 612-615.
- /197/ I.S. Kaynarskiy, E.V. Degtyareva, V.A. Kukhtenko: Carborundum parts with silicon nitride bond. *Refractories* 25 (1960) 141-144.
- /198/ W.D. Forgeng, R.W. Gerby: Silicon-oxygen-nitrogen composition of matter. U.S. Pat. No. 2, 968, 530 (1961).

- /199/ A.M. Sage, J.H. Histed: Applications of silicon nitride. Powder Metall. 4 (1961) 196-212.
- /200/ D.A. Oliver: Silicon nitride: a review of its properties and attractiveness for use at elevated temperatures. In C. Ferrari, Ed.: High temperatures in aeronautics. Pergamon Press, Oxford London. New York. Paris (1964).
- /201/ N.I. Krasotkina: Stability of silicon nitride heated in air and in carbon monoxide. Refractories (1967) No. 6, 367-372.
- /202/ D.R. Glasson, S.A.A. Jayaweera: Formation and reactivity of nitrides I: Review and Introduction. J. Appl. Chem. 18 (1968) 65-77.
- /203/ N.C. Tombs, F.A. Sewell, Jr.: Silicon oxide as an etching mask for silicon nitride. J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 101f.
- /204/ N.G. Coles, D.R. Glasson, S.A.A. Jayaweera: Formation and reactivity of nitrides III: boron, aluminium and silicon nitrides. J. Appl. Chem. 19 (1969) 178-181.
- /205/ R.M. Horton: Oxidation kinetics of powdered silicon nitride. J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 121-124.
- /206/ A.G. Evans, R.W. Davidge: The strength and oxidation of reaction-sintered silicon nitride. J. Mater. Sci. 5 (1970) 314-325.
- /207/ I. Fränz, W. Langheinrich: Conversion of silicon nitride into silicon dioxide through the influence of oxygen. Sol.-State Electronics 14 (1971) 499-505.
- /208/ W. Naruse, M. Nojiri, M. Tada: Formation condition and properties of the two crystal phases of silicon nitride. Jap. Inst. Metals 35 (1971) 731-738.
- /209/ J. Sato, Y. Ban, K. Maeda: Durability and stability of various insulating films against the high temperature water in an Autoclave. Annu. Proc. Reliab. Phys. 9 (1971) 96-106.
- /210/ R.W. Davidge, A.G. Evans, D. Gilling, P.R. Wilyman: Oxidation of reaction sintered silicon nitride and effects on strength. In /61/ 329-343.
- /211/ I. Fränz, W. Langheinrich: Formation of silicon dioxide from silicon nitride. In J.S. Anderson, M.W. Roberts, P.S. Stone: Reactivity of solids 7. Chapman and Hall, London (1972) 303-314.
- /212/ P. Goursat, P. Lortholary, D. Tétard, M. Billy: Silicon nitride and oxynitride stability in oxygen at high temperatures. In /211/ 315-326.
- /213/ R. Ebi: Hochtemperaturoxidation von Siliziumkarbid und Siliziumnitrid in technischen Ofenatmosphären. Dissertation, Universität Karlsruhe (1973).
- /214/ J.V. Sharp: Electron microscopy of oxidized silicon nitride. J. Mater. Sci. 8 (1973) 1755-1758.

- /215/ D. Tétard, P. Lortholary, P. Goursat, M. Billy: Recherches sur les nitrures de silicium IV: cinétique d'oxydation du nitrure Si_3N_4 pulvérulent. Rev. int. Htes. Temp. Réfract. 10 (1973) 153-159.
- /216/ I.Y. Guzman, Y.N. Litvin, G.V. Turchina: Oxidation kinetics of ceramics from silicon nitride and oxynitride. Refractories 15 (1974) 118-122.
- /217/ J.H. Rosolowski, C.D. Greskovich: Ceramic sintering. Report G.E. Co. (1974) SRD-74-116. AD/A-001012.
- /218/ M.E. Washburn, H.R. Baumgartner: High temperature properties of reaction bonded silicon nitride. In /33/ 479-491.
- /219/ J.J. Gebhardt, R.A. Tanzilli, T.A. Harris: Chemical vapor deposition of silicon nitride. In J.M. Blocher Jr., H.E. Hintermann, L.H. Hall, Eds.: Chemical vapor deposition, Proc. Vth Int. Conf. The Electrochemical Soc., Princeton, NJ (1975) 786-800. und in J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1578-1582.
- /220/ C.D. Greskovich, J.H. Rosolowski, S. Prochazka: Ceramic sintering. Report G.E. Co. (1975) SRD-75-084. AD-A014 480.
- /221/ W.C. Tripp, J.W. Hinze, M.G. Mendiratta, R.H. Duff, A.F. Hampton, J.E. Stroud, E.T. Rodine: Internal structure and physical properties of ceramics at high temperature. Report SRL Dayton (1975) ARL-75-130. AD-A013 167.
- /222/ 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 108 (1975) 378-383.
- /223/ B.D. Kruse, G. Willmann, H. Hausner: Oxidation von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid. Ber. DKG 53 (1976) 349-351.
- /224/ S.L. Lin: Mass spectrometric analysis of vapor in oxidation of Si_2ON_2 . J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 273f.
- /225/ H. Mellottee, G. Cochet, R. Delbourgo: Dépôt de films de nitrure de silicium par pyrolyse de mélanges silane-ammoniac. Structure et propriétés du dépôt. Rev. Chim. Minérale 13 (1976) 373-383.
- /226/ M. Mitomo, J.H. Sharp: Oxidation of α - and β -Silicon nitride. Yogyo-Kyokai-Shi 84 (1976) 33-36.
- /227/ J. Schlichting: Oxidation and hotcorrosion behaviour of Si_3N_4 and SiAlON. In /2/ 627-634.
- /228/ F.S. Galasso, R.D. Veltri, W.J. Croft: Chemically vapor deposited Si_3N_4 . Amer. Ceram. Soc. Bull. 57 (1978) 453f.
- /229/ M.I. Mayer, F.L. Riley: Sodium-assisted oxidation of reaction-bonded silicon nitride. J. Mater. Sci. 13 (1978) 1319-1328.
- /230/ J. Mukerji, A.K. Nandi, K.K. Dhargupta: Oxidation of silicon nitride. Glass and Ceram. Bull. 25 (1978) 55-59.

- /231/ R. Pompe: A thermoanalytical study of the alpha and beta forms of silicon nitride. *Thermochim. Acta* 27 (1978) 155-163.
- /232/. J.B. Warburton, J.E. Antill, R.W.M. Hawes: Oxidation of thin sheet reaction-sintered silicon nitride. *J. Amer. Ceram. Soc.* 61 (1978) 67-72.
- /233/ P. Barlier, J.P. Torre: On the influence of a gaseous boundary layer on the oxidation of reaction-bonded silicon nitride at 1400°C. *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 235-237.
- /234/ F.S. Galasso: Pyrolytic silicon nitride prepared from reactant gases. *Powder Met. Int.* 11 (1979) 7-9.
- /235/ P. Barlier, J.P. Torre: Improvement of the oxidation behaviour of reaction bonded silicon nitride by addition of aluminium. In /3/ 718-728.
- /236/ A. Giachello, P. Popper: Nitridation of silicon in air. In /94/ 377-384.
- /237/ T. Hirai, K. Niihara, T. Goto: Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550° to 1650°C. *J. Amer. Ceram. Soc.* 63 (1980) 419-424.
- /238/ L.V. Chramova, T.P. Smirnova, A.B. Ayupov, V.I. Belyi: The influence of the chemical composition of silicon nitride films on their thermal oxidation parameters. *Thin Solid Films* 78 (1981) 303-308.
- /239/ R. Ebi, E. Fitzer, K.J. Hüttinger: Oxidationskinetik von SiC-Pulver bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600°C. *High Temp. High Pressures* 4 (1972) 21-25.
- /240/ C. Wagner: Physikalisch-chemische Grundlagen der Entkohlungs- und Verzunderungsvorgänge bei Eisen und Stahl. *Archiv Eisenhüttenwesen* 11 (1938) 449-454.
- /241/ H.A. Schaeffer: Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern. *Habilitationsschrift Universität Erlangen-Nürnberg* (1980).
- /242/ W.D. Mackintosh, H.H. Plattner: The identification of the mobile ion during the anodic oxidation of silicon. *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 396-400.
- /243/ P. Kofstad: Mass transport phenomena in oxidation of metals. In A.R. Cooper, A.H. Heuer: *Mass transport phenomena in ceramics*. *Mat. Sci. Res. Vol. 9*. Plenum Press, New York, London (1975) 383-407.
- /244/ C.N. Fenner: Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäuremineralien. *Z. Anorg. Chem.* 85 (1914) 133-197.
- /245/ R.B. Sosman: *The phases of silica*. Rutgers University Press, New Brunswick, NJ (1965).
- /246/ V.G. Hill, R. Roy: Silica structure studies VI. on tridymites. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57 (1958) 496-510.

- /247/ O.W. Flörke: Die Kristallarten des SiO₂ und ihr Umwandlungsverhalten. Ber. DKG 38 (1961) 89-132.
- /248/ A.G. Verduch: Kinetics of cristobalite formation from silicic acid. J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) 427-432.
- /249/ D. Lipinski, H.E. Schwiete: Die Bildung des Cristobalits aus amorphem Siliciumdioxid unter verschiedenen Gasatmosphären. Tonind. Z. 88 (1964) 145-153, 217-225, 258-262.
- /250/ I. Patzak: Studien zur Bildung von Quarz bei niedrigen Temperaturen und Umwandlung in Cristobalit. Glastechn. Ber. 37 (1964) 493-499.
- /251/ D.R. Bassett, E.A. Boucher, A.C. Zettlemoyer: The effect of alkali halides and silver nitrate on the crystallization of silica powders. J. Mater. Sci. 7 (1972) 1379-1382.
- /252/ P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler: Effects of water vapor on oxidation of silicon carbide. J. Amer. Ceram. 44 (1961) 258-261.
- /253/ H. Scholze: Glas. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- /254/ E.U. Condon: Physics of the glassy state, I. Constitution and structure. Amer. J. Phys. 22 (1954) 43-53.
- /255/ K. Hübner: Chemical bond and related properties of SiO₂. Phys. Stat. Sol. (a) 40 (1977) 133-140, 487-495, 42 (1977) 501-509, 46 (1978) 451-457.
- /256/ A.F. Wright, A.J. Leadbetter: The structures of the β -cristobalite phases of SiO₂ and AlPO₄. Phil. Mag. 31 (1975) 1391-1401.
- /257/ A.J. Leadbetter, A.F. Wright: The α - β transition in the cristobalite phases of SiO₂ and AlPO₄. Phil. Mag. 33 (1976) 105-119.
- /258/ A.G. Revesz: A new model for defects in non-crystalline silicon dioxide. J. Non-Cryst. Sol. 4 (1970) 347-356.
- /259/ A.F. Wright: Irreversibility of the initial β - α transition in cristobalite and its relevance to ceramic bodies. Amer. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 718-723.
- /260/ J.D. Mackenzie, J.L. White: The Si-O-Si angle and the structure of vitreous silica. J. Amer. Ceram. Soc. 43 (1960) 170f.
- /261/ O.W. Flörke: Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen. Ber. DKG 34 (1957) 343-390.
- /262/ D.R. Peacor: High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion. Z. Kristallogr. 138 (1973) 274-298.
- /263/ R. Haul, G. Dümbgen: Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titanoxid, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustauschs. Z. Elektrochem. 66 (1962) 636-641.
- /264/ R. Brückner: Properties and structure of vitreous silica. II. J. Non-Cryst. Sol. 5 (1971) 177-216.

- /265/ A.G. Revesz, R.J. Evans: Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon with special emphasis on impurity effects. J. Phys. Chem. Sol. 30 (1969) 551-564.
- /266/ A.R. Revesz: Noncrystalline silicon dioxide films on silicon: a review. J. Non-Cryst. Sol. 11 (1973) 309-330.
- /267/ P.V. Danckwerts: Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. Trans. Farad. Soc. 46 (1950) 701-712.
- /268/ H.A. Schaeffer, K. Muehlenbachs: Correlations between oxygen transport phenomena in non-crystalline silica. J. Mater. Sci. 13 (1978) 1146-1148.
- /269/ R.M. Barrer: The mechanism of activated diffusion through silica glass. J. Chem. Soc. London (1934) 378-386.
- /270/ F.J. Norton: Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica. Nature 191 (1961) 701.
- /271/ F.J. Norton: Gas permeation through the vacuum envelope. In L.E. Preuss, Ed.: Trans eighth nat. vacuum symp. Pergamon Press, New York (1961) 8-16.
- /272/ E.W. Sufov: Diffusion of oxygen in vitreous silica. J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 14-20.
- /273/ E.L. Williams: Diffusion of oxygen in fused silica. J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 190-194.
- /274/ K. Muehlenbachs, H.A. Schaeffer: Oxygen diffusion in vitreous silica - utilization of natural isotopic abundances. Canad. Mineralogist 15 (1977) 179-184.
- /275/ J.T. Law: The high temperature oxidation of silicon. J. Phys. Chem. 61 (1957) 1200-1205.
- /276/ J.W. Evans, S.K. Chatterji: Kinetics of the oxidation and nitridation of silicon at high temperatures. J. Phys. Chem. 62 (1958) 1064-1067.
- /277/ J.R. Ligenza, W.G. Spitzer: The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. J. Phys. Chem. Solids 14 (1960) 131-136.
- /278/ H.C. Evitts, H.W. Cooper, S.S. Flaschen: Rates of formation of thermal oxides of silicon. J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 688-690.
- /279/ F.W. Ainger: The formation and devitrification of oxides on silicon. J. Mater. Sci. 1 (1966) 1-13.
- /280/ P.J. Burkhardt, L.V. Gregor: Kinetics of the thermal oxidation of silicon in dry oxygen. Trans. Metall. Soc. AIME 236 (1966) 299-305.
- /281/ T. Nakayama, F.C. Collins: Kinetics of thermal growth of silicon dioxide films in water vapor-oxygen-argon mixtures. J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 706-713.

- /282/ E.A. Irene, Y.I. van der Meulen: Silicon oxidation studies: analysis of SiO₂ film growth data. J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1380-1384.
- /283/ B.E. Deal, D.W. Hess, J.D. Plummer, C.P. Ho: Kinetics of thermal oxidation of silicon in O₂/H₂O and O₂/Cl₂ mixtures. J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 339-346.
- /284/ T. Nakatogawa: Silicon carbide and non-ohmic resistors. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section 57 (1954) 348-350.
- /285/ G. Ervin, Jr.: Oxidation behavior of silicon carbide. J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) 347-352.
- /286/ R.F. Adamsky: Oxidation of silicon carbide in the temperature range 1200 to 1500°C. J. Phys. Chem. 63 (1959) 305-307.
- /287/ P.J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I.B. Cutler: Oxidation of silicon carbide. J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 613-616.
- /288/ K. Motzfeld: On the rates of oxidation of silicon and of silicon carbide in oxygen, and correlation with permeability of silica glass. Acta Chem. Scand. 18 (1964) 1596-1606.
- /289/ P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler: Effect of oxygen partial pressure on the oxidation of silicon carbide. J. Amer. Ceram. Soc. 43 (1960) 209-212.
- /290/ G. Wiebke: Die Oxydation von Siliziumkarbid. Ber. DKG 37 (1960) 219-226.
- /291/ E. Gugel, H.W. Hennicke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO₂-Schicht auf SiC. Ber. DKG 46 (1969) 481-485.
- /292/ E. Fitzer, R. Ebi: Kinetic studies on the oxidation of silicon carbide. In R.C. Marshall, J.W. Faust, Jr., C.E. Ryan, Eds.: Silicon Carbide-1973., University of South Carolina Press, Columbia SC (1974) 320-328.
- /293/ R.C.A. Harris, R.L. Call: Oxidation of 6H alpha-silicon carbide. In /292/ 329-336.
- /294/ R.C.A. Harris: Oxidation of 6H-α silicon carbide platelets. J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 7-9.
- /295/ P. Lortholary, P. Goursat, D. Tétard, M. Billy: Etude du système silicium-oxygène-azote II. corrosion de l'oxynitride Si₂N₂O pulvérulent par l'oxygène au-dessus de 1100°C. Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. 9 (1972) 325-332.
- /296/ R.H. Doremus: Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica. J. Phys. Chem. 80 (1976) 1773-1775.
- /297/ J. Schlichting: Transport mechanism through oxidic surface layers on silicon ceramics. In /3/ 390-398.
- /298/ P.J. Jorgensen: Effect of an electric field on silicon oxidation. J. Chem. Phys. 37 (1962) 874-877.

- /299/ T.G. Mills, F.A. Kroger: Electrical conduction at elevated temperatures in thermally grown silicon dioxide films. J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1582-1586.
- /300/ H.A. Schaeffer: Silicon and oxygen diffusion in oxide glasses. In /243/ 311-325.
- /301/ W.A. Tiller: On the kinetics of the thermal oxidation of silicon. J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 619-631.
- /302/ R.V. Adams, R.W. Douglas: Infra-red studies on various samples of fused silica with special reference to the bands due to water. J. Soc. Glass. Techn. 43 (1959) 147-158.
- /303/ D.J. Breed, R.H. Doremus: Hydrogen profiles in water-oxidized silicon. J. Phys. Chem. 80 (1976) 2471-2473.
- /304/ F.E. Wagstaff, S.D. Brown, I.B. Cutler: The influence of H₂O and O₂ atmospheres on the crystallisation of vitreous silica. Physics Chem. Glasses 5 (1964) 76-81.
- /305/ E.N. Boulos, N.J. Kreidl: Water in glass: a review. J. Can. Ceram. Soc. 41 (1972) 83-90.
- /306/ M.L. Hair: Hydroxyl groups on silica surface. J. Non-Cryst. Sol. 19 (1975) 299-309.
- /307/ G.D. Chukin, V.I. Malevich: Structure of silica. J. Struct. Chem. 18 (1977) 76-83.
- /308/ G. Wiech, E. Zöpf, H.U. Chun, R. Brückner: X-ray spectroscopic investigation of the structure of silica, silicates and oxides in the crystalline and vitreous state. J. Non-Cryst. Sol. 21 (1976) 251-261.
- /309/ K.H. Beckmann, N.J. Harrick: Hydrides and hydroxyls in thin silicon dioxide films. J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 614-619.
- /310/ A.J. Moulson, J.P. Roberts: Water in silica glass. Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 1208-1216.
- /311/ H.J. Engell, K. Hauffe: Die Beeinflussung der Oxydation der Metalle bei höheren Temperaturen durch Adsorptionserscheinungen. Metall 6 (1952) 285-291.
- /312/ G. Cohn, I.M. Kolthoff: Thermal aging of silica. in: E. Hemlin, Ed.: Festkrift tillägnad J. Arvid Hedvall, Elanders Boktryckeri AB, Göteborg (1948) 97-116.
- /313/ F.E. Wagstaff, K.J. Richards: Kinetics of crystallization of stoichiometric SiO₂ glass in H₂O atmospheres. J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 118-121.
- /314/ I. Austrheim: Cristobalite- and tridymite crystallization in amorphous silica, collected from the smoke from silicon metal furnaces. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 76 (1977) 134-138.

- /315/ T. Ekström, R.J.D. Tilley: The formation of cristobalite in evacuated silica ampoules and the transformation of cristobalite to amorphous silica. *J. Cryst. Growth* 38 (1977) 197-205.
- /316/ W.K. Leko, L.A. Komarowa: Untersuchung der Kristallisationskinetik von Kieselgläsern in Luftatmosphäre. *Silikattechnik* 25 (1974) 81-83.
- /317/ D.J. Godfrey: The effect of added oxides on the strength of reaction-bonded silicon nitride after oxidation. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 26 (1978) 265-279.
- /318/ A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielisse, T.J. Rockett: Oxidation behavior of hot-pressed Si_3N_4 . *J. Amer. Ceram. Soc.* 58 (1975) 17-20.
- /319/ S.C. Singhal: Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 500-509.
- /320/ D. Cubicciotti, K.H. Lau: Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia. *J. Amer. Ceram. Soc.* 61 (1978) 512-517.
- /321/ R.O. Williams, V.J. Tennery: Phase equilibria in the oxidation of impure silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1567-1571.
- /322/ M.H. Lewis, P. Barnard: Oxidation mechanisms in Si-Al-O-N ceramics. *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 443-448.
- /323/ D.R. Clarke, F.F. Lange: Oxidation of Si_3N_4 alloys: relation to phase equilibria in the system Si_3N_4 - SiO_2 -MgO. *J. Amer. Ceram. Soc.* 63 (1980) 586-593.
- /324/ F.F. Lange, S.C. Singhal, R.C. Kuznicki: Phase relations and stability studies in the Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 pseudoternary system. *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977) 249-251.
- /325/ C.L. Quackenbush, J.T. Smith: Phase effects in Si_3N_4 containing Y_2O_3 or CeO_2 : II, oxidation. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 59 (1980) 533-537.
- /326/ J. Schlichting, L.J. Gauckler: Oxidation of some β - Si_3N_4 materials. *Powder. Metall. Int.* 9 (1977) 36-39.
- /327/ S.C. Singhal: Effect of water vapor on the oxidation of hot pressed silicon nitride and silicon carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (1976) 81f.
- /328/ W.C. Tripp, H.C. Graham: Oxidation of Si_3N_4 in the range 1300° to 1500°C. *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (1976) 399-403.
- /329/ G.N. Babini, A. Bellosi, P. Vincenzini: Oxidation behaviour of Si_3N_4 hot-pressed with various sintering aids. In R. Carlsson, S. Karlsson: *Science of Ceramics 11*, Swedish Ceramic Society, Stockholm (1981) 291-296.
- /330/ G.N. Babini, A. Bellosi, P. Vincenzini: Oxidation of silicon nitride hot pressed with CeO_2 and SiO_2 additions. *Ceramics Int.* 7 (1981) 78-86.

- /331/ J.A. Palm, C.D. Greskovich: Thermomechanical properties of hot-pressed $\text{Si}_{2,9}\text{BeO}_{,1}\text{N}_{3,8}\text{O}_{,2}$ ceramic. Amer. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 447-452.
- /332/ M.G. Mendiratta, H.C. Graham: Strength and fracture toughness of oxidized reaction-bonded Si_3N_4 . Amer. Ceram. Soc. Bull. 60 (1981) 623-628.
- /333/ K. Okada, H. Sakane, Y. Sugioka: Properties of thermally grown silicon nitride films. J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 655.
- /334/ J. Bock, G.J. Su: Interpretation of the infrared spectra of fused silica. J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 69-73.
- /335/ E. Görlich, K. Blaszczyk, G. Sieminska: Infra-red studies of vitreous silica at elevated temperatures. J. Mater. Sci. 9 (1974) 1926-1932.
- /336/ F. Porz, R. Stahl, F. Thümmel: Characterization of the microstructure of reaction sintered silicon nitride. Powder Metall. Int. 11 (1979) 133-136.
- /337/ R.W. Davidge: Mechanical behaviour of ceramics. Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- /338/ S.W. Freiman: Fracture mechanics of glass. In D.R. Uhlmann, N.J. Kreidl, Eds.: Glass: science and technology. Academic Press, New York. Vol. 5 (1980) 21-78.
- /339/ P.C. Paris, G.C. Sih: Stress analysis of cracks. In: Fracture toughness testing and its applications. ASTM Spec. Techn. Publ. No. 381, Philadelphia, PA (1965) 30-83.
- /340/ K.H. Schwalbe: Bruchmechanik metallischer Werkstoffe. Hanser, München (1980).
- /341/ J.J. Mecholsky, S.W. Freiman: Determination of fracture mechanics parameters through fractographic analysis of ceramics. In: Fracture Mechanics applied to brittle Materials. ASTM STP 678, Philadelphia, PA (1979) 136-150.
- /342/ R.W. Rice, S.W. Freiman, J.J. Mecholsky, Jr., R. Ruh, Y. Harada: Fractography of Si_3N_4 and SiC. In /34/ 669-687.
- /343/ G.K. Bansal: On fracture mirror formation in glass and polycrystalline ceramics. Phil. Mag. 35 (1977) 935-944.
- /344/ J.J. Petrovic, M.G. Mendiratta: Fracture from controlled surface flaws. In /341/ 83-102.
- /345/ G.R. Irwin: Crack-extension force for a part-through crack in a plate. J. Appl. Mech. 29 (1962) 651-654.
- /346/ R.W. Davidge, A.G. Evans: The strength of ceramics. Mater. Sci. Engng. 6 (1970) 281-298.

- /347/ J.W. Edington, D.J. Rowcliffe, J.L. Henshall: The mechanical properties of silicon nitride and silicon carbide. Powder Metall. Int. 7 (1975) 82-96 u. 136-147.
- /348/ R.W. Rice: Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics. In R.K. McCrone, Ed.: Treatise on materials science and technology. Vol. 11, Academic Press, New York (1977) 199-381.
- /349/ R.W. Rice: Comment on "Additional observations on the strength/nitrided density relationship for a reaction sintered silicon nitride." J. Mater. Sci. 12 (1977) 627-630.
- /350/ D.C. Larsen, G.C. Walther: Property screening and evaluation of ceramic vane materials. IIT Research Institut Chicago, IL, IITRI-D6114-ITR-24 (1977), AD-AO62 905.
- /351/ J.A. Mangels: Strength-density-nitriding cycle relationships for reaction sintered Si_3N_4 . In /2/ 569-576.
- /352/ J.A. Mangels: Effect of H_2 - N_2 nitriding atmospheres on the properties of reaction-sintered Si_3N_4 . J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 354f.
- /353/ R.W. Davidge: Mechanical properties of reaction bonded silicon nitride. In /2/ 541-559.
- /354/ D.J. Godfrey: The effects of impurities, additions and surface preparation on the strength of silicon nitride. Proc. Brit. Ceram. Soc. 25 (1975) 325-327.
- /355/ A.G. Evans: The role of inclusions in the fracture of ceramic materials. J. Mater. Sci. 9 (1974) 1145-1152.
- /356/ F. Porz, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Mechanical behaviour of reaction-bonded silicon nitride under various thermal and mechanical conditions. Proc. Brit. Ceram. Soc. 31 (1981) 157-168.
- /357/ R.W. Rice, S.W. Freiman, J.J. Mecholsky, Jr., R. Ruh: Fracture sources in Si_3N_4 and SiC . In J.W. Fairbanks, R.W. Rice, Eds.: 1977 DARPA/NAVESA ceramic gas turbine demonstration engine program review. AD-A 054 582/2SL (1978) 665-688.
- /358/ D.J. Godfrey, K.C. Pitman: Some mechanical properties of silicon nitride ceramics: strength, hardness, and environmental effects. In /33/ 425-444.
- /359/ R.W. Davidge, G. Tappin, J.R. McLaren: Strength parameters relevant to engineering applications for reaction bonded silicon nitride and REFEL silicon carbide. Powder. Metall. Int. 8 (1976) 110-114.
- /360/ J.A. Mangels: High temperature, time dependent physical property characterization of reaction sintered Si_3N_4 . In /2/ 589-594.
- /361/ D.J. Godfrey, K.C. Pitman: Advances in silicon nitride technology-improvements in resistance to oxidative degradation of strength and pyrolytic material capabilities. In /357/ 601-611.

- /362/ M.A. Janovicz: Ceramic applications in turbine engines. Detroit Diesel Allison, Indianapolis, IN, Report DDA EDR 9722 (1978) und DDA EDR 9951 (1979).
- /363/ D.W. Richerson, T.M. Yonushonis: Environmental effects on the strength of silicon nitride materials. In /357/ 247-271.
- /364/ D.W. Richerson, J.J. Schuldies, T.M. Yonushonis, K.M. Johansen: ARPA/NAVY ceramic engine materials and process development summary. In /34/ 625-650.
- /365/ J.C. Uy: Instability of reaction-sintered silicon nitride. Amer. Ceram. Soc. Bull. 57 (1978) 735-740.
- /366/ W.D. Carruthers, D.W. Richerson, K.W. Benn: 3500-hour durability testing of commercial ceramic materials. Report DOE/NASA/OO27-80/1, NASA CR-159785 (1980).
- /367/ K. Styhr: Ceramic components for automotive gas turbine engines. Vortrag 2. Statusseminar Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen, Bad Neuenahr 24.-26.11.1980.
- /368/ D.S. Yan: Some research highlights at the Shanghai Institute of Ceramics, the Chinese Academy of sciences 1979-1980. In: Research in inorganic materials, Shanghai Institute of Ceramics (1980) 1-30.
- /369/ U. Dworak, H. Olapinski: Oxidation behaviour and mechanical properties of injection molded Si₃N₄. In /35/, im Druck.
- /370/ J.E. Siebels: Oxidation und Festigkeit von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid. Sprechsaal 114 (1981) 766-769.
- /371/ J.E. Siebels: Parameter studies on the oxidation and the strength behaviour of silicon nitride. In /68/, im Druck.
- /372/ G. Wirth, W. Gebhard: Oxidationsverhalten und Rißausheilung von RBSN. In /37/ 431-456.
- /373/ G. Wirth, W. Gebhard: Zum oxidationsbedingten Abfall der Raumtemperaturfestigkeit von RBSN: Ursachen und Vermeidung. cfi/Ber. DKG 58 (1981) 505-514.
- /374/ L.L. Hench, S. W. Freiman: Investigation of the oxidation of hot-pressed Si₃N₄ with infra-red reflection spectroscopy (IRRS). J. Mater. Sci. 16 (1981) 2767-2773.
- /375/ T.M. Yonushonis, D.W. Richerson: Strength of reaction bonded silicon nitride. In /357/ 219-233.
- /376/ H. Brauer: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen. Verl. Sauerländer, Aarau • Frankfurt (1971).
- /377/ E.E. Petersen: Chemical reaction analysis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1965).
- /378/ K.E. Zimens: Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften poröser Körper. In G.M. Schwab, Hrsg.: Handbuch der Katalyse. Band 4, Springer, Wien (1943) 151-268.

- /379/ R.E. Cunningham, R.J.J. Williams: Diffusion in Gases and Porous Media. Plenum Press, New York, London (1980).
- /380/ H.P. Kirchner, R.M. Gruver, W.A. Sotter: Fracture stress-mirror size relations for polycrystalline ceramics. Phil. Mag. 33 (1976) 775-780.
- /381/ D.R. Messier, L.H. Schioler, G.D. Quinn: Fracture behavior and strength of reaction-bonded Si_3N_4 turbine shrouds. Amer. Ceram. Soc. Bull. 60 (1981) 812-817.