

Untersuchung der Glasphasenkristallisation in Y_2O_3 -haltigen β -Sialonkeramiken

Von der Fakultät Chemie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
José Carlos Bressiani
aus Capivari, Brasilien

Hauptberichter : Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow
Mitberichter : Prof. Dr. B. Predel
Tag der mündlichen Prüfung : 7. November 1984

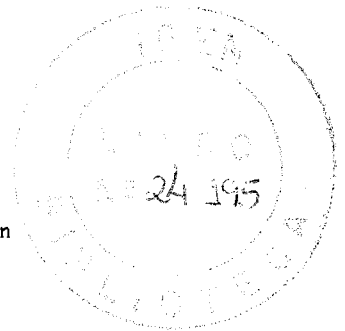
Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart

1984

UNTERSUCHUNG DER GLASPHASENKRYSTALLISATION
IN Y_2O_3 -HALTIGEN α -SIALONKERAMIKEN

Von der Fakultät Chemie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
José Carlos Bressiani
aus Capivari, Brasilien



Hauptberichter : Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow
Mitberichter : Prof. Dr. B. Predel
Tag der mündlichen Prüfung : 7. November 1984

Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart

1984

Estudo da cristalização da fase
líquida em Sialon com Y_2O_3



Für Ana Helena

und meine Eltern

- Sialon processing
- Sialon
- microstructural analysis
- Silicon nitride
- Sintering

Die vorliegende Arbeit wurde am Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, in Stuttgart mit Unterstützung der Kernforschungsanlage Jülich und Comissão Nacional de Energia Nuclear, Brasilien, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Petzow danke ich für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Peter Greil für die ständige Unterstützung, die anregenden Diskussionen und die wertvollen Ratschläge.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. J. Weiss und Herrn A. Nagel für zahlreiche Diskussionen.

Herrn Dr. G. Gratwohl, Universität Karlsruhe, danke ich für die Durchführung der Kriechexperimente, sowie Herrn E. Feuerstein für die energiedispersive Spektroskopieanalyse.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen und Institutsmitgliedern für ihre freundschaftliche Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft herzlich bedanken.

INHALTSANGABE

SYMBOLVERZEICHNIS	9
1. EINLEITUNG	11
2. LITERATURÜBERSICHT	13
2.1. Si_3N_4 -Modifikationen	13
2.2. Sintern von Si_3N_4	15
2.3. Kristallisation der intergranularen Glasphase	17
2.4. Werkstoffeigenschaften	19
3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	21
3.1. Probenherstellung	21
3.1.1. Pulveraufbereitung	21
3.1.2. Preß- und Sinterbedingungen	22
3.1.3. Dichtebestimmung	23
3.1.4. Röntgenographische Phasenanalyse	24
3.2. Kristallisation der intergranularen Glasphase	24
3.2.1. Kristallisationsauslagerung	25
3.2.2. Röntgenographische Bestimmung des auskristallisierten $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Anteils	25
3.3. Gefüge- und Bruchflächenanalyse	28
3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	29
3.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	31
3.4. Eigenschaftsuntersuchungen	32
3.4.1. Biegebruchfestigkeit	32
3.4.2. Kriechversuche	33
3.4.3. Oxidationsbeständigkeit	34
3.4.4. Thermische Ausdehnung	35
3.4.5. Thermoschockverhalten	35

4. ERGEBNISSE	37
4.1. Sinterverhalten	37
4.2. Kristallisation der Glasphase	38
4.2.1. Bildung metastabiler Phasen	39
4.2.2. Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	40
4.3. Gefügeentwicklung	43
4.3.1. Phasenzusammensetzung	43
4.3.2. Phasenverteilung	44
4.4. Werkstoffeigenschaften	47
4.4.1. Vierpunktbiegebruchfestigkeit	47
4.4.2. Bruchflächenuntersuchung	48
4.4.3. Kriechbeständigkeit	49
4.4.4. Oxidationsbeständigkeit	50
4.4.5. Thermische Ausdehnung	53
4.4.6. Thermoschockbeständigkeit	54
5. DISKUSSION	56
5.1. Sinterverhalten und Gefügebildung	56
5.2. Kristallisation der intergranularen Glasphase	63
5.3. Werkstoffeigenschaften	71
6. ZUSAMMENFASSUNG	77
ANHANG	80
I. Abschätzung der Glasphasenzusammensetzung	80
II. Abschätzung der thermisch induzierten Oberflächenspannungen zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und $B-Si_{6-x}Al_xO_{8-x}$	81
TABELLEN	83
BILDER	92
LITERATURVERZEICHNIS	143

SYMBOLVERZEICHNIS

a	Teilchenradius
A	Querschnitt (Röntgen), Fläche
b	Breite
B	Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Konzentration
d	Korndurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
e	Elektronenladung
E	Energie, Elastizitätsmodul
F	Strukturamplitude
F ₁	Formfaktor
G	Schermodul
ΔG	Freie Enthalpie
ΔG^*	Keimbildungsarbeit
h	Höhe
I	Intensität
J	Diffusionsfluß
k	Boltzmannkonstante
K	Konstante (Röntgen)
K ₁ , K ₂	Reaktionsrate, Kompressionsmodul
l	Länge
L	Reduzierte Intensität
m	Masse
M	Molgewicht
n	Zahlvariable, Reaktionsindex
N	Anzahl der Atome
N _L	Loschmidsche Zahl
p	Flächenhäufigkeitsfaktor
P	Bruchlast, Spannung
Q	Aktivierungsenergie

r	Radius
R	Konstante (Röntgen), Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
	Umfang
V	Volumen
V_v	Volumenanteil
W	Röntgentemperaturfaktor
y	Konstante
Y_n	Geometriefaktor
z	Zeitexponent
Z	Zahl der Formeleinheiten .
α	Thermische Ausdehnung
γ	Bruchenergie
ϵ	Kriechdehnung
η	Viskosität
θ	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Poissonzahl
ρ	Dichte
σ	Biegebruchspannung, Grenzflächenenergie

β -Sialon	$\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
RT	Raumtemperatur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
EDAX	Sekundär-röntgenstrahlungsspektroskopie
EDS	Energiedispersive Spektroskopie

1. EINLEITUNG

Keramische Werkstoffe auf der Basis von Si_3N_4 besitzen infolge ihrer einzigartigen Kombination von guter Hochtemperaturfestigkeit und chemischer Beständigkeit sowie geringer Dichte und großer Härte ein hohes Potential für die Anwendung als Konstruktionswerkstoffe im Maschinen- und Motorenbau. Ein wirtschaftlich sinnvoller Einsatz dieser Werkstoffe zur Herstellung von Bauteilen erscheint aber nur möglich, wenn durch einfache Herstellungsprozesse, wie das drucklose Sintern, auch komplizierte Bauteilgeometrien hergestellt werden können. Druckloses Sintern von Si_3N_4 -Pulver erfordert aber einen Mindestgehalt an sinterfördernden Pulverzusätzen, die durch Bildung einer Schmelzphase die vollständige Verdichtung der Si_3N_4 -Pulverkörper ermöglichen. Beim Abkühlen von der Sintertemperatur erstarrt aber ein großer Teil dieser Schmelzphase als Glas zwischen den Si_3N_4 -Körnern und setzt bei Anwendungstemperaturen über dem Erweichungsbereich dieses Glases bei ca. 1000°C die mechanischen Werkstoffeigenschaften drastisch herab. Verstärktes Rißwachstum und beschleunigtes Korngrenzengleiten führen dann schon unter geringen thermomechanischen Belastungen zum Bauteilversagen.

Aus dem offensichtlichen Widerspruch, einerseits gute Sinterfähigkeit durch hohen Schmelzanteil - andererseits gute Hochtemperatureigenschaften nur bei einem möglichst geringen Glasanteil, führt als ein vielversprechender Lösungsweg die Auskristallisation der Glasphase in den dichtgesinterten Keramiken heraus. Besonders geeignet für die Glasphasenkristallisation sind Si_3N_4 -Mischkristallkeramiken mit Y_2O_3 -Zusätzen, weil sie eine große Variabilität in ihrer Schmelzphasenzusammensetzung ermöglichen, die ihrerseits

Zusammensetzung und Kristallisationskinetik der auskristallisierten Phasen bestimmt. Aus der Y_2O_3 -haltigen Schmelzphase kann der Y-Al-Granat, $Y_3Al_5O_{12}$, als hochtemperaturbeständige Phase auskristallisiert werden, so daß im Idealfall ein kristallines Zweiphasengefüge aus Si_3N_4 -Mischkristall und $Y_3Al_5O_{12}$ resultiert. Voraussetzung für gute Hochtemperatureigenschaften ist dabei eine möglichst vollständige Verringerung des Glasanteils im Gefüge.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, den Kristallisationsprozeß von $Y_3Al_5O_{12}$ in dicht gesinterten Si_3N_4 -Mischkristallwerkstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung zu untersuchen, um die Bedingungen für die vollständige Auskristallisation der Glasphase festzulegen. Besondere Bedeutung kommt hierbei der Kristallisationskinetik sowie der Bildung metastabiler Phasen und ihres Einflusses auf die Gefügeausbildung zu. Darüberhinaus sollen der Einfluß der Glasphasenkristallisation auf wichtige Hochtemperatureigenschaften wie Kriechen, Festigkeit, Thermoschock- und Oxidationsbeständigkeit dieser Werkstoffklasse untersucht werden.

2. LITERATURÜBERSICHT

Über die Bildung von Si_3N_4 wurde zum ersten Mal im Jahr 1910 berichtet /1/, aber die herausragenden chemischen und thermomechanischen Eigenschaften des Werkstoffs Si_3N_4 wurden erst sehr viel später Ende der 50er Jahre erkannt /2-6/. Seither ist das Si_3N_4 , und seit den 70er Jahren auch seine Legierungen, Gegenstand einer großen Zahl von Forschungsarbeiten mit dem Ziel, Si_3N_4 zu einem hochtemperaturbeständigen keramischen Konstruktionswerkstoff zu entwickeln. Die vorgesehenen Einsatzgebiete sind z.B. Kolbenmotoren und Gasturbinen, wo durch die Verwendung von Si_3N_4 -Werkstoffen die Anwendungstemperaturen bis über 1000°C gesteigert werden können /7-12/. Als ein wesentliches Problem hat sich hierbei die Verdichtung von Si_3N_4 -Pulvern herausgestellt, von der letztlich Gefügebildung und resultierende Werkstoffeigenschaften bestimmt werden.

2.1. Si_3N_4 -Modifikationen

Si_3N_4 tritt in zwei hexagonalen kristallinen Modifikationen, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, auf, die beide aus dreidimensional verknüpften, leicht verzerrten SiN_4^{8-} -Tetraedern aufgebaut sind /13-16/. Die Elementarzelle der α -Phase, $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, ist mit den Gitterparametern $a = 0.775$ nm und $c = 0.562$ nm doppelt so groß wie die der β -Phase, Si_6N_8 , mit den Gitterkonstanten $a = 0.761$ nm und $c = 0.291$ nm /17,18/. Die unterschiedliche Symmetrie zwischen α - (Raumgruppe $P6_3$) und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Raumgruppe $P6_3$) ist auf charakteristische Unterschiede in der Stapelfolge der SiN_4^{8-} -Tetraeder

zurückzuführen, die beim α - Si_3N_4 ABCD ABCD, beim β - Si_3N_4 dagegen AB AB AB beträgt /14,15,17,19/. Auf Grund der Ähnlichkeit der Kristallstrukturen weisen beide Modifikationen ähnliche Dichte auf, die für die α -Phase mit 3.18 g/cm^3 und für die β -Phase mit 3.19 g/cm^3 angegeben wird /20/.

Obgleich Ziel zahlreicher Untersuchungen, ist die Frage nach dem Stabilitätsbereich der beiden Si_3N_4 -Modifikationen und insbesondere dem Phasenumwandlungsverhalten noch nicht vollständig geklärt /21,22/. Unterschiede im O-Gehalt führten zunächst zu der Annahme, nur die β -Phase sei reines Si_3N_4 während die α -Phase eine O-stabilisierte Phase der Zusammensetzung $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ sei /18,23,24/. Neuere Ergebnisse von Untersuchungen der Kristallstruktur sowie des O-Gehaltes zeigten allerdings, daß α - Si_3N_4 auch ohne gelösten O gebildet werden kann /25-30/. Zwei Hypothesen stehen sich seither gegenüber, wobei die Erste von α - Si_3N_4 als der Tieftemperatur - und β - Si_3N_4 als der Hochtemperaturmodifikation ausgeht /13,31/, während die Zweite β - Si_3N_4 bei allen Temperaturen als die thermodynamisch stabile Modifikation ansieht und die Bildung von α - Si_3N_4 auf besonders günstige kinetische Bedingungen bei der Nitridierung von Si zurückführt. Experimentell konnte nur die α/β -Umwandlung beobachtet werden, die aber eine hohe Aktivierungsenergie (690 kJ/mol) benötigt /32/ und deshalb nur im Kontakt mit einer flüssigen Phase bei hohen Temperaturen stattfindet /33-36/. Die hohe Aktivierungsenergie ist erforderlich, um die stark lokalisierten Si-N-Bindungen im SiN_4^{8-} -Tetraedergerüst aufzubrechen. Eine Abschätzung des Bindungscharakters ergibt einen Anteil von 70 % kovalenter zu 30% ionischer Bindung im Si_3N_4 /37/. Dieser hohe kovalente Bindungsanteil erschwert nicht nur die Umordnungsvorgänge im Kristallgitter bei der

α/β -Umwandlung sondern führt bei tieferen Temperaturen auch zu sehr geringen Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten von Si und N im Si_3N_4 -Gitter /38/. Die zur Verdichtung von Si_3N_4 -Pulvern notwendigen Materialtransportvorgänge laufen deshalb extrem langsam ab und erschweren das Sintern von sehr reinen Si_3N_4 -Pulvern /39-41/.

2.2. Sintern von Si_3N_4

Die Sinterfähigkeit von "reinem" Si_3N_4 (< 0.5 Masse% metallische Verunreinigungen und < 1 Masse% SiO_2) kann durch Verringerung der Korngröße und Anwendung hoher Temperaturen (> 1600°C) bei gleichzeitigem äußeren Druck (2-5 GPa) erhöht werden /40-43/. Die mit steigender Sintertemperatur zunehmende Zersetzung des Si_3N_4 in Si (l) und N_2 (g) erfordert einen N_2 -Überdruck in der Sinteratmosphäre.

Die Verwendung von Sinterhilfsmitteln bietet die Möglichkeit, die Sintertemperatur zu senken und durch druckloses Sintern auch komplizierte Sinterkörper herzustellen. Zumeist werden als Sinterzusätze Metalloxide z.B. MgO und Y_2O_3 , aber auch Nitride, Carbide und Metalle eingesetzt /44-53/.

Die oxidischen Sinterzusätze bilden beim Aufheizen zusammen mit dem im Si_3N_4 -Pulver vorhandenen SiO_2 sowie gelöstem Si_3N_4 eine Oxinitridschmelze, in der sämtliche Materialtransportvorgänge stark beschleunigt ablaufen. Art, Menge und Verteilung der Sinterzusätze bestimmen die Sinterbedingungen.

Der Sinterprozeß kann in drei Stufen zusammengefaßt werden /54,55/ :

- a) Entstehung der Oxinitridschmelze, die eine Teilchenumordnung ermöglicht,
- b) Lösung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der Schmelze und Wiederausscheidung als $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und schließlich
- c) Ostwaldreifung der β -Phase, wobei die Triebkraft für das Kornwachstum die Verkleinerung der gesamten Oberflächenenergie ist.

Die während des Sinterprozesses auftretende Schmelzephase kristallisiert beim Abkühlen nur teilweise aus, der Rest erstarrt als Glas zwischen den Si_3N_4 -Kristallen /56-60/. Der nichtauskristallisierten Glasphase kommt aber eine entscheidende Bedeutung für die Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 -Werkstoffe zu /61-64/. Zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften wurde deshalb die Lösung der Schmelze im Si_3N_4 -Kristallgitter als Mischkristall angestrebt und in den " β -Sialonen" näherungsweise verwirklicht /65-68/.

Die Bildung von Si_3N_4 -Mischkristallen eröffnet die Möglichkeit, durch Reaktionssintern mit einer verschwindenden Schmelzephase ein sehr glasarmes Werkstoffgefüge herzustellen /69-72/, das sehr gute mechanische Hochtemperatureigenschaften besitzt /65-68/. Am ausführlichsten ist die Si_3N_4 -Mischkristallbildung mit AlN und Al_2O_3 bzw. SiO_2 untersucht worden, die schon erwähnten β -Sialone /67,73-77/. Der β -Sialonmischkristall wird durch die Summenformel $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ beschrieben, wobei x die Werte 0-4.2 annehmen kann.

β -Sialone mit niedrigem Al- und O-Gehalt können allerdings nur mit einem geringen O-Überschuß vollständig verdichtet

werden /68,78,79/. Die Abweichung von der theoretischen Mischkristallzusammensetzung führt zu einem Zweiphasengleichgewicht zwischen β -Sialon und einer Oxinitridschmelze, die aber beim Abkühlen wiederum zur Bildung einer intergranularen Glasphase führt /68,77/.

Die Sinterfähigkeit niedriglegierter Sialone mit kleinem x wird durch Zusatz von Y_2O_3 drastisch erhöht und es können durch druckloses Sintern vollständig dichte Gefüge erzielt werden /80-83/. Die mechanischen Eigenschaften der mit Y_2O_3 gesinterten β -Sialone sind im Temperaturbereich bis $1000^\circ C$ mit denen von heißgepreßtem β - Si_3N_4 vergleichbar. Durch die Erweichung der Y_2O_3 -haltigen Glasphase über $1000^\circ C$ tritt aber ein rapider Abfall der Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit ein, wodurch Lebensdauer und Zuverlässigkeit der drucklos gesinterten β -Sialonkeramiken bei Temperaturen über $1000^\circ C$ erheblich eingeschränkt werden /53,80,81/.

2.3. Kristallisation der intergranularen Glasphase

Druckloses Sintern von Werkstoffen auf der Basis von Si_3N_4 ist nur mit einem ausreichenden Schmelzphasenanteil möglich, der aber durch Bildung der intergranularen Glasphase die Hochtemperatureigenschaften dieser Werkstoffe verschlechtert. Als eine aussichtsreiche Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu überwinden und gute Sinterfähigkeit mit guten Hochtemperatureigenschaften zu verbinden, erscheint die Kristallisation der nach dem Sintern noch vorhandenen Glasphase. Diese muß aber für eine vollständige Kristallisation eine geeignete Zusammensetzung aufweisen, die möglichst der

stöchiometrischen Zusammensetzung der auszukristallisierenden Phase entsprechen soll. Theoretische Überlegungen über die Kristallisation sehr dünner Glasschichten deuten darüberhinaus an, daß aus thermodynamischen Gründen eine vollständige Auskristallisation der intergranularen Glasphase in Si_3N_4 -Werkstoffen nur sehr schwer zu erreichen ist /84,85/. Weitere Anforderungen an die auszukristallisierende Phase sind neben der Hochtemperaturbeständigkeit und Stabilität gegenüber der Si_3N_4 -Matrix vor allem eine hinreichend schnelle Kristallisationsgeschwindigkeit. Als nach diesen Kriterien besonders geeignet für die Glasphasenkristallisation erweisen sich die β -Sialonsysteme mit verschiedenen Metalloxidzusätzen, da sie eine große Variabilität in der Schmelzphasenzusammensetzung ermöglichen.

Untersuchungen zur Auskristallisation der Glasphase wurden vor allem im Si-Al-Y-O-N-System durchgeführt /81,82,86,87/, wobei der Y-Al-Granat (YAG), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, auskristallisiert wurde. Die für dieses System wichtigen Phasengleichgewichte zwischen Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wurden im Temperaturbereich zwischen 1050°C und 1700°C beschrieben /86,87/. Widersprüchliche Angaben wurden allerdings über das Auftreten einer Schmelzphase zwischen $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ gemacht, die bei 1500°C /86/ bzw. bei 1650°C /87/ gefunden wurde. Im ersten Fall wurde die Schmelzphasenzusammensetzung auf der Konzentrationslinie $\beta\text{-Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ gefunden, wohingegen im zweiten Fall die Schmelze auf der Linie $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ bestimmt wurde. Die Herstellung zweiphasiger kristalliner Gefüge ist demnach nur möglich, wenn die Glaszusammensetzung nach dem Sintern im Konzentrationsdreieck $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ liegt /87/.

2.4. Werkstoffeigenschaften

Sämtlichen Eigenschaften aller Keramiken auf der Basis von Si_3N_4 werden entscheidend von Art und Menge der verwendeten Sinterzusätze beeinflusst. Insbesondere im Hochtemperaturbereich über 1000°C sind sie, zusammen mit Verunreinigungen aus den Ausgangspulvern, durch die Bildung der Glasphase verantwortlich für die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und der Oxidationsbeständigkeit /21,61-64,88/. Die Werkstoffeigenschaften lassen sich deshalb deutlich in einen Niedertemperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Erweichungstemperatur der Glasphase bei ca. 1000°C und den Hochtemperaturbereich darüber unterscheiden.

Bei niedrigen Temperaturen werden die mechanischen Eigenschaften von der Gefügeausbildung, insbesondere der Fehlerverteilung, bestimmt. Eine geringe Korngröße mit hohem Streckungsgrad der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /Sialonkristalle wird angestrebt, um hohe Festigkeiten und Bruchwiderstandswerte zu erreichen /89-91/. Die Verringerung der Fehlerhäufigkeit und -größe durch optimale Pulveraufbereitung, Formgebung und Verdichtung ist dabei die notwendige Voraussetzung /37,92/.

Über dem Erweichungsbereich der Glasphase ist die Materialverformung auf die niedrigviskose Glasphase in den Korngrenzen lokalisiert und stark von der Zeit abhängig /61-64/. Kriech- und Bruchverhalten werden nun durch die Eigenschaften der Glasphase stark beeinflusst und hängen dadurch von Zusammensetzung, Anteil und Verteilung der Glasphase im Gefüge der gesinterten Keramiken ab. Eine Verbesserung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften erfordert deshalb die möglichst vollständige Verringerung des Glasphasenanteils in den drucklos gesinterten Si_3N_4 -Werkstoffen.

In ähnlicher Weise wie die mechanischen Eigenschaften wird auch die Oxidationsbeständigkeit durch das Auftreten des Korngrenzenglases verschlechtert. Die Glasschicht in den Korngrenzen stellt den günstigsten Diffusionsweg für O sowie metallische Verunreinigungen wie z.B. Ca, Mg, Y, etc. dar /93-101/. Innere Oxidation wird ermöglicht /100/ und durch Anreicherung der metallischen Verunreinigungen in der Oxidschicht die Oxidationsrate erhöht /95-97,101/. Unterschiedliche thermische Ausdehnung der in der Oxidschicht aus SiO_2 und den Sinterzusätzen gebildeten Silikatphasen kann Rißbildung hervorrufen, so daß die Oxidschicht ihre Schutzwirkung verliert /64,96/. Durch die Auskristallisation der Glasphase wird je nach Zusammensetzung der auskristallisierten Phase die Oxidationsbeständigkeit verbessert oder verschlechtert. Nitrid- oder Oxidnitridphasen, die bei ihrer Oxidation eine starke Volumenänderung erfahren wie z.B. ZrN oder $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$, setzen die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs durch Rißbildung stark herab /64,96/. Hingegen lassen stabile Oxide wie z.B. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ keine Verschlechterung der ausgezeichneten Oxidationseigenschaften der β -Sialonwerkstoffe erwarten /82,102/.

3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

3.1. Probenherstellung

Voraussetzung für eine systematische Untersuchung der Auskristallisation der intergranularen Glasphase ist die Herstellung von β -Sialonkeramiken mit definiertem Glasanteil. Durch geeignete Wahl der aus α - Si_3N_4 , AlN und Y_2O_3 bestehenden Pulvermischungen kann der Glasanteil im β -Sialongefüge sowohl hinsichtlich Menge als auch Zusammensetzung gezielt verändert werden. *Al₂O₃*

Die durch druckloses Sintern hergestellten β -Sialonproben weisen unterschiedliche Glasphasenanteile von 5, 10 und 20 Masse% auf und entsprechen in ihrem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der Zusammensetzung des YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Der β -Sialonmischkristall, β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, ist durch unterschiedlichen Legierungsgrad charakterisiert und weist $x = 0.0, 0.4, 0.8$ und 1.5 auf. Zum Vergleich wurde zusätzlich eine β -Sialonprobenreihe ohne Glaszusatz hergestellt. Tabelle 1 faßt die verwendeten Ausgangspulver zusammen und Tabelle 2 führt die Probenzusammensetzungen auf, die in Bild 1 graphisch wiedergegeben sind.

3.1.1. Pulveraufbereitung

Jeweils 100 g einer Pulvermischung wurden in einem Porzellanatritor mit 700 g Al_2O_3 -Mahlkugeln von 1 - 3 mm

Durchmesser in n-Hexan gemahlen. Die Mahlzeit betrug 6 h mit einer Rührgeschwindigkeit von 1000 upm. Der während des Mahlprozesses auftretende Al_2O_3 -Abrieb wurde bei der Einwaage berücksichtigt. Nach dem Mahlprozeß wurden die Pulver bei 60 - 80°C getrocknet und mit einem 160 µm Sieb gesiebt.

3.1.2. Preß- und Sinterbedingungen

Ca. 30 g der aufbereiteten Pulvermischungen wurden in mit BN ausgekleideten Graphitmatrizen von 35 mm Durchmesser zunächst mit einem Druck von 35 MPa kalt axial gepreßt und anschließend in der gleichen Matrize ohne Druck gesintert. Die Gründichte der Pulverpresslinge erreichte nach dem Vorpressen ca. 60 % der theoretischen Dichte.

Sämtliche Proben wurden bei 1720°C unter einem Stickstoffdruck von 1.6 bar 1 h gesintert. Die Graphitmatrize diente gleichzeitig als Widerstandsheizelement. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgte pyrometrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 30^\circ\text{C}$ bei 1720°C. Die mittleren Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten zwischen 1100 - 1720°C betragen 80 bzw. 150 - 200°C/min. Die Vergleichsproben ohne Glasphasenzusatz, d.h. ohne Y_2O_3 , konnten nur durch Heißpressen vollständig verdichtet werden. Der Heißpreßdruck betrug 35 MPa bei 1750°C unter sonst gleichen Sinterbedingungen. Nach dem Sintern und der anschließenden Entfernung der BN-haltigen Oberflächenschicht wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

3.1.3. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde nach der Auftriebsmethode in destilliertem Wasser bestimmt, da sämtliche Proben eine geschlossene Porosität aufwiesen. Die theoretische Dichte der gesinterten Proben, ρ_{th} , wurde aus den Beiträgen des β -Sialonmischkristalls und der Y_2O_3 -haltigen Glasphase berechnet. Für Y- Si- Al- O- N- Gläser, deren Zusammensetzung der Glasphase in den untersuchten Proben entspricht, wurden Dichten von 3.8 - 4.0 g/cm³ bestimmt /103-104/. Für die Berechnung wurde deshalb eine Dichte von 3.9 g/cm³ für die intergranulare Glasphase, ρ_g , in den β -Sialonproben übernommen. Die theoretische Dichte des β -Sialonmischkristalls wurde röntgenographisch ermittelt /105/ nach

$$\rho_{\beta} = \frac{Z M}{V_{EZ} N_L} \quad (\text{g/cm}^3). \quad [3.1]$$

Z ist die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M das aus der Summenformel $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ für verschiedene x berechnete Molekulargewicht, N_L die Loschmidsche Zahl und V_{EZ} das aus den Gitterkonstanten bestimmte Volumen der Elementarzelle /106/. Für die untersuchten Mischkristallzusammensetzungen ergeben sich daraus als theoretische Dichte 3.192 g/cm³ (x = 0), 3.188 g/cm³ (x = 0.4), 3.1775 g/cm³ (x = 0.8) und 3.15 g/cm³ (x = 1.5).

Weiterhin ist für die Berechnung der Gesamtdichte die Kenntnis der Volumenanteile der einzelnen Gefügebestandteile erforderlich. Durch Punktanalyse aus mehreren raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde der Volumenanteil der Y_2O_3 -haltigen Glasphase bestimmt /107/, aus dem sich der Anteil der β -Sialonphase direkt ableiten läßt.

Schließlich ergibt sich aus den Volumenanteilen und Dichten der intergranularen Glasphase sowie der β -Sialonmatrix die theoretische Gesamtdichte nach

$$\rho_{th} = V_{\beta} \rho_{\beta} + V_g \rho_g \text{ (g/cm}^3\text{)}, \quad [3.2]$$

wobei V_{β} und V_g die Volumenanteile der β -Sialonmatrix und der Glasphase im Gefüge darstellen.

3.1.4. Röntgenographische Phasenanalyse

Nach der Bestimmung des Gewichtsverlustes und der Dichte wurde die Phasenzusammensetzung der Proben röntgenographisch untersucht. Ein Philipps Zweikreisdiffraktometer mit monochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung wurde zur Aufzeichnung der Diffraktogramme im Winkelbereich 2θ von 10° bis 80° verwendet. Die Winkelgeschwindigkeit betrug $2^\circ/\text{min}$ bei einer Empfindlichkeit von 200 cps.

Tabelle 3 faßt Herstellungsparameter, Dichte, Gewichtsverlust und Phasenanalyse sämtlicher Proben zusammen.

3.2. Kristallisation der intergranularen Glasphase

Die Kristallisationskinetik der intergranularen Glasphase wurde an Proben mit unterschiedlicher β -Sialonmischkristallzusammensetzung mit $x = 0.0, 0.4, 0.8$ und 1.5 aber konstantem Glasanteil von 10 Masse% Y_2O_3 und Al_2O_3 im

Molverhältnis 3:5, Proben A₁ - D₁, untersucht. Die gesinterten Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ausgelagert und anschließend wurde der jeweils auskristallisierte $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteil röntgenographisch bestimmt.

3.2.1. Kristallisationauslagerung

Die gesinterten Proben wurden in fließendem N₂ bei Temperaturen von 1100-1450°C bis zu 600 h geglüht, um die Kristallisation von YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, aus der Glasphase zu erreichen. Die Bestimmung des Kristallisationsgrades erfolgte nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur, anschließend wurde die Kristallisationsglühung fortgesetzt.

3.2.2. Röntgenographische Bestimmung des auskristallisierten $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteils

Der Gewichtsanteil des auskristallisierten YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, wurde durch Vergleich der Röntgenintensitäten mit einer Eichkurve ermittelt. Die Eichkurve wurde mit Pulvermischungen aus β -Sialon und $Y_3Al_5O_{12}$ -Pulver aufgestellt. Das β -Sialonpulver war unter N₂ bei 1750°C 1 h mit einem Druck von 35 MPa heißgepreßt worden. Das $Y_3Al_5O_{12}$ -Pulver war durch 2 h-Sintern von 57.1 Masse% Y₂O₃ und 42.9 Masse% Al₂O₃ bei 1600°C an Luft hergestellt worden.

In der Eichkurve ist der Masseanteil von $Y_2Al_5O_{12}$ (YAG) in β -Sialon gegen das Intensitätsverhältnis

$$\frac{(I_{YAG(211)} + I_{YAG(400)} + I_{YAG(640)})/3}{(I_{YAG(211)} + I_{YAG(400)} + I_{YAG(640)})/3 + I_{\beta(110)}} = \frac{I_{YAG}}{I_{YAG} + I_{\beta}} \quad [3.3]$$

aufgetragen.

Die zur Messung verwendeten Reflexe, (211), (400) und (640) für YAG und (110) für β -Sialon, weisen eine hohe Auflösung und Intensität sowie keine Überlappung mit anderen Reflexen auf.

Bild 2 zeigt die Eichkurve für β -Sialon - $Y_3Al_5O_{12}$ der Probe C_1 . Aus jeweils drei Messungen mit einer Winkelgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ wurde ein Durchschnittswert mit einem Meßfehler von $\pm 5\%$ ermittelt. Zur Überprüfung der experimentell bestimmten Eichkurven wurde aus den Röntgenintensitäten zusätzlich auch die theoretische Eichkurve berechnet und ebenfalls in Bild 2 eingezeichnet. Die integrale Intensität I für ein Röntgenreflex (hkl) einer einphasigen Pulverprobe ergibt sich nach /108/ zu

$$I(hkl) = \frac{K R}{2 \mu} \quad , \quad [3.4]$$

mit
$$K = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \quad [3.5]$$

und
$$R_{(hkl)} = N^2 |F|^2 \cdot p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2W}. \quad [3.6]$$

Die Konstante K ist unabhängig von der Art und Menge der zu bestimmenden Phase und hängt nur von der Intensität des einfallenden Strahls I_0 , der Wellenlänge λ , dem Diffraktometerradius r sowie dem Querschnitt des einfallenden Strahls A ab. e , m und c haben die übliche Bedeutung der Elementarladung, -masse und der Lichtgeschwindigkeit. Der Faktor R dagegen ist materialabhängig, wobei der Strukturfaktor $|F|^2$, die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N , der Flächenhäufigkeitsfaktor p , der Bragg-Winkel θ sowie der Temperaturfaktor e^{-2W} von (hkl) des verwendeten Reflexes abhängen. Außerdem ist I noch vom linearen Absorptionskoeffizienten μ der Pulvermischung abgänglich. Für ein zweiphasiges, aus $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialon bestehendes Pulver ergeben sich die von der Beugungsordnung (hkl) abgängigen Intensitäten zu

$$I_{YAG(hkl)} = \frac{K R_{YAG} C_{YAG}}{2 \mu_m} \quad [3.7]$$

und

$$I_{\beta(hkl)} = \frac{K R_{\beta} C_{\beta}}{2 \mu_m} \quad [3.8]$$

C_{YAG} und C_{β} sind die gesuchten Volumenanteile und μ_m der lineare Absorptionskoeffizient der Pulvermischung, der aber bei der Bildung der Intensitätsverhältnisse wegfällt

$$\frac{I_{YAG}}{I_{YAG} + I_{\beta}} = \frac{R_{YAG} C_{YAG}}{R_{YAG} C_{YAG} + R_{\beta} C_{\beta}} \quad [3.9]$$

Der Temperaturfaktor e^{-2W} wurde als konstant angenommen /109/, so daß sich Gl. [3.9] vereinfacht zu

$$\frac{I_{YAG}}{I_{YAG} + I_{\beta}} = \frac{L_{YAG} C_{YAG}}{L_{YAG} C_{YAG} + L_{\beta} C_{\beta}}, \quad [3.10]$$

wobei L die um den Temperaturfaktor reduzierte Intensität ist

$$L = N^2 |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right). \quad [3.11]$$

Zur Bestimmung der Volumenanteile C_{YAG} und C_{β} müssen somit nur nach Gl. [3.11] die reduzierten Intensitäten berechnet werden. In der Tabelle 4 sind die zur Berechnung verwendeten Daten der Kristallstrukturen zusammengefaßt. Für die Strukturformfaktoren von YAG und β -Sialon wurden die Daten von $Y_3Al_{3.97}Ga_{1.03}O_{12}$ und β - Si_3N_4 aus der Literatur eingesetzt /109,110/. Die Volumenanteile C_{YAG} und C_{β} wurden anschließend in Massenanteile umgerechnet und in Bild 2 eingezeichnet.

Der Vergleich zwischen gemessener und berechneter Eichkurve zeigt eine gute Übereinstimmung. Der Unterschied zwischen den Kurven kann einerseits in den verwendeten Strukturformfaktoren begründet sein, andererseits durch Mikroabsorption, Vorzugsorientierung und Extinktionseffekte hervorgerufen werden /109/.

3.3. Gefüge- und Bruchflächenanalyse

Die Gefügeanalyse ist Voraussetzung für die Untersuchung des Einflusses der Glaskristallisation auf die resultierenden

Materialeigenschaften. Raster- (REM) sowie Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) wurden zur Gefügecharakterisierung eingesetzt.

3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aussagen über Gefügehomoogenität, Verteilung der Glasphase und des auskristallisierten $Y_3Al_5O_{12}$ sowie die Kornform wurden durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Probenanschliffen und Bruchflächen gewonnen. Die Schriffe wurden mit einer automatischen Schleif- und Poliermaschine (Planopol, Fa. Struers) mit motorgetriebenem Probenhalter (Pedemax) angefertigt. Anschließend erfolgte eine einminütige Oberflächenätzung der Anschliffe in $340^{\circ}C$ heisser NaOH. Durch die Ätzbehandlung wird auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit die intergranulare Glasphase bevorzugt aus dem Gefüge herausgelöst, wodurch die Korngrenzen sichtbar werden.

In den ungeätzten Anschliffen ist eine Unterscheidung der glashaltigen Bereiche von der β -Sialonmatrix auf Grund des stark erhöhten Massenkontrastes der Y-haltigen Glasphase möglich. Die Glasphasenmenge konnte dann durch Punktanalyse, Kap. 3.1.3, bestimmt werden.

Die Kornmorphologie der β -Sialonkristalle wurde aus REM-Bildern der angeätzten Anschliffe gewonnen. Die Gefügebilder konnten mit einem halbautomatischen Bildanalysator (MOP-AM 02, Fa. Kontron) mit angeschlossener Rechner- und Plottereinheit (HP 9825 A) quantitativ ausgewertet werden. Durch Umfahren von jeweils 500 zufällig ausgewählten Körnern

wurden die charakteristischen Gefügeparameter wie Fläche, Umfang und Formfaktor der Körner an den Rechner übermittelt, gespeichert und danach statistische Verteilungskurven daraus berechnet. Grundlage für die Berechnung des mittleren Teilchendurchmessers \bar{d} ist die für kugelförmige Körner abgeleitete Beziehung

$$\bar{d} = \frac{\sqrt{\frac{4}{\pi} A_1} + \sqrt{\frac{4}{\pi} A_2} + \dots + \sqrt{\frac{4}{\pi} A_n}}{n}, \quad [3.12]$$

wobei n die Gesamtzahl der ausgemessenen Kornflächen A_n ist. Allerdings gilt Gl. [3.12] nur näherungsweise, da die β -Sialonkörner eine säulenförmige Kornform aufweisen. Die Standardabweichung, sowie größter und kleinster Wert wurden gleichfalls aus den gespeicherten Daten berechnet.

Der Formfaktor F_1 , der den Streckungsgrad der β -Sialonkristalle beschreibt, leitet sich aus der Beziehung

$$F_1 = \frac{4 \pi A}{U^2} \quad [3.13]$$

ab $/111,112/$. U ist der Kornumfang eines Kornes mit der Fläche A . F_1 gleich 1 beschreibt eine isometrische Kornform. Je gestreckter die Kristalle gewachsen sind, um so kleiner wird der Formfaktor.

Für die Bruchflächenanalyse wurden gesinterte und auskristallisierte Proben im Vierpunktbiegebruchversuch bei unterschiedlichen Temperaturen gebrochen und die Bruchflächen anschließend im REM untersucht. Sämtliche Bruchflächen einschließlich der geätzten und ungeätzten Anschliffe mußten zuvor mit einer dünnen Goldschicht

bedampft werden, um elektrostatische Aufladungseffekte bei der Abrasterung mit dem Elektronenstrahl im REM zu vermeiden.

3.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Fragen, ob bei der Keimbildung des YAGs, $Y_3Al_5O_{12}$, Orientierungsbeziehungen zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialon vorliegen und wie die $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristalle wachsen, kann nur durch den Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie geklärt werden. Für die quantitative Analyse der YAG-Zusammensetzung wurde zusätzlich die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) im TEM verwendet.

Durch Ultraschall wurden zylinderförmige Stäbchen mit 2.8 mm Durchmesser aus den gesinterten und geglühten Proben herausgebohrt und in dünne Scheiben von ca. 500 μ m Dicke mit einer Diamantscheibe gesägt. Die Scheiben wurden mit einer 15 und 6 μ m Diamantkörnung bis ca. 50 μ m dünn geschliffen. Anschließend erfolgte im Hochvakuum Ionendünnen mit Argonstrahlen bis in der Probenmitte ein kleines Loch auftrat. Der Einfallswinkel des Argonstrahls betrug 12° bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV. Zur Vermeidung der elektrischen Aufladung der nichtleitenden β -Sialonproben durch den Elektronenstrahl im TEM wurden die gedünnten Proben mit einer elektrisch leitenden, dünnen Kohlenstoffschicht bedampft. Ein Transmissionselektronenmikroskop (ELMISKOP - 102, Fa. Siemens) mit einer Beschleunigungsspannung von 125 kV diente zur Untersuchung der Keramikproben. Für die analytische Mikroskopie wurde ein TEM mit Rasterzusatz (JEOL 200-CX, TEMSCAN) mit angeschlossenem EDS bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

3.4. Eigenschaftsmessungen

3.4.1. Biegebruchfestigkeit

Von besonderer Bedeutung für die Verbesserung der mechanischen Werkstoffeigenschaften, insbesondere der Biegebruchfestigkeit bei hohen Temperaturen über 1000°C ist die Kristallisation der intergranularen Glasphasen. An fünf verschiedenen Probenzusammensetzungen, $x = 0.4, 0.8$ und 1.5 mit 10 Masse% Glaszusatz, Proben B_1, C_1 und D_1 , sowie $x = 0.8$ mit 5 und 20 Masse% Glaszusatz, Proben C_2 und C_3 , wurden Vierpunktbiegebruchmessungen an Luft von Raumtemperatur bis 1350°C durchgeführt. Eine Vergleichsprobenreihe mit $x = 0.8$ und 1.5 aber ohne Glaszusatz, Proben C_4 und D_2 , wurde ebenfalls in die Messungen mit eingeschlossen.

Mit Diamantwerkzeugen wurden aus den gesinterten Proben planparallele Balkenproben mit den Dimensionen $2.5 \times 3.5 \times 30.0 \text{ mm}^3$ herausgetrennt. Die Hälfte der mit Glaszusatz gesinterten Balkenproben wurden vor den Biegebruchuntersuchungen bei 1400°C 10 h lang in fließendem N_2 geglüht. In diesen ausgelagerten Proben wurde anschließend röntgenographisch der Anteil des auskristallisierten $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ bestimmt. Die Oberflächen sämtlicher Balkenproben wurden automatisch zunächst mit einem $15 \mu\text{m}$ B_4C -Pulver und anschließend mit einem $3 \mu\text{m}$ Diamantpulver poliert sowie die Kanten entgratet.

Die Biegebruchapparatur, eine Tinius-Ohlsen-Zug-Bruchmaschine, war mit einem SiC-beheizten Ofen und einer Steuereinheit für die Temperaturregelung sowie Aufnahme der Last-Durchbiegungs-Kurve ausgerüstet. Die Temperaturmessung

erfolgte mit einem Pt/Pt-Rh Thermoelement direkt an der Probenoberfläche. Die aus heißgepreßtem SiC gefertigten Vierpunktauflager wiesen einen oberen Rollenabstand von 7 mm und einen unteren Rollenabstand von 20 mm auf. Der Gesamtaufbau der Biegebruchapparatur ist ausführlich in /113/ beschrieben. Die Balkenproben wurden bei Versuchstemperatur auf einer Schiene aus Al_2O_3 -Stäbchen langsam in den Biegebruchofen geschoben und mit Hilfe zweier Anschlagstifte in die genaue Prüfposition gebracht. Der Bruchversuch begann ca. 5 min nach dem Einschleusen der Proben. Die Querhauptgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 0.1 mm/min. Aus mindestens sechs gemessenen Biegebruchspannungen wurde ein Mittelwert bestimmt, wobei die Biegebruchspannungen nach

$$\sigma_B = \frac{3 P (l_1 - l_2)}{2 b h^2} = \frac{19.5 P}{b h^2} \quad [3.14]$$

berechnet wurden. l_1 und l_2 sind die unteren und oberen Auflagerabstände, b und h die Probenbreite und -höhe und P ist die gemessene Bruchlast. Die Versuchstemperaturen waren Raumtemperatur, $800^\circ C$, $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ und $1350^\circ C$.

3.4.2. Kriechversuche

Kriechuntersuchungen an einer gesinterten und auskristallisierten Probe mit $x = 0.8$ und 10 Masse% Glaszusatz, Probe C_1 , wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften II der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die Auskristallisation der Glasphase war bei $1350^\circ C$ und 20 h in fließendem N_2 durchgeführt worden. Die Balkenproben für die Kriech-

untersuchungen hatten die Dimensionen $3.5 \times 4.5 \times 45 \text{ mm}^3$ und waren in gleicher Weise wie die Biegebruchproben hergestellt worden. Die Vierpunktkriechuntersuchungen mit einem oberen und unteren Abstand der SiC-Auflager von 20 und 40 mm erfolgten bei 1200°C an Luft und einer konstanten Spannung von 100 MPa. Während des Versuchs wurde auf einem X-Y-Schreiber die Durchbiegung über der Zeit aufgezeichnet.

3.4.3. Oxidationsbeständigkeit

Die Oxidationsbeständigkeit wurde nach Glühen von quaderförmigen Proben mit $2 \times 7 \times 35 \text{ mm}^3$ Größe an Luft durch Bestimmung der Gewichtszunahme untersucht. Die Probenoberflächen waren mit $3 \mu\text{m}$ Diamantpulver poliert und wurden durch Messung der Kantenlängen mit einem Mikrometer genau bestimmt. Die Glühungen erfolgten in einem offenen SiC-Rohröfen im Temperaturbereich $1100 - 1400^\circ\text{C}$ bis zu 400 h Dauer. Zur Temperaturregelung mit einer Genauigkeit von $\pm 20^\circ\text{C}$ diente ein Pt/Pt-Rh Thermoelement. Während der Glühung lagen die Proben, um nur eine möglichst kleine Auflagefläche zu haben, auf Al_2O_3 -Stäbchen von 1 mm Durchmesser auf. Die Gewichtszunahme wurde an abgekühlten Proben mit einer Halbmikrowaage ($\pm 0.02 \text{ mg}$) gemessen. Nach Beendigung der Oxidationsglühung wurde die Phasenzusammensetzung der gebildeten Oxidationsschicht röntgenographisch analysiert.

3.4.4. Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung des Gefüges spielt eine besondere Rolle für das Verhalten des Werkstoffes unter thermischer Beanspruchung, da sie die Bildung thermisch induzierter Spannungen hervorruft. Eine gute Thermoschockbeständigkeit erfordert deshalb geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten. Es ist deshalb notwendig, ebenfalls den Einfluß der Glasphasenkristallisation auf die Änderung der thermischen Ausdehnung zu berücksichtigen.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient wurde mit einem Differentialdilatometer (Theta Dilatronic) unter stehendem Argon durch Messung der Längenänderung der Probe gegen einen Al_2O_3 -Standard mit $\alpha = 8.1 \times 10^{-6} \text{Grad}^{-1}$ bestimmt. Der Meßbereich betrug $40 - 1400^\circ\text{C}$ mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$. $\bar{\alpha}$ wurde nach der Beziehung

$$\bar{\alpha}_{\text{Probe}} = \frac{\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} l_{\text{Al}_2\text{O}_3} \Delta T - \Delta l}{l_{\text{Probe}} \Delta T} \quad [3.15]$$

berechnet, wobei l die Ausgangslänge, Δl die Längendifferenz zwischen Al_2O_3 -Standard und der Probe sowie ΔT die Temperaturdifferenz sind.

3.4.5. Thermoschockverhalten

Die Thermoschockbeständigkeit wurde durch Messung der Vierpunktbiegebruchfestigkeit nach Abschrecken der Proben von

einer Glüh­temperatur auf Raumtemperatur bestimmt. Die Vierpunkt­biegebruchproben, Probe C₁, mit x = 0.8 und 10 Masse% Glaszusatz wurden im gesinterten und im auskristallisierten Zustand in einem senkrechten Rohrofen 5 min erhitzt, anschließend in Wasser von 20°C abgeschreckt und danach die Festigkeit bei Raumtemperatur, Kap. 3.4.1, gemessen. Die in einer σ_B - ΔT -Kurve, d. h. Temperatur­differenz-Biegebruchspannungskurve, angegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus mindestens sechs Proben.

4. ERGEBNISSE

4.1. Sinterverhalten

Bild 3 zeigt als Beispiel für das Sinterverhalten sämtlicher Probenzusammensetzungen den Verlauf der Dichte und der Sintergeschwindigkeit der Probe C₁ beim Aufheizen mit einer konstanten Heizrate von 14^o/min. Deutlich sind zwei Maxima der Sintergeschwindigkeit zu erkennen, wobei das erste Maximum bei 1320^oC und das zweite Maximum bei ca. 1650^oC auftritt. In der Probe C₁ werden über 94% der Sinterdichte schon beim Aufheizen erreicht, so daß beim darauffolgenden isothermen Sintern bei 1720^oC nur noch der Abbau der 6% Restporosität stattfindet. Allerdings weisen nur die Proben C₁ und D₁, die durch ein $x \geq 0.8$ gekennzeichnet sind, eine vollständige Verdichtung beim drucklosen Sintern mit 10 Masse% Glasanteil auf, Bild 4. Die Al₂O₃-ärmere Probe A₁ erreichte dagegen trotz eines Glasanteils von 10 Masse% nur 92.6% der theoretischen Dichte.

Während der Glasanteil in den Al₂O₃-armen Mischkristallzusammensetzungen nur einen geringen Einfluß auf die Verdichtung ausübt, zeigen Al₂O₃-reiche Mischkristallzusammensetzungen eine starke Abhängigkeit schon von geringen Glasanteilen. Nur 2 - 3 Masse% Glas reichen in der Probe C₁ aus, um das Gefüge vollständig zu verdichten, Bild 5. Aus dem sehr steilen Anstieg der Dichte beim Zusatz schon geringer Glasanteile wird der starke Einfluß von Y₂O₃ auf die Sinterkinetik Al₂O₃-reicher β -Sialonkeramiken deutlich.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte und des Gewichtsverlustes durch thermische Zersetzung beim isothermen Sintern von 1 h ist in Bild 6 zusammengefaßt. Dichte und Gewichtsverlust der Probe C₁ bleiben zwischen 1700°C und 1750°C nahezu konstant. Mit weiter steigender Sinter-temperatur sinkt die Dichte ab, verbunden mit einem starken Anstieg des Gewichtsverlustes bei Temperaturen über 1780°C. Bei Sintertemperaturen unter 1720°C tritt noch unreaktiertes α -Si₃N₄ auf, zwischen 1720°C und 1800°C ist nur der β -Si₃N₄-Mischkristall nachzuweisen und über 1800°C wird wegen der zunehmenden thermischen Zersetzung des Mischkristalls metallisches Si gebildet. Als günstige Temperatur für sämtliche Sinterversuche wurde deshalb 1720°C festgelegt.

4.2. Kristallisation der Glasphase

Nach dem Reaktionssinterprozeß bei 1720°C besteht das dichte Keramikgefüge nur aus dem β -Sialonmischkristall und der Glasphase, in der außer Y₂O₃ und Al₂O₃ auch Si₃N₄, SiO₂ sowie Verunreinigungselemente aus den Ausgangspulvern wie Ca, Fe, Mg, etc. gelöst sind. Die Auskristallisation dieser Glasphase erfolgt im Temperaturbereich 1000 - 1450°C durch Auslagerung unter N₂. Zur Ermittlung der Kristallisationskinetik der Glasphase wurden aber nur β -Sialonproben mit 10 Masse% Glas (Proben A₁, B₁, C₁ und D₁) untersucht.

4.2.1. Bildung metastabiler Phasen

Während der YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, im Temperaturbereich bis 1450°C als stabile Phase aus der intergranularen Glasphase auskristallisiert, tritt zu Beginn der Kristallisationsglühung das metastabile Y_2SiAlO_5N auf. Bild 7 gibt Kristallisationskurven von Y_2SiAlO_5N in der Probe C_1 in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei verschiedenen Temperaturen wieder. Das zunächst aus der Glasphase auskristallisierende Y_2SiAlO_5N ist ein Mischkristall, dessen Zusammensetzung $Y_2Si_xAl_{2-x}O_{6-x}N_x$ in den Grenzen $0.6 \leq x \leq 1.0$ variiert /87/. Die Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Phase ist selbst bei 1100°C noch so hoch, daß nach ca. 5 h Auslagerungszeit ein deutliches Maximum erreicht wird, Bild 7. Aufgrund der raschen Kristallisation entsteht Y_2SiAlO_5N schon während der Abkühlung in den Proben C_1 , C_2 und D_1 , wenn die Abkühlrate kleiner $100^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der Mischkristallzusammensetzung ab. In Al_2O_3 -reicheren β -Sialonzusammensetzungen mit hohem x steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit an, während abnehmender Al_2O_3 -Gehalt zu einer Verlangsamung der Y_2SiAlO_5N -Bildung führt. In der Probe A_1 konnte überhaupt kein Y_2SiAlO_5N nachgewiesen werden.

Y_2SiAlO_5N ist aber im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1400°C in den untersuchten β -Sialonproben nur eine metastabile Phase, da sie als Übergangsphase nach einer bestimmten Zeit wieder restlos verschwindet. Bei 1100°C wird das Maximum für die Probe C_1 nach 5 - 10 h erreicht und nach 150 h ist Y_2SiAlO_5N wieder völlig abgebaut. Bei 1400°C ist die Bildungs- und Auflösungsreaktion so schnell, daß nach 5 min schon kein Y_2SiAlO_5N mehr nachweisbar ist, Bild 7. Das

Maximum der Y_2SiAlO_5N -Bildung fällt zusammen mit dem Beginn der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation.

Gleichzeitig mit dem Auftreten von $Y_3Al_5O_{12}$ konnte in den Al_2O_3 -reichen β -Sialonproben C_1 und D_1 die Bildung geringer Mengen von $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ (YAM-Mischkristall) /84,114/ nachgewiesen werden. Mit steigender Auslagerungstemperatur und -zeit nimmt allerdings der $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ -Anteil ab und nach einer Glühdauer von 25 h bei $1400^\circ C$ sind nur noch Spuren nachweisbar. Außerdem weisen die Proben A_1 und B_1 nach Auslagerung bei $1100^\circ C$ und $1200^\circ C$ sehr geringe Mengen von β - $Y_2Si_2O_7$ auf, das möglicherweise durch Oxidation während der Auslagerung an der Probenoberfläche entstanden ist.

4.2.2. Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

Die Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ aus der Glasphase wird sehr stark von der Mischkristallzusammensetzung beeinflusst, Bilder 8a-e. Während in den O- und Al-armen Proben mit kleinem x, Probe B_1 , auch nach 60 h bei $1400^\circ C$ nur ca. 60 Masse% der Glasphase als $Y_3Al_5O_{12}$ auskristallisiert waren, steigt mit zunehmendem O- und Al-Gehalt die Kristallisationsgeschwindigkeit von $Y_3Al_5O_{12}$ stark an, Bild 8d. Die Al_2O_3 -reichste Probe D_1 weist schon nach ca. 5 h bei $1400^\circ C$ die Auskristallisation von mehr als 90 Masse% der Glasphase auf. In der Probe A_1 konnte hingegen bei sämtlichen Glühtemperaturen keine Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ aus der Glasphase beobachtet werden.

Die aus Kristallisationskurven berechneten Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (ZTU-Diagramme) sind in den Bildern 9a-c zusammengefaßt. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit tritt bei allen Proben bei ca. 1380°C auf, über 1480°C wurde keine Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ mehr festgestellt. Mit sinkender Temperatur wiederum nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit parallel zur Zunahme der Viskosität der Glasphase ab /115/. Die isotherme Kristallisationskinetik von $Y_3Al_5O_{12}$ läßt sich mit der Johnson-Mehl-Avrami Gleichung beschreiben

$$V_v(t) = 1 - \exp(-K_1 t^n) \quad , \quad [4.1]$$

wobei $V_v(t)$ der auskristallisierte Volumenanteil nach der Zeit t ist. n ist ein Exponent, der vom Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus abhängt. K_1 ist die Reaktionsrate und kann als eine Arrhenius Funktion angenommen werden

$$K_1 = K_0 \exp(-E / kT) \quad . \quad [4.2]$$

E ist die Aktivierungsenergie, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Der Zeitexponent n wird durch doppeltes Logarithmieren von Gl. [4.1] gewonnen

$$\ln(-\ln(1 - V_v)) = \ln K_1 + n \ln t \quad . \quad [4.3]$$

Die Auftragung von $\ln(-\ln(1 - V_v))$ gegen $\ln t$, Bild 10, zeigt eine Gerade bis ca. $V_v = 0.4$, für größere V_v ergibt sich eine starke Abweichung von der Linearität. Die nach Gl. [4.3] ermittelten n -Werte schwanken zwischen 1.10 und 1.49. Die n -Werte bis $V_v = 0.4$ sind in Tabelle 5 für die Proben B_1 , C_1 und D_1 zwischen 1100°C und 1400°C zusammengefaßt.

Durch Umformung der Gl. [4.2] und [4.3] folgt die Gl. [4.4]

$$\ln(t_{V_V}) = B + (Q / kT) \quad , \quad [4.4]$$

wobei t_{V_V} die Zeit zur Kristallisation von V_V , B eine Konstante und Q die effektive Aktivierungsenergie für den Kristallisationsprozeß sind. Q und E hängen über den Reaktionsexponenten n nach $Q = E / n$ zusammen.

Bei der Auftragung von $\ln(t_{V_V})$ gegen $1 / T$ ergibt sich eine Gerade mit der Steigung Q / k , Bild 11. Für die Proben B_1 , C_1 und D_1 ergeben sich Aktivierungsenergien für die Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ von 619 kJ/mol, 583 kJ/mol und 614 kJ/mol.

Aus den ZTU-Diagrammen lassen sich zusätzlich die Abkühlungsgeschwindigkeiten abschätzen, die notwendig sind, um die Kristallisation der Glasphase zu unterdrücken.

Nach der Beziehung /116/

$$\frac{dT}{dt} \sim \frac{T_0 - T_N}{t_N} \quad [4.5]$$

wurde aus der Schmelztemperatur T_0 (1450°C), der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit T_N (1380°C) sowie der von der auskristallisierten $Y_3Al_5O_{12}$ -Menge abhängigen Zeit t_N bei T_N die Abkühlgeschwindigkeit für die Proben B_1 , C_1 und D_1 ermittelt, Bild 12. Die zur Unterdrückung der Entglasung notwendige Abkühlrate nimmt mit steigendem Al- und O-Gehalt der Miskristalle ebenfalls zu. Bei 10 Masse% auskristallisiertem $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteil übersteigt die notwendige Abkühlgeschwindigkeit in der Al- und O-reichen Probe D_1 ca. 115°C/min während sie in der Al- und

O-armen Probe B₁ nur ca. 15°C/min beträgt. Die Glasphase in der Probe D₁ neigt somit sehr viel stärker zur Entglasung als die Glasphase in der Probe B₁.

4.3. Gefügeentwicklung

4.3.1. Phasenzusammensetzung

Tabelle 6 führt die aus den Gitterkonstanten ermittelten Al- und O-Gehalte der β -Sialonmischkristalle auf /106/. Die Ergebnisse zeigen, daß nach dem Sintern im Mischkristall mehr Al und O gelöst sind als es der aus der Einwaage berechneten Zusammensetzung entspricht. Ein Teil des in der Y₂O₃/Al₂O₃-haltigen Glasphase gelösten Al₂O₃ wurde in das Mischkristallgitter eingebaut. Nach der Auskristallisation der Glasphase als Y₃Al₅O₁₂ sind dann aber deutlich geringere Gitterkonstanten und damit niedrigere Al- und O-Konzentrationen im β -Sialonmischkristall festzustellen. Der Unterschied der β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}-Mischkristallzusammensetzung vor und nach der Glaskristallisation erreicht ein Δx von ca. 0.05 und stimmt gut mit früheren Messungen überein /81/.

Die mit EDS, Bild 13, untersuchte Zusammensetzung des auskristallisierten Y₃Al₅O₁₂ ist für die Probe C₂ in der Tabelle 7 angegeben. Der Si⁴⁺-Gehalt im Y₃Al₅O₁₂ schwankt zwischen 4.5 und 8.4 Masse% des Kationenanteils und bestätigt damit die in der Literatur /81/ vorgeschlagene Summenformel Y₆Al_{10-x}Si_xO_{24-x}N_x, in der eine zusätzliche Si-Löslichkeit bis $x \sim 3$ angegeben wird.

4.3.2. Phasenverteilung

Das Gefüge der dicht gesinterten Werkstoffe weist als kristallinen Bestandteil nur den β -Sialonmischkristall auf, in dessen Tripelpunkten und Korngrenzen die Glasphase auftritt. In den Bildern 14a und b sind TEM-Hell- und Dunkelfeldaufnahmen von Gefügeausschnitten der Probe C₂ wiedergegeben. Die Korngrenzen sind vollständig mit der Glasphase benetzt und deuten einen sehr kleinen Benetzungswinkel zwischen der Y₂O₃-haltigen Glasphase und dem β -Sialonmischkristall an. Trotz des hohen Glasphaseanteils in der gesinterten Probe C₂ sind aber auch glasfreie Kleinwinkelkorngrenzen zu beobachten. Bild 15 zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung einer 2^o Kleinwinkelkorngrenze zwischen β -Sialonkristallen ohne Korngrenzenglas.

Aufgrund des starken Massenkontrastes der Y₂O₃-haltigen Glasphase gegenüber dem nur aus leichten Elementen bestehenden β -Sialonmischkristall eignet sich für die Bestimmung des Volumenanteils der Glasphase die Rasterelektronenmikroskopie. Durch Punktanalyse der Glasphase, helle Bereiche in Bild 16, wurden die in der Tabelle 8 zusammengefaßten Glasanteile ermittelt. Mit steigendem Al- und O-Gehalt des Mischkristalls nimmt der Glasanteil ebenfalls leicht zu /87/, obgleich der Y₂O₃/Al₂O₃-Zusatz konstant war.

In allen Proben treten außerdem Einschlüsse und Poren auf, die eine Größe von 80 - 100 μ m erreichen können und auf die Bildung inhomogener Agglomerate beim Pulveraufbereitungsprozeß zurückzuführen sind. Die Einschlüsse wurden am häufigsten in den Proben D₁ und C₂ beobachtet. Die Analyse der Einschlüsse mit der Sekundärstrahlung (EDAX)

ergab eine deutliche Anreicherung von Al und Y, so daß unreaktiertes AlN, Al₂O₃ oder Y₂O₃ als Grund für die Bildung dieser Einschlüsse angenommen werden muß.

Das beim Sintern einsetzende Kornwachstum zeigt eine starke Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung sowie vom Glasphasenanteil. Der aus REM-Aufnahmen von geätzten Probenanschliffen, Bilder 17a-c, bestimmte Formparameter F₁ sowie der mittlere Teilchendurchmesser \bar{d} , Kapitel 3.3.1, sind in den Bildern 18a-d als Histogramme sowie in Tabelle 9 zusammengefaßt.

In den Proben mit konstantem Glasanteil, A₁ - D₁, nimmt mit steigendem Al- und O-Gehalt im β -Mischkristall der Formfaktor bis zu einem Legierungsgrad von x = 0.8 zu, Bild 19. Gleizeitig nimmt aber der mittlere Teilchendurchmesser ab und die Standardabweichung wird ebenfalls geringer, Tabelle 9. Mit steigendem Al- und O-Gehalt werden die β -Sialonkristalle immer isometrischer während die Korngröße abnimmt und das Gefüge homogener ausgebildet wird. Während der Auslagerung bei 1400°C ist keine Änderung des Formparameters festzustellen, allerdings werden die Teilchendurchmesser größer, d.h. es tritt ein richtungsunabhängiges Kornwachstum auf, Tabelle 9.

Bei Proben mit gleicher Mischkristallzusammensetzung aber steigendem Glasanteil nimmt der Formfaktor ebenfalls zu, während Teilchengröße und Standardabweichung abnehmen, Bild 20 und Tabelle 9. Die Zunahme des Formparameters ist besonders ausgeprägt beim Anstieg des Glasanteils von 5 auf 10 Masse%, während die Teilchengröße bei der Erhöhung des Glasanteils von 10 auf 20 Masse% abnimmt.

Nach der Kristallisationsauslagerung tritt in den Tripelpunkten $Y_3Al_5O_{12}$ auf, das wegen des stark absorbierenden Y als dunkle Kristalle in den TEM-Hellfeldabbildungen in Bild 21 gut zu erkennen ist. $Y_3Al_5O_{12}$ bildet zum Teil große einkristalline Bereiche, Bild 22, und mehrere $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristalle weisen über größere Gefügebereiche ($\sim 100 \mu m^2$) die gleiche kristallographische Orientierung auf, wie aus den TEM-Dunkelfeldabbildungen in Bild 23 hervorgeht. Das Wachstum nur weniger $Y_3Al_5O_{12}$ -Keime über größere Gefügebereiche hinweg wurde sowohl in Proben, die bei $1400^\circ C$ als auch bei $1100^\circ C$ gegläht worden waren, gefunden. Besonders häufig treten bestimmte Korngrenzenorientierungen zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialon auf, insbesondere $(21\bar{3}0)_\beta$ parallel $(422)_{YAG}$, und $(21\bar{3}0)_\beta$ parallel $(420)_{YAG}$, Bild 24. Die Gitterabstände von β -Sialon und $Y_3Al_5O_{12}$ weisen in diesen Orientierungen nur einen Unterschied von ca. 2 bzw. 7% an der Korngrenze auf. Nach der Kristallisationsauslagerung sind aber immer noch geringe Anteile der Glasphase zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialonkristallen sowie in kleinen Tripelpunkten vorhanden, Bild 21. Innerhalb großer $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristalle sind häufig isometrische Ausscheidungen mit starkem Absorptionskontrast zu beobachten, Bild 25. Die röntgenographische Phasenanalyse sowie der starke Absorptionskontrast weisen auf einen Mischkristall zwischen den Endgliedern $Y_4Al_2O_9$ und $Y_4Si_2O_7N_2$ hin, der in der Melilithstruktur kristallisiert (YAM). Durch Beugungsuntersuchungen im TEM gelang es allerdings nicht, den YAM-Mischkristall eindeutig zu identifizieren, da die Größe der Ausscheidungen zu gering ist.

4.4. Werkstoffeigenschaften

4.4.1. Vierpunktbiegebruchfestigkeit

Die Biegebruchfestigkeit sämtlicher gesinterter Proben ist durch eine geringe Zunahme der Bruchspannungen mit der Temperatur bis 800 - 1000°C charakterisiert. Der Festigkeitsanstieg ist um so deutlicher, je höher der Glasanteil im Gefüge ist. In den Bildern 26a-e sind die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Vierpunktbiegebruchfestigkeiten zusammengefaßt. Im Temperaturbereich über 1000°C tritt durch Erweichen der Glasphase ein starker Abfall der Bruchspannungen ein und bei 1350°C zeigen die Last-Verschiebungskurven der nichtauskristallisierten, glasphasenreichen β -Sialonproben ein ausgeprägtes nicht-linear-elastisches Verformungsverhalten.

Nach der Auskristallisation der intergranularen Glasphase als $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) ist eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Festigkeit festzustellen. Im Gegensatz zu den glasphasenhaltigen Proben nimmt in den auskristallisierten Proben die Festigkeit mit steigender Temperatur geringfügig bis 1000°C zu, fällt aber bei Temperaturen über 1000°C sehr viel langsamer als in den glashaltigen Proben ab, Bilder 26a-e. Bei 1200°C erreicht die Biegebruchspannung der auskristallisierten Probe C_2 noch 90% des bei Raumtemperatur gemessenen Wertes und bei 1350°C beträgt die Festigkeit immerhin noch 60% der Raumtemperaturfestigkeit.

In allen Probenzusammensetzungen ist unabhängig vom Glasgehalt nach dessen Auskristallisation eine deutliche Erhöhung der Biegebruchspannungen im Temperaturbereich über

1000 - 1100°C, dem Erweichungsbereich der Sialonglasphase, zu beobachten. Den höchsten Anstieg bei 1350°C erreichte die Probe C₂, deren Bruchspannung nach erfolgter Kristallisation der Glasphase um 78% des Ausgangswertes anwuchs.

Im Temperaturbereich 1000 - 1100°C weisen die auskristallisierten Proben allerdings ein niedrigeres Festigkeitsniveau als die glasphasenhaltigen Proben auf, Bilder 26a-e. Der Einfluß der Glasphasenkristallisation auf die Biegebruchfestigkeit der β -Sialonkeramiken ist um so größer, je höher der auszukristallisierende Glasphasenanteil ist. Die Probe mit dem geringsten auskristallisierten Y₃Al₅O₁₂-Anteil, B₁, läßt deshalb nur einen sehr kleinen Abfall der Bruchspannungen nach der Kristallisation erkennen. Dagegen besitzt die Probe C₂ nach der Kristallisation von mehr als 95% der hinzugefügten 20 Masse% Glas eine bis zu 160 MPa niedrigere Bruchspannung bei 1000°C als vor der Kristallisationsglühung.

Mit steigendem Al- und O-Gehalt des β -Sialonmischkristalls sinkt in den drucklos gesinterten, Y₂O₃-haltigen Proben die Festigkeit ab, wie es in gleicher Weise schon bei heißgepreßten β -Sialonwerkstoffen ohne Y₂O₃-Zusatz beobachtet wurde /65,68,117/.

4.4.2. Bruchflächenuntersuchung

In den Bruchflächen der bei Raumtemperatur gebrochenen Proben lassen sich am Bruchausgang immer Poren bzw. Gefügeinhomogenitäten erkennen. Der bruchauslösende Gefügefehler

tritt nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Gefügeinneren auf und erreicht Durchmesser bis zu 100 μm , Bild 27.

Der Bruchmodus im Temperaturbereich bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ ist vorwiegend transkristallin und läßt keine Unterschiede zwischen glasphasenhaltigen und auskristallisierten Gefügen erkennen, Bild 28. Bei 1200 $^{\circ}\text{C}$ nimmt in den glasphasenhaltigen Proben der interkristalline Bruchanteil deutlich zu, während in den auskristallisierten Gefügen weiterhin noch transkristalliner Bruchmodus vorherrscht, Bild 29.

4.4.3. Kriechbeständigkeit

Während die Biegebruchfestigkeit das Verformungsverhalten bei kurzen Belastungszeiten und zunehmender Last beschreibt, charakterisieren die Kriechversuche unter konstanter Last die Zeitabhängigkeit des Verformungsverhaltens, das bei den β -Sialonkeramiken in erster Linie von der intergranularen Glasphase abhängt. Die Probe C₁ wurde ausgesucht, um den Einfluß der Glasphasenkristallisation auf die Kriechbeständigkeit zu untersuchen. Die Kriechkurven dieser Probe sind in Bild 30 dargestellt. Bei einer Prüftemperatur von 1200 $^{\circ}\text{C}$ und einer konstanten Last von 100 MPa versagt die glasphasenhaltige Probe schon nach einer Kriechdehnung von 0.411% und einer Kriechzeit von 1.15 h noch im primären Kriechbereich. Die auskristallisierte Probe hingegen erreicht deutlich den sekundären Kriechbereich und weist eine annähernd konstante Kriechgeschwindigkeit von $1.43 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ auf. Nach 25 h wurde der Kriechversuch bei einer Dehnung von 0.723% ohne Probenbruch abgebrochen.

Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen glasphasenhaltigem und auskristallisiertem Gefüge im primären Kriechbereich, in dem die auskristallisierte Probe deutlich geringere Kriechgeschwindigkeiten aufweist. Aus der Zeitabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im primären Kriechbereich /118/

$$\frac{d\epsilon}{dt} = y \cdot t^z \quad [4.6]$$

geht für die auskristallisierte Probe mit $z = 0.290$ ein deutlich niedrigerer Zeitexponent als für die glasphasenhaltige Probe mit $z = 0.343$ hervor.

4.4.4. Oxidationsbeständigkeit

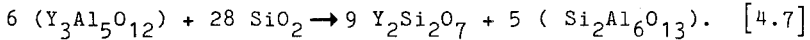
Für die Anwendung der Si_3N_4 -Werkstoffe als keramischer Hochtemperaturwerkstoff ist die Oxidationsbeständigkeit eine entscheidende Voraussetzung. In den Bildern 31a-d sind die Oxidationsisothermen der im Temperaturbereich $1100 - 1400^\circ\text{C}$ an Luft geglühten Proben zusammengefaßt. Wie erwartet steigt die Oxidationsbeständigkeit mit zunehmendem Al- und O-Gehalt im β -Sialonmischkristall an /68,117/. Aus den in den Bildern 31a-d gegenübergestellten Oxidationsisothermen vor und nach der Glasphasenkristallisation ist eine leichte Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit nach der $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Kristallisation festzustellen. Allerdings beschränkt sich das unterschiedliche Oxidationsverhalten auf den Anfangsbereich der Oxidationsreaktion bis zur Bildung einer stabilen Oxidschicht. Nach langen Oxidationszeiten gleichen sich die Geschwindigkeiten der Gewichtszunahme (Oxidschichtwachstum)

immer mehr an, wobei mit steigender Temperatur die Unterschiede immer geringer werden. Da die Oxidationsauslagerung im Temperaturbereich zwischen 1100 - 1400°C, in dem ebenfalls das $Y_3Al_5O_{12}$ auskristallisiert, stattfindet, wird mit zunehmender Oxidationsdauer und -temperatur die Glasphase immer rascher auskristallisiert bis schließlich das auskristallisierte Gefüge erreicht wird. Bei 1400°C ist die $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation so schnell (vgl. Bild 8d), daß fast keine Unterschiede im Oxidationsverhalten vor und nach einer Kristallisationsauslagerung mehr zu erkennen sind, Bild 31d.

Neben der Oxidationsdauer und -temperatur wird das Oxidationsverhalten vor allem durch den Glasphasenanteil bestimmt. In Bild 32 ist die Gewichtszunahme bei 1300°C der Proben C₁-C₃ in Abhängigkeit von deren Glasphasenanteil dargestellt. Steigender Glasgehalt von 5 auf 10 Masse% führt nahezu zu einer Verdoppelung der Gewichtszunahme. Nach der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation wird die Gewichtszunahme deutlich verlangsamt und zwar um so stärker, je höher der Glasphasenanteil war.

Die entstandene Oxidationsschicht setzt sich aus Cristobalit, SiO_2 , Mullit, $Si_2Al_6O_{13}$, und Thortveitit, $Y_2Si_2O_7$, als kristalline Reaktionsprodukte sowie der SiO_2 -Glasphase zusammen. Die Mengenanteile dieser Reaktionsprodukte sind von der Temperatur und Probenzusammensetzung abhängig. In den Bildern 33a-c ist die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung der Oxidationsschichten nach einer Auslagerung von 400 h bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Mit steigendem Al- und O-Gehalt im β -Sialonmischkristall nimmt bei 1400°C der $Si_2Al_6O_{13}$ -Anteil in der Oxidationsschicht zu, während der SiO_2 -Anteil absinkt. Der $Y_2Si_2O_7$ -Anteil zeigt bei 1300°C ein

Maximum, während gleichzeitig der SiO_2 -Gehalt ein Minimum durchläuft und der noch vorhandene $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Anteil völlig verschwindet. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ reagiert mit SiO_2 unter Bildung von $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sowie $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ nach



Mit Überschreiten der eutektischen Temperatur von 1350°C im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 /119/, Bild 34, wird in der Oxidschicht eine Schmelzphase gebildet, die mit steigender Temperatur immer mehr $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ auflöst. Auf den bei 1400°C oxidierten Proben ist die Oberflächenschicht glasartig ausgebildet und weist eine starke Blasenbildung auf. Die starke Blasenbildung ist auf den bei der Oxidation des β -Sialonmischkristalls frei werdenden Stickstoff zurückzuführen.

Die Massenzunahme durch das Wachstum der Oxidationsschicht auf der Probenoberfläche wird durch die Beziehung

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^{1/n} = K_2 t \quad [4.8]$$

beschrieben. Die Oxidationskonstante K_2 hängt wie in Gl. [4.2] als Arrheniusfunktion von der Temperatur ab. In Tabelle 10 sind die für die Proben B_1 , C_1 und D_1 nach Gl. [4.8] berechneten Reaktionsindices n und die Oxidationskonstanten K_2 zusammengefaßt. Im gesamten Temperaturbereich zeigen die auskristallisierten Proben bis auf zwei Ausnahmen höhere Reaktionsindices als die glasphasenhaltigen Proben. In Bild 35 sind die Arrheniusgeraden zur Ermittlung der Aktivierungsenergien dargestellt. Im Temperaturbereich $1200 - 1400^\circ\text{C}$ weisen sämtliche Probe eine nahezu konstante Aktivierungsenergie von ca. $590 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ auf, während von

1100 - 1200°C deutlich niedrigere Aktivierungsenergien von nur 116 - 198 kJ/mol ermittelt wurden. In den Aktivierungsenergien zwischen glasphasenhaltigen und auskristallisierten Proben lassen sich aber keine signifikanten Unterschiede erkennen.

4.4.5. Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung der β -Sialongefüge setzt sich aus den Beiträgen der β -Si₃N₄-Mischkristalle und der sekundären Phasen zusammen. Charakteristisch für die glasphasenhaltigen Proben ist eine deutliche Unstetigkeit in der Ausdehnungskurve bei 970°C, Bild 36a-d. Bei dieser Temperatur wird der Transformationsbereich der Glasphase erreicht /120/ und die thermische Ausdehnung sinkt nach Überschreiten eines Maximums ab. Die Ausdehnung ist um so stärker, je höher der Glasgehalt im Gefüge ist, Bild 36d. Tabelle 11 faßt die aus den Ausdehnungskurven berechneten mittleren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Temperaturintervallen von RT bis 800°C, 1000°C und 1400°C zusammen. Zusätzlich ist der Ausdehnungskoeffizient von Y₃Al₅O₁₂ angegeben.

Da die Gesamtausdehnung des glasphasenhaltigen Gefüges gemessen wurde und die Ausdehnung des einphasigen β -Sialongefüges bekannt ist, konnte der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der intergranularen Glasphase nach der Näherungsbeziehung /116/

$$\alpha_2 = \alpha_1 + \frac{\alpha_c - \alpha_1}{V_2} \frac{(4G_1 + 3K_2) [4V_2 G_1 (K_2 - K_1) + 3K_1 K_2 + 4G_1 K_1]}{K_1 (3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1) (16G_1^2 + 12G_1 K_2)} \quad [4.9]$$

abgeschätzt werden. In die thermische Ausdehnung der Glasphase, α_2 , gehen die gemessene Gesamtausdehnung, α_c , die Ausdehnung der β -Sialonmischkristalle, α_1 , der Glasphasenanteil, V_2 , sowie die Kompressions-, K_i , und Schermoduli G_i der Phasen i ein. Die elastischen Konstanten wurden aus den Elastizitätsmoduli und der Poissonschen Konstante ermittelt /116/, deren Werte aus der Literatur übernommen wurden: $E_\beta = 290$ GPa, $\nu_\beta = 0.22$ /121/ sowie $E_{\text{Glas}} = 157$ GPa und $\nu_{\text{Glas}} = 0.315$ /104/. Für die Thermische Ausdehnung des β -Sialons wurde $\alpha_1 = 2.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ verwendet /122/. Aus Gl. [4.9] wurde für die Glasphase eine mittlere lineare thermische Ausdehnung von $6.9 \pm 0.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ im Temperaturbereich RT - 800°C berechnet. Der ermittelte Wert liegt an der oberen Grenze der von Loehmann an unterschiedlichen Y-Si-Al-O-N-Gläsern gemessenen thermischen Ausdehnung von $3.1 - 7.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ /103/.

4.4.6. Thermoschockbeständigkeit

Die kritische Temperaturdifferenz, bis zu der nach dem plötzlichen Abschrecken die RT-Festigkeit erhalten bleibt, wurde im Abschreckversuch in Wasser gemessen und zum Vergleich nach der Gleichung /123/

$$\Delta T_c = \frac{B \sigma (1 - \nu)}{E \alpha} \quad [4.10]$$

berechnet. Die von der Probengeometrie und dem Kühlmedium abhängige Konstante B beschreibt den Einfluß der Wärmeleitfähigkeit und kann für rasche Abkühlungsbedingungen in erster Näherung gleich 1 gesetzt werden /123,124/.

Der Elastizitätsmodul des mehrphasigen Gefüges wurde dabei nach der Mischungsregel aus den Moduli der Phasen berechnet /116/, wobei für die glasphasengehaltige Probe C₁ 277 GPa und für die auskristallisierte Probe 288 GPa ermittelt wurden.

Nach Einsetzen der gemessenen Ausgangsfestigkeit sowie ν und α (Kapitel 4.4.5) ergeben sich für die Probe C₁ 455 bzw. 518°C als kritische Temperaturdifferenz für die auskristallisierte und glasphasenhaltige Probe. Die in Bild 37 dargestellten Ergebnisse der Abschreckungsversuche bestätigen sehr gut die durch die Rechnung vorhergesagte Tendenz der Verschlechterung der Thermoschockbeständigkeit nach Auskristallisation der Glasphase als $Y_3Al_5O_{12}$. In der Probe C₁ sinkt nach dem Abschrecken in Wasser die gemessene Temperaturdifferenz von 520 auf 460°C nach der Glaskristallisation ab.

5. DISKUSSION

Die im vorhergehenden Kapitel dargelegten experimentellen Ergebnisse werden im folgenden in drei Abschnitten diskutiert. Zunächst wird der Einfluß der Mischkristallzusammensetzung und der Sinterzusätze auf das Sinterverhalten und die Gefügeausbildung der β -Sialonkeramiken erörtert. Anschließend wird auf die Auskristallisation der Glasphase eingegangen, um im letzten Abschnitt den Einfluß des aus der Glasphase auskristallisierten $Y_3Al_5O_{12}$ auf die Werkstoffeigenschaften der β -Sialonkeramiken zu diskutieren.

5.1. Sinterverhalten und Gefügeausbildung

Das Sintern von β -Sialon-Mischkristallkeramiken mit den Sinterzusätzen Y_2O_3 und Al_2O_3 erfolgt über einen Reaktions-sinterprozeß mit flüssiger Phase. Die Verdichtung setzt schon beim Aufheizen der Proben ein, wobei mit steigender Temperatur zwei Maxima der Sintergeschwindigkeit durchlaufen werden, Bild 3. Das erste, sehr kleine Maximum der Sinterrate tritt bei $1320^\circ C$ auf (Probe C₁). Es kann auf die Bildung einer oxidischen Schmelzphase, bestehend aus Al_2O_3 , Y_2O_3 und SiO_2 sowie den im Ausgangspulver enthaltenen Verunreinigungen, zurückgeführt werden, die eine Teilchenumlagerung durch Kapillarkräfte ermöglichen. Durch die Teilchenumlagerung steigt die Ausgangsdichte (Gründichte) aber nur von ca. 60% auf ca. 65% der theoretischen Dichte an, wie auch entsprechende Untersuchungen über die Teilchenumlagerung in heißgepreßtem Si_3N_4 gezeigt haben /32,78/.

Nach erfolgter Teilchenauslagerung geht die Sintergeschwindigkeit zwischen 1350°C und 1430°C wieder auf null zurück. Das zweite, starke Maximum der Sintergeschwindigkeit setzt oberhalb 1430°C ein, gleichzeitig werden $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und AlN in der Schmelzphase gelöst. Dadurch nimmt der Schmelzphasenanteil zu und mit steigender Temperatur wird nach Überschreiten der Löslichkeit in der Schmelze der β -Sialonmischkristall ausgeschieden. Das Maximum der durch den Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß beschleunigten Sinterrate wird bei 1650°C durchlaufen. Mit Erreichen der isothermen Sintertemperatur von 1720°C sind schließlich schon 95% der Enddichte, die nach einer isothermen Haltezeit von 20-30 min erreicht wird, gegeben. Allerdings erfordert die vollständige Verdichtung nicht gleichzeitig eine vollständige $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phasenumwandlung, denn ein homogenes, nur aus β -Sialon bestehendes Gefüge liegt erst nach einer isothermen Sinterzeit von 1 h vor. Die im Sinterkörper nach der Teilchenumordnung noch vorhandene Porosität von 30-35 Vol% erfordert eine lineare Schrumpfung von 10-12%, die schon durch die Lösung und Wiederausscheidung von nur 10-12 Masse% des $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ in den β -Sialonmischkristall erfolgen kann /32/.

Die nach dem Sintern erzielte Enddichte hängt von der β -Sialon-Mischkristallzusammensetzung, Bild 4, und dem Anteil der Y_2O_3 - und Al_2O_3 - Sinterzusätze ab, Bild 5. Die mit steigendem Legierungsgrad x der β -Sialonproben $A_1\text{-D}_1$ zunehmende Sinterfähigkeit weist auf die parallele Erhöhung des Schmelzphasenanteils in dieser Probenreihe hin. Dieser steigt mit dem zunehmenden Al_2O_3 -Anteil in den Pulvermischungen, der beim Aufheizen auf Grund der langsamen α/β -Umwandlung nicht sofort im β -Sialonmischkristall gelöst werden kann und deshalb den Anteil der Übergangsschmelze erhöht.

Die mit der α/β -Umwandlung verbundenen Materialtransportvorgänge können durch den Diffusionsfluß J charakterisiert werden und hängen nach der Gleichung /32,125/

$$J = \frac{A C D}{l R T} (a^3 \Delta P + \Delta G_U) \quad [5.1]$$

von der Konzentration C der diffundierenden Atome, dem Spannungsunterschied ΔP zwischen den Lösungs- und Wiederausscheidungsplätzen sowie der Differenz der freien Enthalpie ΔG_U zwischen α - Si_3N_4 und β -Sialon ab. A und l sind geometrische Faktoren, D der Diffusionskoeffizient und a^3 das Volumen der diffundierenden Atome.

Die Umwandlungsenthalpie ΔG_U bei der Umwandlung von α - Si_3N_4 in den β -Sialonmischkristall steigt mit zunehmenden Legierungsgrad x von β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ an /126/. Die Erhöhung von ΔG_U führt nach Gl. [5.1] zu einem verstärkten Materialtransport und sollte deshalb die Verdichtung höherlegierter β -Sialonkeramiken mit großem x gegenüber niedrig legierten Mischkristallen mit kleinem x zusätzlich begünstigen.

Zusätzlich zur Mischkristallzusammensetzung geht vom Y_2O_3 - und Al_2O_3 -Zusatz ein entscheidender Einfluß auf die Verdichtung aus, Bild 5. Aus dem sehr steilen Austieg der Sinterdichte bei Zusatz schon geringer Glasanteile (0-3 Masse%), wird der sehr starke Einfluß des Y_2O_3 -Gehalts auf die Sinterkinetik der β -Sialone deutlich. Die Wirkung der Sinterzusätze hängt ab von ihren Schmelztemperaturen, der Viskosität der Schmelze, ihren Benetzungseigenschaften sowie ihres Lösungsvermögens für Si_3N_4 . Während die eutektische Temperatur im System Al_2O_3 - SiO_2 bei 1546°C und im System Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2 bei 1480°C liegt /77/, sinkt

sie im System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ auf $1350^\circ C$ ab /119/. Aus Untersuchungen an SiO_2 -Gläser geht hervor, daß durch Zusatz von Al_2O_3 die Viskosität der SiO_2 -Gläser stark erniedrigt werden kann /127/. Der für das in den β -Sialonproben vorhandene Y-Si-Al-O-N-Glas gefundene Transformationspunkt T_g beträgt ca. $970^\circ C$ (Abschnitt 4.4.5). Geht man davon aus, daß an diesem Punkt die Viskosität der Glasphase ca. 10^{13} Poise beträgt und vergleicht diesen Wert mit der bei $970^\circ C$ im SiO_2 -Glas vorhandenen Viskosität von 10^{18} Poise /120/, wird der starke Rückgang der Viskosität durch Zusatz von Y_2O_3 und Al_2O_3 deutlich. Mit sinkender Viskosität können sämtliche zur Verdichtung führenden Diffusionsvorgänge in der Glasphase schneller ablaufen, da die Diffusionskonstante D über die Stokes-Einstein-Beziehung von der Viskosität η und dem Radius der diffundierenden Spezies a abhängt /115,120/

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta a} . \quad [5.2]$$

Die aus TEM-Untersuchungen hervorgegangene vollständige Benetzung der Korngrenzen mit der Glasphase (Bild 14a und b), deutet darüberhinaus auf einen sehr kleinen Benetzungswinkel zwischen der Y-Si-Al-O-N-Schmelze und dem β -Sialonmischkristall hin.

Die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Si-Al-O-N-Schmelze wird außerdem durch Zusatz von Y_2O_3 erhöht, wie Konstitutionsuntersuchungen an N-haltigen Glaskeramiksystemen gezeigt haben /87,128/.

Somit wird deutlich, daß durch den Zusatz von Y_2O_3 die zur Verdichtung führenden Sinterprozesse im Sialonpulvergefüge

beschleunigt werden und dadurch die Sinterfähigkeit der Si_3N_4 -Mischkristallkeramiken begünstigen.

Im Gegensatz zur Schmelzphase in Y_2O_3 -freien β -Si-Al-O-N-Mischkristallkeramiken, die mit steigender Sintertemperatur und -zeit nahezu vollständig durch Lösung im Mischkristall verschwindet, ändert die Y-Si-Al-O-N-Schmelze nur ihre Zusammensetzung bis das Gleichgewicht erreicht ist, bleibt aber während des gesamten Sinterprozesses vorhanden. Dadurch können die in der Schmelze ablaufenden Materialtransportvorgänge in den Y_2O_3 haltigen Sialonproben bis zum Abschluß des Sinterprozesses ablaufen.

Die Gefügeausbildung der β -Sialonmischkristallkeramiken mit Y_2O_3 Zusätzen wird zum einen durch die Phasenumwandlung von α - Si_3N_4 nach β -Sialon und zum anderen von der Menge der Y_2O_3 - und Al_2O_3 -Sinterzusätze bestimmt. Mit steigendem Legierungsgrad x der Sialonmischkristalle und konstantem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil nimmt die Korngröße ab während gleichzeitig die Kornform immer isometrischer wird, Bild 19 und Tabelle 9. Zur Erklärung des unterschiedlichen Kornwachstumverhaltens der β -Sialonmischkristalle bei konstanter Schmelzphasenzusammensetzung muß die Differenz der freien Enthalpie zwischen α - Si_3N_4 und β -Sialon berücksichtigt werden, die vom Legierungsgrad x abhängt. Unter Verwendung der von Weiss /126/ vorgeschlagenen Berechnungsmethode ergibt sich beispielsweise für 1500°C , dem Temperaturbereich für die beginnende Ausscheidung des β -Mischkristalls beim Aufheizen, ein Unterschied in der freien Enthalpie zwischen α - Si_3N_4 und β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ von -76 kJ/mol für $x = 4.2$, -19 kJ/mol für $x = 1.5$ und -9 kJ/mol für $x = 0.4$.

Im Falle einer homogenen Keimbildung des β -Sialonkristalls wird mit steigender Differenz der freien Enthalpie ΔG_V die für die Bildung eines kugelförmigen Keimes notwendige freie Keimbildungsarbeit ΔG^* verkleinert

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta G_V^2} \quad , \quad [5.3]$$

wobei der kritische Keimradius r_k ebenfalls abnimmt

$$r_k = \frac{-2 \sigma}{\Delta G_V} \quad . \quad [5.4]$$

ΔG_V ist hierbei die Differenz der freien Enthalpie pro Einheitsvolumen und σ die Grenzflächenenergie. Die Erniedrigung der Keimbildungsarbeit führt zu einer Erhöhung der Keimbildungswahrscheinlichkeit in β -Sialonproben mit hohem Legierungsgrad x . Für konstante Sinterbedingungen ist deshalb in den Sialonproben mit großem x eine geringere Korngröße als in den niedriglegierten Sialonmischkristallen zu erwarten. Die in Probe D_1 um 37% kleinere mittlere Korngröße der Sialonkristalle als in Probe A_1 sowie der um ca. 10% größere Formfaktor, Tabelle 9, bestätigen den starken Einfluß der Sialonmischkristallzusammensetzung auf das Kornwachstum.

In den Proben C_1 - C_3 mit konstanter Mischkristallzusammensetzung aber unterschiedlichem Schmelzphasenanteil tritt ebenfalls eine starke Veränderung des Kornwachstum auf, das nun aber auf die Schmelzphasenmenge und -zusammensetzung zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Schmelzphasenanteil sinkt in den gesinterten Proben C_1 - C_3 die Korngröße, verbunden wiederum mit einem mehr isometrischen Wachstum der Sialonkristalle, Bild 20 und Tabelle 9. Mit steigendem

Schmelzphaseanteil werden die Materialtransportvorgänge über die Schmelzphase erleichtert und die Keimbildungshäufigkeit nimmt zu. Die größere Zahl der Keime in den schmelzphasenreichen Mischkristallproben erlaubt nur ein geringeres Kornwachstum in der Schmelze mit stark isometrischer Morphologie. Die geringere Keimzahl in schmelzphasenarmen Proben erlaubt nur das Wachstum weniger Keime, die in ihre günstigste Wachstumsrichtung $[0001]$ wachsen und dadurch eine größere Korngröße mit höherem Streckungsgrad hervorbringen, Tabelle 9.

Eine Zunahme der Viskosität der Schmelzphase wiederum erniedrigt die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Schmelze gelösten Si und N, verlangsamt dadurch das Kristallwachstum und führt zu einem Gefüge mit kleinerer Korngröße und isometrischer Kornform als bei einer Schmelzphase mit niedriger Viskosität. Der gesamte, im Si_3N_4 -Ausgangspulver vorhandene Sauerstoffanteil entspricht einem SiO_2 -Anteil von 3.9 Masse%. Zur eutektischen Zusammensetzung im Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 -System, Bild 34, sind noch ca. 3.3 Masse% Y_2O_3 und 2.7 Masse% Al_2O_3 notwendig. Höhere Y_2O_3 und Al_2O_3 -Gehalte, wie sie in der Probe C_2 aber gegeben sind, verschieben die Schmelzphasenzusammensetzung zu höheren Liquidustemperaturen, so daß mit steigendem Y_2O_3 - und Al_2O_3 -Anteil in der Schmelze, von Probe C_3 nach C_2 , auch ein Anstieg der Viskosität der Schmelzphase erwartet werden kann /129/.

Eine kleine Korngröße und isometrische Kornform werden somit begünstigt durch hohen Legierungsgrad x der β -Sialonmischkristalle, hohe Schmelzphasenmenge sowie hohe Viskosität der Schmelzphase in Y_2O_3 - und Al_2O_3 -reichen β -Sialonkeramiken. Ein langprismatisches Wachstum der

β -Sialonkristalle mit einer größeren Korngröße wird dagegen in niedriglegierten, Y_2O_3 - und Al_2O_3 - armen Mischkristallzusammensetzungen beobachtet.

Eine geringe Kornvergrößerung des β -Sialons ist nach der Auskristallisation der Glasphase als $Y_3Al_5O_{12}$ festzustellen, die z.B. in der Probe D_1 10 % der Korngröße vor der Kristallisationsglühung erreicht, Tabelle 9. Durch die $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation bei $1400^\circ C$ wird die Si- und N-Konzentration im Restglas über deren Löslichkeit hinaus erhöht und β - Si_3N_4 bzw. β -Sialon mit niedrigem x scheidet sich auf den Sialonkristallen aus und führt zu einem erneuten Kornwachstum.

5.2. Kristallisation der intergranularen Glasphase

Die Kristallisation der Glasphase in der Ebene β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} - Y_3Al_5O_{12}$ des Y-Si-Al-O-N-Systems wird stark von der Zusammensetzung des β -Sialonmischkristalls beeinflusst, der mit der Schmelphase im Gleichgewicht steht. Aus Konstitutionsuntersuchungen in diesem System geht aber hervor, daß die Glasphasenzusammensetzung in den β -Sialonmischkristallkeramiken nicht konstant, sondern eine Funktion der Mischkristallzusammensetzung ist. Für Mischkristalle mit kleinem x liegt sie sogar außerhalb des Dreiecks Si_3N_4 - $SiAl_2O_2N_2 - Y_3Al_5O_{12}$, Bild 38 /87/. Eine Abschätzung der Glaszusammensetzung in den Proben A_1 - D_1 , Anhang I, zeigt ebenfalls, daß die Glaszusammensetzung außerhalb des Dreiecks β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} - Y_3Al_5O_{12}$ liegt und in der Probe A_1 sogar noch außerhalb des Vierphasengebiets β - Si_3N_4 -

$Y_3Al_5O_{12}$ - $YSiO_2N$ - $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ auf der SiO_2 reichen Seite bestimmt wurde. Auf Grund des hohen SiO_2 -Anteils in der Glasphase der Probe A_1 sowie dem Unterschluß von Al_2O_3 , das zur Bildung von β -Sialon verbraucht wurde, konnte im untersuchten Temperaturbereich keine Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ aus dieser Glasphase erreicht werden.

Die Devitrifikation der Glasphase in den Proben B_1 - D_1 beginnt zwischen 1100 und 1400°C mit der Bildung von metastabilem Y_2SiAlO_5N (B-Phase), um schließlich mit dem stabilen $Y_3Al_5O_{12}$ zu enden. Die Bildung von metastabilem Y_2SiAlO_5N anstatt der stabilen Verbindungen $Y_3Al_5O_{12}$, $YSiO_2N$ oder $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ wird durch den geringen Unterschied zwischen der Zusammensetzung von Y_2SiAlO_5N und der Glasphase (vergl. Anhang I) begünstigt.

Die Differenz der freien Enthalpie ΔG für die Kristallisation einer Verbindung aus der Glasphase setzt sich aus einem Volumenanteil ΔG_V , dem Grenzflächenanteil ΔG_S , sowie dem elastischen Verzerrungsanteil ΔG_E zusammen /85/

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E. \quad [5.5]$$

Eine schematische Darstellung der Änderung der freien Enthalpie bei der Auskristallisation einer Glasphase, deren Zusammensetzung im Vierphasengebiet β - Si_3N_4 - $Y_3Al_5O_{12}$ - $YSiO_2N$ - $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ liegt, ist in Bild 39 gegeben.

Die vier stabilen Phasen besitzen die größte Differenz der freien Energie gegenüber der Glasphase, erfordern aber auch die größte Atomunordnung, da ihre Zusammensetzungen erheblich von der Glaszusammensetzung abweichen. Das metastabile Y_2SiAlO_5N weist eine geringere Differenz der

freien Energie auf, setzt aber für die Keimbildung eine nur geringe Atomumordnung in der Glasphase voraus.

Der Grenzflächenanteil ΔG_S ist von der Struktur- und Orientierungsdifferenz an der gemeinsamen Korngrenze der aneinandergrenzenden kristallinen Phasen abhängig. Das aus der Glasphase zunächst auskristallisierende Y_2SiAlO_5N besitzt hexagonale Symmetrie und seine Kristallstruktur weist eine große Ähnlichkeit mit der des β -Sialonmischkristalls auf. Nahezu gleiche Gitterabstände treten in den Ebenen $(100)_\beta = 0.3320$ nm bzw. $(200)_\beta = 0.331$ nm sowie $(110)_\beta = 0.1916$ nm und $(220)_\beta = 0.191$ nm auf. Der geringe Unterschied in der Zusammensetzung von Y_2SiAlO_5N gegenüber β -Sialon sowie der Glasphase läßt darüberhinaus erwarten, daß der Grenzflächenanteil ΔG_S für Y_2SiAlO_5N in Gl. [5.5] kleiner sein sollte als ΔG_S von $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ oder $YSiO_2N$, die große Unterschiede in ihrer Kristallstruktur gegenüber den β -Sialonmischkristall aufweisen /130/. Der von der Verzerrungsenergie E abhängige Anteil an der Keimbildungsarbeit ΔG_E wiederum wird von den elastischen Eigenschaften der auskristallisierten Phase und der Matrix bestimmt. Wesentlich ist der Einfluß der Volumenänderung ΔV zwischen den Volumina der Glas- (V_g) und der auskristallisierten Phase, wobei

$$E \sim \frac{\Delta V^2}{V_g} \quad [5.6]$$

ist /85/.

Die Kristallisation von Y_2SiAlO_5N ruft nur eine kleine Volumenänderung und damit nach Gl. [5.6] auch eine geringe Verzerrungsenergie E hervor, da die spezifischen Volumina

von Y_2SiAlO_5N und $Y_3Al_5O_{12}$ $0.2299 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $0.2198 \text{ cm}^3/\text{g}$ sind. Bei gleichen Glasvolumina führt deshalb die Kristallisation von Y_2SiAlO_5N gegenüber $Y_3Al_5O_{12}$ zu einer um 52% geringeren Verzerrungsenergie E.

Auf Grund der bei der Keimbildung von metastabilem Y_2SiAlO_5N gegenüber stabilem $Y_3Al_5O_{12}$ niedrigeren Grenzflächen- und Verzerrungsenergie ist die notwendige Keimbildungsarbeit ΔG für Y_2SiAlO_5N insgesamt geringer und die Keimbildung deshalb begünstigt.

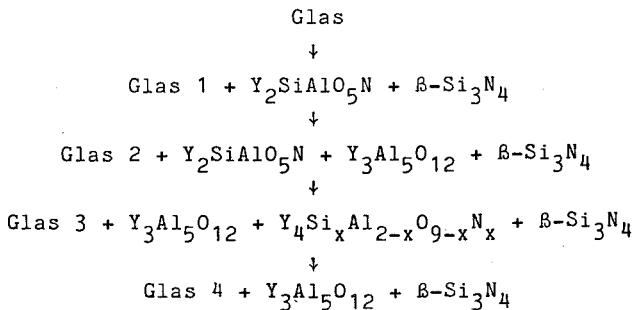
Nach Entstehung von Y_2SiAlO_5N reichert sich das Restglas immer mehr an Al und N an, wenn wie in den Proben B₁, C₁ und D₁ die Glaszusammensetzung auf der Al-reichen Seite der Linie $Y_2SiAlO_5N - Si_3N_4$ lag, Bild 38, bzw. an N und Si, wenn sie auf der Al-armen Seite dieser Linie lag. Nach Überschreiten der N-Löslichkeit im Restglas scheidet sich Si_3N_4 auf den β -Sialonkristalloberflächen aus. Die gleichzeitige Kristallisation von Y_2SiAlO_5N und Si_3N_4 aus der Glasphase kann solange ablaufen, bis die Zusammensetzung des Glases vor dem auskristallisierenden Y_2SiAlO_5N den β -Sialon- $Y_3Al_5O_{12}$ -Konzentrationsbereich erreicht, Bild 38b. Nun erst kann die Keimbildung von $Y_3Al_5O_{12}$ einsetzen. Diese Keimbildung scheint dabei an besonders günstige Orientierungen von $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)-Keimen zu β -Sialonkristallen gebunden zu sein, denn TEM-Untersuchungen lassen eine besondere Häufigkeit von $(21\bar{3}0)_\beta // (422)_{YAG}$ und $(21\bar{3}0)_\beta // (420)_{YAG}$ erkennen, Bild 24. Eine heterogene Keimbildung von $Y_3Al_5O_{12}$ auf metastabilem Y_2SiAlO_5N kann aber ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Nur wenige $Y_3Al_5O_{12}$ -Keime werden als Folge des heterogenen, an günstige Orientierung gebundenen Keimbildungsprozesses

gebildet, die dann über das Korngrenzenglas mehrere β -Sialonkristalle umwachsen. Auf diese Weise ergibt sich eine gerüstartige Ausbildung des aus der Glasphase auskristallierten $Y_3Al_5O_{12}$ mit gleicher kristallographischer Orientierung über große Gefügebereiche, Bild 23.

Während der $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteil mit steigender Auslagerungszeit zunimmt, sinkt gleichzeitig der Anteil des zunächst gebildeten Y_2SiAlO_5N . Zusätzlich tritt ein geringer Anteil von $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ (YAM-ss) auf, da die Zusammensetzung von Y_2SiAlO_5N zwischen der von $Y_3Al_5O_{12}$ und $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ liegt, so daß die Bildung dieser beiden Phasen als Zerfallsreaktion des metastabilen Y_2SiAlO_5N erklärt werden kann. Allerdings verschwindet der $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ -Mischkristall nach langen Auslagerungszeiten wieder, wobei durch Diffusion von Al^{3+} und O^{2-} die chemischen Potentialgradienten abgebaut werden und eine Homogenisierung der Phasenzusammensetzung erreicht wird.

Die Kristallisationsabfolge für die Glasphase in den Proben B_1 , C_1 und D_1 kann im Temperaturbereich $1100 - 1400^\circ C$ durch das folgende Schema beschrieben werden



wobei in Pfeilrichtung die Auslagerungszeit zunimmt. In Bild 40 ist dieses Modell für den Kristallisationsprozeß graphisch dargestellt.

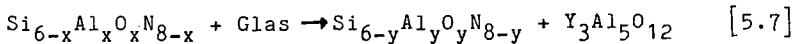
Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit von $Y_3Al_5O_{12}$ in den Proben $B_1 - D_1$ tritt bei $1380^\circ C$ auf und ihre Zeitabhängigkeit konnte gut durch die Johnson-Mehl-Avrami-Beziehung beschrieben werden (Kapitel 4.2.2). Die dabei für den Temperaturbereich $1100 - 1400^\circ C$ ermittelten Exponenten n von Gl. [4.1] schwanken um 1.3 ± 0.2 , Tabelle 5. n-Werte zwischen 1 - 1.5 weisen auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum von Kristallkeimen hin, deren Keimbildungsrate mit der Zeit rasch abnimmt /131,132/. Dieser Mechanismus erklärt sehr gut das beobachtete Wachstum nur weniger $Y_3Al_5O_{12}$ -Keime zu großen, einkristallinen Bereichen während der Devitrifikationsglühung. Die aus Gl. [4.4] gewonnen effektiven Aktivierungsenergien für die Auskristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$, 619 kJ/mol, 583 kJ/mol und 614 kJ/mol für B_1 , C_1 und D_1 , sind aber überraschend hoch, vergleicht man sie mit Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion von Si, O, Al und Ca in einem 40 CaO/ 20 Al_2O_3 / 40 SiO_2 Glas von ca. 200 - 400 kJ/mol /133/. Vergleichbar hohe Aktivierungsenergien wurden allerdings für die α/β - Si_3N_4 -Phasenumwandlung in mit MgO heißgepreßtem Si_3N_4 mit ca. 690 kJ/mol bestimmt und für diesen Fall auf die Diffusion von Si und N in der Korngrenzglasphase zurückgeführt /32/.

Eng verbunden mit dem Kristallisationsprozeß ist die Frage nach dem maximal auskristallisierbaren Glasanteil, da eine möglichst vollständige Reduzierung des Glasanteils Voraussetzung für gute Hochtemperatureigenschaften ist. Entspricht die Glasphasenzusammensetzung, wie in den untersuchten β -Sialonkeramiken, aber nicht genau der auszu-

kristallisierenden Phase $Y_3Al_5O_{12}$, kommt der Kristallisationsabfolge, der Reaktionskinetik sowie den Phasengleichgewicht erhöhte Bedeutung zu.

Der auskristallisierbare $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteil ist also in erster Linie eine Funktion der Glasezusammensetzung. Für eine Glaszusammensetzung, die außerhalb des $\beta-Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} - Y_3Al_5O_{12}$ -Konzentrationsdreiecks im Vierphasengebiet $Y_3Al_5O_{12} - \beta-Si_3N_4 - YSiO_2N - Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ liegt, d.h. in den Proben mit höherem Legierungsgrad x des β -Sialonmischkristalls, ist der auszukristallisierende $Y_3Al_5O_{12}$ -Anteil um so größer, je näher die Glaszusammensetzung an der $\beta-Si_3N_4 - Y_3Al_5O_{12}$ -Konode liegt, Bild 38. Die Glasphasenzusammensetzung in der Probe D_1 liegt sehr nahe an der $\beta-Si_3N_4 - Y_3Al_5O_{12}$ -Konode, so daß bis zu 95 Masse% des Glases auskristallisiert werden konnten, während in der Probe B_1 nur ca. 60 Masse% der Glasphase auskristallisierten, Bild 8d.

Eine vollständige Glasphasenkristallisation ist aber in den Proben $B_1 - D_1$, deren Glasphasenzusammensetzung im zuvor erwähnten Vierphasengebiet liegt, nur möglich wenn gleichzeitig die Ausscheidung von $YSiO_2N$ und $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ neben $Y_3Al_5O_{12}$ und $\beta-Si_3N_4$ stattfindet, oder eine Reaktion der Glasphase mit dem β -Sialonmischkristall nach



eintritt.

Eine Kristallisation von $YSiO_2N$ und $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ konnte aber nicht nachgewiesen werden. Im Fall der Reaktion der Glasphase mit dem β -Sialonmischkristall, werden Si und N im

Mischkristall angereichert, so daß $y < x$ wird /102/. Hinweise für diese Reaktion ergeben sich aus der Messung der Gitterkonstanten des Mischkristalls nach Langzeitglühungen bei 1400°C , die eine Verringerung des Legierungsgrades x erkennen lassen, Tabelle 6.

Allerdings lassen die TEM-Untersuchungen immer noch geringe Glasanteile in den Korngrenzen der Proben $B_1 - D_1$ erkennen, Bild 21, was wohl noch auf zu kurze Anlagerungszeiten zurückzuführen ist.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die vollständige Auskristallisation der Glasphase in den zweiphasigen β -Sialon - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - Werkstoffen nur möglich ist, wenn die Zusammensetzung der Glasphase innerhalb des Konzentrationsdreieckes $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - \text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ liegt, was aber nur für die β -Sialon-Werkstoffe mit einem Legierungsgrad x über ca. 2.3 grundsätzlich möglich erscheint. In Al- und O-ärmeren Mischkristallwerkstoffen mit x kleiner 2.3, insbesondere auch für $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe, kann nur ein Teil der Glasphase als $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ auskristallisiert werden. Die zur vollständigen Devitrifikation notwendige gleichzeitige Kristallisation weiterer Y-Silikatphasen trat nicht auf, so daß in niedriglegierten β -Sialonkeramiken auch nach den Kristallisationsglühungen ein Glasanteil in den Korngrenzen bestehen bleibt.

5.3. Werkstoffeigenschaften

Die in den Bildern 26a-e dargestellten Vierpunktbiegebruchfestigkeiten lassen sich für alle Proben in zwei Temperaturbereiche einteilen, die durch den Erweichungspunkt der Glasphase bei 1000°C getrennt werden.

Im Temperaturbereich von RT bis 1000°C verläuft der Bruch vorwiegend transkristallin, wobei als Bruchursache immer Poren bzw. Gefügeinhomogenitäten zu erkennen sind (Kap. 4.4.2). Die Größe der bruchauslösenden Gefügefehler kann unter der Annahme ellipsenförmige Fehler nach der Beziehung

$$a_c = \frac{2 E \gamma}{\sigma_B^2} \left(\frac{Y_1}{Y_2} \right)^2 \quad [5.8]$$

abgeschätzt werden /134/.

Unter Verwendung der ermittelten Biegebruchspannungen σ_B , Bilder 26a-e, des Elastizitätsmoduls $E = 290 \text{ GPa}$ /121/, der Bruchenergie $\gamma = 30 \text{ J/m}^2$ sowie den von der Fehler- sowie Probengeometrie abhängigen Faktoren $Y_1 = 1.5$ und $Y_2 = 2.0$ /135/ ergeben sich Fehlergrößen von 35 bis 80 μm . Da die Korngrößen der Si_3N_4 -Keramiken mit ca. 0.7-1.4 μm sehr viel kleiner als die abgeschätzten kritischen Fehlergrößen sind, sollten geringe Änderungen der Korngröße in Abhängigkeit von Mischkristallzusammensetzung und Glasgehalt keinen Einfluß auf die Festigkeit bei RT haben /89/.

Ein nadelförmiges Kornwachstum mit eng verzahnten Körnern ist aber wünschenswert, da Bruchenergie und Bruchwiderstand mit dem Streckungsgrad der β -Sialonkristalle steigen /91/.

Wie die Biegebruchfestigkeit im Temperaturbereich RT - 1000°C von der Gefügeausbildung, d.h. dem Auftreten von Gefügefehlern beeinflusst wird, zeigen besonders gut die Proben B₁ - D₁. Nicht ausreichende Verdichtung in der schmelzphasenarmen Probe B₁ führt trotz des größten Streckungsgrades der Kristalle zu einem niedrigeren Festigkeitsniveau als in der Probe C₁, Bild 26a-b. Bei Probenzusammensetzungen mit hohem AlN- und Al₂O₃-Anteil in der Ausgangspulvermischung werden vermehrt große, Al-reiche Agglomerate gebildet, die beim Sintern zur Bildung von großen Gefügefehlern führen und dadurch die Bruchspannungen erniedrigen.

Während im Temperaturbereich unterhalb des Erweichungsbereiches der Glasphase die Festigkeit von der Gefügeausbildung und den Gefügefehlern kontrolliert wird, werden Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit in erster Linie von der Glasphase bestimmt (61-64). Mit steigendem Glasgehalt tritt deshalb ein verstärkter Abfall der Hochtemperaturfestigkeit auf, da die geringe Viskosität insbesondere des Y₂O₃-haltigen Korngrenzenglases die Verformung durch Korngrenzgleiten beträchtlich erleichtert.

Nach Auskristallisation der Glasphase in den Korngrenzen als Y₃Al₅O₁₂ tritt eine deutliche Änderung der Temperaturabhängigkeit der Festigkeit ein. Im Temperaturbereich von RT bis 1000°C weisen die auskristallisierten, glasphasenarmen Proben ein durchweg niedrigeres Festigkeitsniveau als die glasphasenreichen, nicht ausgelagerten Proben auf. Über 1000°C zeichnet dagegen die auskristallisierten Proben ein deutlich höheres Festigkeitsniveau aus, das um so höher liegt, je größer der auszukristallisierende Glasanteil ist, Bilder 26a und e.

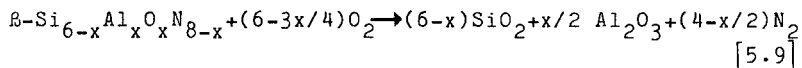
Die Verringerung der Bruchspannungen bei niedrigen Temperaturen nach der Glaskristallisation läßt auf eine Vergrößerung bzw. Vermehrung der kritischen Gefügefehler schließen. Zwei Schädigungsmechanismen, die durch die Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ in der intergranularen Glasphase hervorgerufen werden, müssen besonders berücksichtigt werden : Zum einen, die durch unterschiedliche spezifische Volumina zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und der Glasphase erzeugte Spannungskonzentration (vergl. Kap. 5.2), und zum anderen die durch große Unterschiede der thermischen Ausdehnung auftretenden Thermospannungen zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialon. Die Spannungen werden dabei um so höher werden, je größer die $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristalle wachsen. Bei einer vollständigen Auskristallisation der Glasphase mit einem spezifischen Volumen von $V_s = 0.2564 \text{ cm}^3/\text{g}$ als $Y_3Al_5O_{12}$ mit $V_s = 0.2198 \text{ cm}^3/\text{g}$ und Si_3N_4 mit $V_s = 0.3135 \text{ cm}^3/\text{g}$ ergibt sich eine Schrumpfung von ca. 5 %, die, wenn sie nicht durch Teilchenumordnung oder plastische Verformung ermöglicht wird, zur Entstehung von Zugspannungen an der Grenzfläche $Y_3Al_5O_{12}$ - β -Sialon führen. In gleicher Weise werden beim Abkühlen von der Auslagerungstemperatur thermische Spannungen aufgebaut, die durch die erheblich höhere Schrumpfung von $Y_3Al_5O_{12}$ gegenüber β -Sialon ebenfalls zu Zugspannungen an den Phasengrenzen führen. Im Anhang II ist die Abschätzung der thermischen Spannungen ausgeführt. Unter Verwendung der im Anhang II aufgeführten Werkstoffdaten und Grenzannahmen ergeben sich im ungünstigsten Fall maximale Zugspannungen von ca. 3.13 GPa an der Phasengrenzfläche zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und β -Sialon. Es ist deshalb durchaus denkbar, daß durch die thermische Spannung und durch Überlagerung mit der durch die Volumenänderung hervorgerufenen Spannung ein Riß an der Phasengrenze erzeugt wird, der schließlich zu einer vollständigen Trennung des

$Y_3Al_5O_{12}$ -Teilchens von der β -Sialon-Matrix führen kann. In diesem Fall wirken sich die $Y_3Al_5O_{12}$ -Teilchen gegen den Rißfortschritt wie Poren aus und setzen dadurch Bruchwiderstand und Festigkeit herab /136/. Die Erniedrigung der Bruchspannungen ist dann um so größer, je höher der auskristallisierte Glasanteil ist. Die nach der Glaskristallisation in Probe C_1 um $60^\circ C$ erniedrigte kritische Temperaturdifferenz ΔT_c beim Thermoschock, Bild 37, ist somit auf die im Vergleich zur glashaltigen Probe um 45 MPa niedrigere Ausgangsfestigkeit zurückzuführen.

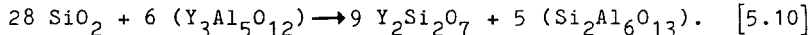
Bei hohen Temperaturen treten die durch eine Glaskristallisation hervorgerufenen thermischen Spannungen nicht mehr auf und die Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit über $1000^\circ C$, Bilder 26a-e und 30, ist nun auf die starke Verringerung des Glasphasenanteils durch die Auskristallisation zurückzuführen. Die Kristallstruktur von $Y_3Al_5O_{12}$ ist außerdem in der Lage, bestimmte Verunreinigungselemente wie z. B. Ca und Fe, in sehr viel höherem Maß als β -Sialon zu lösen /81,137/, so daß deren Anreicherung im verbleibenden Restglas gering ist und dessen Viskosität nicht erniedrigt wird. Die Verringerung des Glasphasenanteils in Verbindung mit einer möglichst hohen Viskosität der Glasphase erniedrigt die Kriechgeschwindigkeit der Keramik, die im sekundären Kriechbereich durch viskoses Fließen der intergranularen Glasphase bestimmt wird /62,68/. Im primären Kriechbereich weist die auskristallisierte Probe C_1 , wie aus Bild 30 deutlich hervorgeht, ebenfalls eine weit niedrigere Kriechgeschwindigkeit als die glasphasenhaltige Probe auf, da bei beginnender Verformung viskoses Fließen und Teilchenumordnungsvorgänge durch das auskristallisierte $Y_3Al_5O_{12}$ stark erschwert werden.

Das Oxidationsverhalten der $Y_3Al_5O_{12}$ -haltigen gesinterten β -Sialonkeramiken ist durch eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu den glashaltigen Keramiken charakterisiert, wobei wiederum zwei Temperaturbereiche unterschieden werden können.

Im Temperaturbereich 1100 - 1300°C treten als Oxidationsprodukte auf der Keramikoberfläche neben der Glasphase die kristallinen Phasen $Y_2Si_2O_7$ (Thorveitit), $Si_2Al_6O_{13}$ (Mullit) und SiO_2 (Cristobalit) auf, Bild 33. Die Bildung dieser Silikatphasen in der Oberflächenschicht läßt sich mit den folgenden Summenreaktionen beschreiben



und



Die Isothermen lassen sich gut mit der Gl. 4.8 beschreiben, wobei die Reaktionsindices, Tabelle 10, ein kubisches Zeitgesetz erkennen lassen. Die Gültigkeit des kubischen Zeitgesetzes wurde für einen Oxidationsprozess gezeigt, bei dem mehrere aufeinander folgende Oxidschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung entstanden /138/. Die aus der Arrheniusauftragung, Bild 35, für den Temperaturbereich 1100 - 1200°C gewonnene Aktivierungsenergie beträgt 116 - 198 kJ/mol. Aktivierungsenergien dieser Größenordnung wurden ebenfalls für die Oxidation von heißgepreßtem Si_3N_4 gefunden, das Y_2O_3 und MgO als Sinterzusätze enthielt /99/. Als reaktionsbestimmenden Schritt im Temperaturbereich 1100 - 1200°C wird danach die Diffusion von O durch die Oxidschicht hindurch angesehen /94,99/.

Für den höheren Temperaturbereich von 1200 - 1400°C werden mit 590 ± 20 kJ/mol sehr viel höhere Aktivierungsenergien gefunden. In der Oxidschicht tritt wegen Überschreiten der eutektischen Temperatur im System $Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$ bei ca. 1350°C eine Schmelzphase auf, in der $Y_2Si_2O_7$ gelöst wird, so daß als kristalline Phasen nur noch $Si_2Al_6O_{13}$ und SiO_2 auftreten. Die geringere Viskosität des Schmelzanteils erleichtert nun stark die O-Diffusion. Zwischen 1200°C und 1400°C ist deshalb nicht mehr die O-Diffusion der geschwindigkeitbestimmende Schritt, sondern der langsamste Schritt ist jetzt die Diffusion von Y aus dem Gefügeinnern über die Korngrenzenphase in die Oxidschicht /99,101/. Die für diesen Prozeß bestimmte Aktivierungsenergie von 590 ± 20 kJ/mol ist sehr ähnlich der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von $Y_3Al_5O_{12}$ zwischen 1100 und 1400°C, für die 583 - 619 kJ/mol ermittelt wurden (Kap. 4.2.2). Es liegt deshalb nahe, beiden Prozessen die gleichen Transportmechanismen, nämlich die Diffusion von Y, als geschwindigkeitbestimmenden Schritt zu Grunde zu legen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

An Y_2O_3 -haltigen Si_3N_4 -Mischkristallkeramiken wurden die Kristallisation der intergranularen Glasphase sowie deren Einfluß auf wichtige Hochtemperatureigenschaften dieser Werkstoffklasse untersucht. Die durch druckloses Sintern von Si_3N_4 -Pulvern mit Y_2O_3 -, Al_2O_3 - und AlN-Zusätzen vollständig verdichteten β - Si_3N_4 -Mischkristallkeramiken wiesen zu diesem Zweck unterschiedliche Mischkristallzusammensetzung sowie verschiedene Glasanteile bis zu 20 Masse% auf.

Das Gefüge der gesinterten Werkstoffe zeigt in Abhängigkeit vom Glasanteil charakteristische Unterschiede des Kornwachstums der β - Si_3N_4 -Mischkristallkörner. Während in Al- und O-reichen Mischkristallkeramiken mit hohem Glasgehalt eine kleine Korngröße mit isometrischem Kornwachstum beobachtet wurde, tritt in Al- und O-armen Keramiken mit geringem Glasanteil ein verstärktes Kornwachstum auf, das zu größeren, langprismatischen Mischkristallkörnern führt.

Durch isotherme Auslagerung der gesinterten Keramiken zwischen $1100-1450^\circ C$ in N_2 wurde aus der Glasphase $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) auskristallisiert und dadurch der Glasanteil im Gefüge drastisch verringert. Die durch röntgenographische Phasenanalyse aufgestellten Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU)-Kurven der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation lassen die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit bei $1380^\circ C$ erkennen, wobei aber nur in β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ -Mischkristallkeramiken mit einem $x > 0.8$ mehr als 90 Masse% des Glasanteils auskristallisiert werden konnten. Eine vollständige Auskristallisation des Glasanteils setzt voraus, daß die Glaszusammensetzung innerhalb des

Konzentrationsdreiecks β - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ liegt, was aber grundsätzlich nur für β - Si_3N_4 -Mischkristallwerkstoffe mit $x > 2.3$ gegeben ist.

Die Entglasung beginnt zunächst mit der Bildung von metastabilem $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$, dem dann erst mit steigender Auslagerungszeit $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ folgt. Dieses ist gerüstartig ausgebildet und umschließt mehrere β - Si_3N_4 -Mischkristallkörner, wobei $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ im TEM über weite Gefügebereiche die gleiche kristallographische Orientierung erkennen läßt. Aus dem Auftreten nur weniger $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Keime sowie der $t^{1.3}$ -Zeitabhängigkeit des Kristallisationsprozesses kann auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Keimen, deren Keimbildungsrate mit der Zeit rasch abimmt, geschlossen werden.

Die mechanischen Hochtemperatureigenschaften und auch die Oxidationsbeständigkeit werden durch die Glasphasenkristallisation deutlich verbessert. Im Temperaturbereich über 1000°C werden Korngrenzgleiten sowie unterkritisches Rißwachstum stark verlangsamt, wodurch Festigkeit als auch Kriechbeständigkeit ansteigen. Der Festigkeitsanstieg gegenüber den glasphasenhaltigen, nichtauskristallisierten Werkstoffen ist dabei um so höher, je größer der auskristallisierende Glasanteil ist. Im Gegensatz zur Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit nehmen aber Raumtemperaturfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit nach der Glasphasenkristallisation ab. Große Unterschiede der thermischen Ausdehnung zwischen dem β - Si_3N_4 -Mischkristall und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ können beim Abkühlen von der Kristallisationstemperatur zu hohen Zugspannungen an der Phasengrenze führen, die dann bei niedrigen Temperaturen die Bruchspannungen herabsetzen und dadurch auch die Thermoschockbeständigkeit verschlechtern.

Bei der Oxidation der $Y_3Al_5O_{12}$ -haltigen Mischkristallwerkstoffe treten zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichem Reaktionsmechanismus auf. Zwischen $1100-1200^{\circ}C$ besteht eine schützende Oxidschicht und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die O-Diffusion durch die Oxidschicht hindurch bestimmt. Zwischen $1200-1400^{\circ}C$ wird die O-Diffusion durch Auftreten von Schmelzanteilen in der Oxidschicht stark beschleunigt und die Diffusion von Y über die Korngrenzenglasphase aus dem Gefügeeinnern in die Oxidschicht ist nun geschwindigkeitsbestimmend.

Zusammenfassend ergeben sich für den Einsatz von $Y_3Al_5O_{12}$ -haltigen Si_3N_4 -Mischkristallwerkstoffen besonders günstige Einsatzmöglichkeiten im Temperaturbereich $1000-1200^{\circ}C$, wobei möglichst isotherme Bedingungen herrschen sollten. Über $1200^{\circ}C$ sind nur Y-arme Werkstoffzusammensetzungen geeignet, damit eine gute Oxidationsbeständigkeit erhalten bleibt. Obwohl noch keine vollständige Auskristallisation der Glasphase erreicht werden konnte, kann mit den $Y_3Al_5O_{12}$ -haltigen Si_3N_4 -Mischkristallkeramiken die für drucklos gesinterte Si_3N_4 -Keramiken geltende Temperaturgrenze von ca. $1000^{\circ}C$ doch deutlich um $200^{\circ}C$ angehoben werden. Eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten erfordert einerseits die Verringerung der $Y_3Al_5O_{12}$ -Korngröße, um dadurch die Thermospannungen zu verkleinern, andererseits die vollständige Glaskristallisation durch optimalen Kristallisationsprozeß, um damit die Einsatztemperatur noch weiter zu erhöhen.

ANHANG

Anhang I. Abschätzung der Glasphasenzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Glasphase wurde näherungsweise aus der Gesamtzusammensetzung der Ausgangspulvermischung und dem Volumenanteil V_{β} der β -Sialonmischkristallphase im Sintergefüge berechnet. Der Massenanteil m_{β} ergibt sich dann aus den Dichtewerten ρ_i sowie Volumenanteilen V_i , Tabelle 5, der Glas- und β -Sialonphase sowie der aus der Pulverzusammensetzung berechneten Molmasse M_T , Tabelle 2,

$$m_{\beta} = M_T \frac{\rho_{\beta} V_{\beta}}{\rho_{\beta} V_{\beta} + \rho_g V_g} . \quad [A.1]$$

Aus der röntgenographisch bestimmten β -Sialonmischkristallzusammensetzung, Tabelle 6, kann die Molzahl n_{β} dann aus m_{β} und der Molmasse M_{β} bestimmt werden

$$n_{\beta} = \frac{m_{\beta}}{M_{\beta}} . \quad [A.2]$$

Durch Multiplikation von n_{β} mit den Atomanteilen des β -Sialonmischkristalls und Subtraktion von den Atomanteilen der Gesamtpulverzusammensetzung ergibt sich die Glasphasenzusammensetzung. Die abgeschätzten Glaszusammensetzungen in den Proben A₁-D₁ sind

Probe A ₁	Y ₁₃	Si ₂₃	Al ₂	O ₄₉	N ₁₃
B ₁	Y ₁₃	Si ₁₈	Al ₉	O ₄₃	N ₁₇
C ₁	Y ₁₂	Si ₁₅	Al ₁₄	O ₄₂	N ₁₇
D ₁	Y ₁₁	Si ₁₃	Al ₁₇	O ₄₂	N ₁₇

Anhang II. Abschätzung der thermisch induzierten Oberflächenspannungen zwischen $Y_3Al_5O_{12}$ und $\beta-Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$

Die durch unterschiedliche thermische Ausdehnung eines isotropen, in einer unendlichen Matrix eingeschlossenen kugelförmigen Teilchens erzeugte hydrostatische Spannung P_i an der Teilchenoberfläche ist gegeben durch /37/

$$P_i = \frac{e_i}{\left(\frac{1 + \nu_M}{2 E_M}\right) + \left(\frac{1 - 2 \nu_T}{E_T}\right)} . \quad [A.3]$$

e_i ist die durch die Differenz der thermischen Ausdehnung $\Delta \alpha = \alpha_M - \alpha_T$ hervorgerufene Verzerrung im Temperaturbereich ΔT

$$e_i = \Delta \alpha_i \Delta T , \quad [A.4]$$

und ν_T bzw. E_M sind die Poissonzahl bzw. Elastizitätsmodul des Teilchens und der Matrix. Der hydrostatische Druck wiederum erzeugt radiale, σ_r , und tangential, σ_t , Komponenten der Normalspannung in der Matrix

$$\sigma_r = - P_i (a/r)^3 , \quad [A.5]$$

$$\sigma_t = 1/2 P_i (a/r)^3 . \quad [A.6]$$

a ist der Radius des eingeschlossenen Teilchens und r der radiale Abstand vom Teilchenzentrum.

Für die Spannungen an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix gilt $a = r$, so daß sich die Radial- und Tangentialspannungskomponenten direkt aus Gl. [A.3] und [A.4] durch Einsetzen der thermischen und elastischen Konstanten berechnen lassen.

Als Grenzbedingungen wurden sphärische $Y_3Al_5O_{12}$ -Teilchen in der β -Sialonmatrix sowie als Temperaturdifferenz 1375°C angenommen, da der Aufbau der thermischen Spannungen beim Abkühlen von der Kristallisationstemperatur (1400°C) erfolgen soll. Unter Verwendung folgender Materialkonstanten:

$$\begin{array}{ll} \beta\text{-Sialon} & \alpha_M = 3.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \quad (65) \\ & E_M = 290 \text{ MPa} \quad (121) \\ & \nu_M = 0.22 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} Y_3Al_5O_{12} & \alpha_T = 12.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \\ & E_T = 278 \text{ GPa} \quad (137) \\ & \nu_T = 0.249 \end{array}$$

werden als radiale Normalspannung an der Grenzfläche 3.130 GPa und als tangentielle Normalspannung -1.565 GPa berechnet. Das negative Vorzeichen bedeutet eine Druckspannung. Werden aufgrund der bei Temperaturen über 1000°C leichter möglichen Spannungsrelaxation durch Diffusions- und Korngrenzengleitvorgänge nur 1000°C als kritische Temperaturdifferenz eingesetzt, erniedrigen sich die radialen und tangentialen Zugspannungen auf 1.380 GPa bzw. -0.690 GPa.

Tabelle 1. Charakterisierung der Ausgangspulver

 α - Si_3N_4 HCST 3510,H2 Firma H. C. Starck, Berlin

Si - 60.1 Masse% W - 0.01 Masse%
N - 37.0 Mg - 0.003
O - 2.1 Na - 0.003
C - 0.4 Ti - 0.002
Al - 0.06 K - 0.001
Ca - 0.03 Li - 0.0005
Fe - 0.01

α - Si_3N_4 > 90 Masse%
Spez. Oberfläche (BET) - 8.8 m²/g
Korngrößebereich (REM) - 0.2 - 6 μm

AlN HCST 530 Firma H. C. Starck, Berlin

Al - 65.03 Masse%
N - 31.85
O - 3.12 Spez. Oberfläche (BET)- 8.1 m²/g

 Al_2O_3 A-16 ALCOA

Al_2O_3 - 99.5 Masse%
 Na_2O - 0.06 - 0.1
 SiO_2 - 0.05 - 0.12 Spez. Oberfläche (BET)- 10.2 m²/g
 Fe_2O_3 - 0.01 - 0.02 Mittlere Korngröße - 0.6 μm

 Y_2O_3 LAB. 121312 Merck

Spez. Oberfläche (BET)- 7.8 m²/g

Tabelle 2. Probenzusammensetzung und Spezifische Oberfläche

Probe	$\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Einwaage				Spezifische Oberfläche m^2/g	
	x	Masse%	Masse%	Si_3N_4 Masse%	AlN Masse%	Al_2O_3 Masse%		Y_2O_3 Masse%
A ₁	0	90	10	90.0	-	4.29	5.71	13.8
B ₁	0.4	90	10	84.7	4.4	5.19	5.71	13.9
C ₁	0.8	90	10	78.7	6.3	9.29	5.71	14.7
C ₂	0.8	80	20	69.2	5.8	13.58	11.42	15.1
C ₃	0.8	95	5	82.1	6.9	8.15	2.85	14.1
C ₄	0.8	100	-	86.4	2.7	10.9	-	13.7
D ₁	1.5	90	10	67.3	9.2	17.79	5.71	14.9
D ₂	1.5	100	-	74.2	9.9	15.9	-	14.2

Tabelle 3. Herstellungsparameter der Proben und röntgenographische Phaseanalyse

Probe	Proben anzahl	Sinterbedingungen T (°C)	Zeit (min)	Druck (MPa)	Sinter- dichte (g/cm ³)	theor. Dichte (g/cm ³)	rel. Dichte (g/cm ³)	Gewichts- verlust (Masse%)	Phasen- bestandteile
A ₁	4	1720	60	-	3.03 ± 0.04	3.27	92.6 ± 1.2	1.9 ± 0.6	β _{SS}
B ₁	8	1720	60	-	3.19 ± 0.04	3.26	97.8 ± 1.1	2.0 ± 0.3	β _{SS}
C ₁	26	1720	60	-	3.22 ± 0.01	3.24	99.3 ± 0.4	1.9 ± 0.4	β _{SS}
C ₂	5	1720	60	-	3.26 ± 0.01	3.30	98.8 ± 0.3	2.1 ± 0.4	β _{SS} , Y ₂ SiAlO ₅ N(vw)
C ₃	5	1720	60	-	3.19 ± 0.01	3.21	99.5 ± 0.2	1.8 ± 0.4	β _{SS}
C ₄	3	1750	60	-	2.49 ± 0.05	3.178	78.5 ± 1.5	2.2 ± 0.5	β _{SS} , -Si ₃ N ₄ (vw)
C ₄	5	1750	60	35	3.13 ± 0.02	3.178	98.7 ± 0.5	-	β _{SS}
D ₁	5	1720	60	-	3.19 ± 0.02	3.225	99.0 ± 0.6	2.2 ± 0.5	β _{SS} , Y ₂ SiAlO ₅ N(vw)
D ₂	3	1750	60	-	2.51 ± 0.05	3.15	79.7 ± 1.5	2.1 ± 0.6	β _{SS}
D ₂	5	1750	60	35	3.11 ± 0.02	3.15	98.9 ± 0.5	-	β _{SS}

$$\beta_{SS} = \text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$$

Die theoretische Dichte wurde aus der Röntgendichte für β-Sialon und 3.9 g/cm³ für Glas berechnet (Abschnitt 3.1.3).

Tabelle 4. Verwendete strukturelle Daten und berechnete L-Werte (Gl. [3.11]) für die theoretische Eichkurve bei der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse.

Phase	hkl	2	F	p	$N \times 10^{-24}$ At/cm ³	$L \times 10^{-48}$ cm ⁻¹
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	211	18.13	11.2*	24	0.09236	1994
	400	29.76	51.4*	6	0.09236	4693
	640	55.08	60.3*	24	0.09236	5233
β-Si ₃ N ₄	110	23.28	17.9	6	0.09589	825

* F von Y₃Al_{3.97}Ga_{1.03}O₁₂ /110/

Tabelle 5. Zeitexponent n nach der Johnson-Mehl-Avrami Gleichung (Gl. [4.1]) für die Y₃Al₅O₁₂-Kristallisation bis V_v = 0.4.

Kristallisations- temperatur (°C)	n-Werte		
	Probe B ₁	Probe C ₁	Probe D ₁
1100	1.10	1.18	1.37
1200	1.24	1.43	1.21
1300	1.26	1.49	1.20
1400	1.40	1.32	1.36

Tabelle 6. Vergleich der Zusammensetzung von gesinterten und auskristallisierten β -Sialonmischkristallen.

Probe	gemessene Gitterkonstanten (nm)				β -Si _{6-x} Al _x O _x N _{8-x}			Al-Gehalt (Äqu.%)	
	gesintert		kristallin		x-ges.	x-krist.	Δx	ges.	krist.
	a	c	a	c					
A ₁	0.7615	0.2913	-	-	0.24	-	-	3.10	-
B ₁	0.7622	0.2923	-	-	0.55	-	-	7.1	-
C ₁	0.7632	0.2930	0.7630	0.2929	0.89	0.84	0.05	11.5	10.85
C ₂	0.7633	0.2931	0.7631	0.2930	0.94	0.89	0.05	12.14	11.5
D ₁	0.7650	0.2948	-	-	1.60	-	-	21.33	--

Tabelle 7. Zusammensetzung von $Y_6Al_{10-x}Si_xO_{24-x}N_x$
(YAG-Mischkristall) in der Probe C₂.

Element	Durchschnitt (Masse%)	Minimum (Masse%)	Maximum (Masse%)
Y	67.7	66.1	69.8
Al	25.8	24.2	26.7
Si	6.3	4.5	8.4

(Y + Al + Si = 100 Masse%)

Aus Tabelle 7 ergibt sich die YAG-Mischkristall-
zusammensetzung $Y_6Al_{7.34}Si_{2.66}O_{21.34}N_{2.66}$.

Tabelle 8. Glasphasenanteil in den gesinterten
Proben aus REM-Gefügebildungen.

Probe	Vol%
A ₁	9.1 ± 0.7
B ₁	9.2 ± 0.5
C ₁	9.6 ± 0.6
C ₂	17.1 ± 1.1
C ₃	4.9 ± 0.3
D ₁	10.1 ± 0.6

Tabelle 9. Gefügeparameter aus REM-Aufnahmen

Probe	F_1	\bar{d} (μm)
A ₁	0.72 ± 0.13	1.37 ± 1.09
B ₁	0.76 ± 0.11	1.24 ± 0.81
C ₁	0.77 ± 0.14	0.97 ± 0.78
C ₂	0.79 ± 0.17	0.71 ± 0.51
C ₃	0.64 ± 0.28	1.01 ± 0.80
D ₁ (amorph)	0.78 ± 0.11	1.00 ± 0.56
D ₂ (krist.)	0.79 ± 0.11	1.11 ± 0.74

Tabelle 10. Reaktionskinetik für die Oxidation der Proben B₁-D₁ in Abhängigkeit von der Glaskristallisation nach $(\Delta m/A)^{1/n} = K_2 t$.

Oxid. temp.	Parameter n, K ₂ , r*	B ₁		C ₁		D ₁	
		amorph	krist.	amorph	krist.	amorph	krist.
1100°C	n	0.2719	0.2975	0.2789	0.3340	0.3198	0.3112
	K ₂ × 10 ⁶	1.9679	2.4547	1.1470	2.0003	0.5895	0.1448
	r	0.9992	0.9992	0.9980	0.9967	0.9965	0.9919
1200°C	n	0.2561	0.3146	0.2695	0.2862	0.2502	0.2704
	K ₂ × 10 ⁶	20.6538	36.8129	15.1356	9.8425	2.3121	2.7733
	r	0.9979	0.9970	0.9974	0.9952	0.9967	0.9928
1300°C	n	0.3960	0.4252	0.3806	0.4422	0.3760	0.3560
	K ₂ × 10 ³	33.1890	22.9087	20.5001	13.7850	3.4710	1.6861
	r	0.9947	0.9968	0.9970	0.9964	0.9982	0.9910
1400°C	n	0.2311	0.2411	0.2584	0.2640	0.2579	0.2706
	K ₂	16.6725	14.8444	5.4075	3.5269	1.9011	1.8849
	r	0.9993	0.9993	0.9994	0.9960	0.9908	0.9898

* r = linearer Korrelationskoeffizient.

Tabelle 11. Thermische Ausdehnung in Abhängigkeit von der $Y_3Al_5O_{12}$ -
Kristallisation.

Probe	Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-6} K^{-1}$)					
	RT - 800 °C		RT - 1000 °C		RT - 1400 °C	
	amorph	krist.	amorph	krist.	amorph	krist.
B ₁	3.31	3.31	3.60	3.55	3.93	3.92
C ₁	3.19	3.20	3.50	3.49	3.70	3.82
C ₂	3.74	3.74	4.12	3.94	4.05	4.35
C ₃	3.02	3.04	3.09	3.28	3.47	3.79
D ₁	3.15	3.14	3.44	3.45	3.60	3.73
$Y_3Al_5O_{12}$ *		6.54		8.39		12.22

* nach (137).

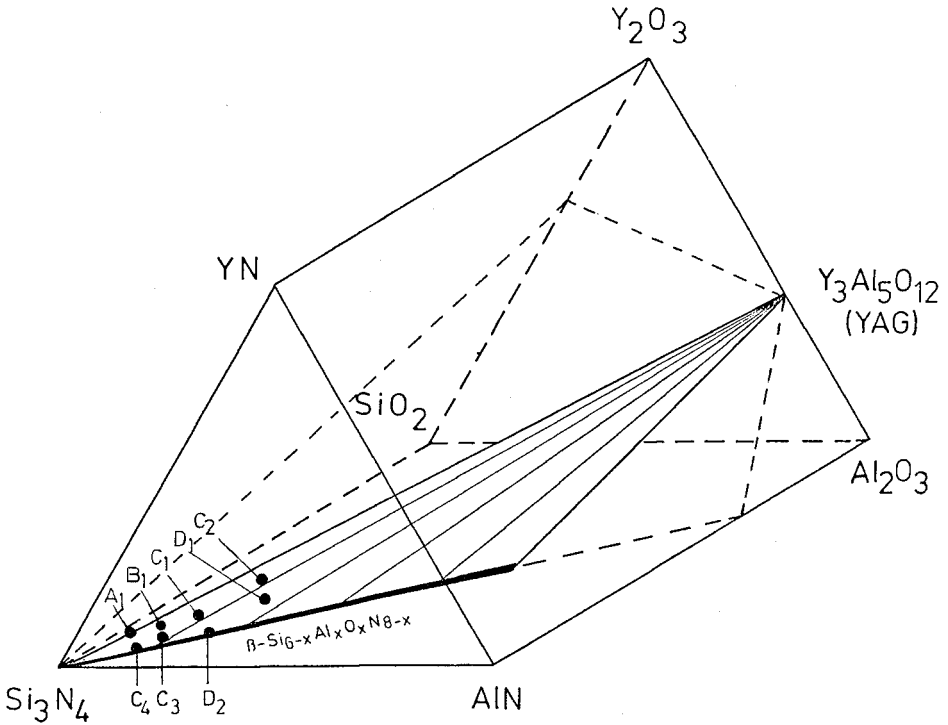


Bild 1 - Lage der Probenzusammensetzungen im Konzentrationsprisma Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 - Y_2O_3 - YN . Sämtliche Proben liegen in der Ebene, die von $\text{B-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ aufgespannt wird.

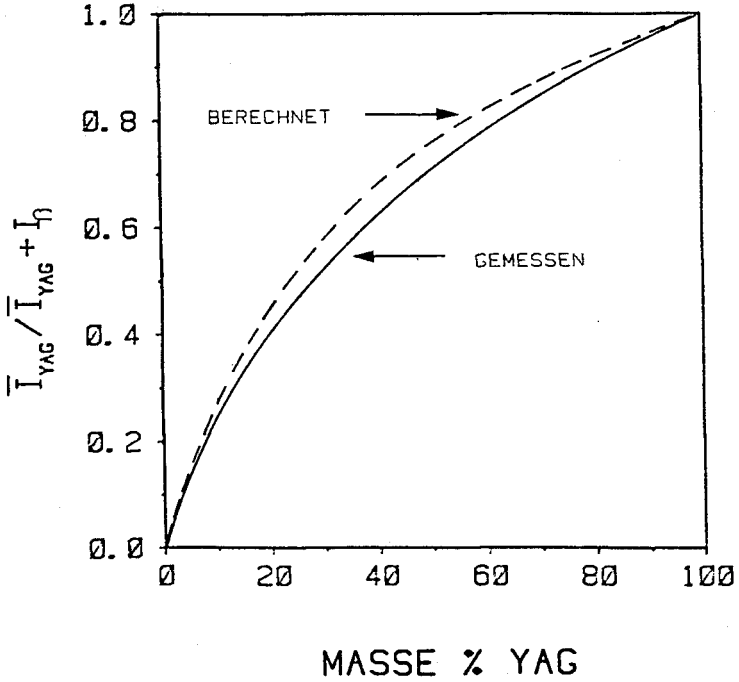


Bild 2 - Gemessene und berechnete Eichkurven für die quantitative röntgenographische Phasenanalyse der $Y_3Al_5O_{12}$ - Kristallisation in einer β -Sialonmischkristallmatrix. Die Eichkurven gelten für die Probe C₁.

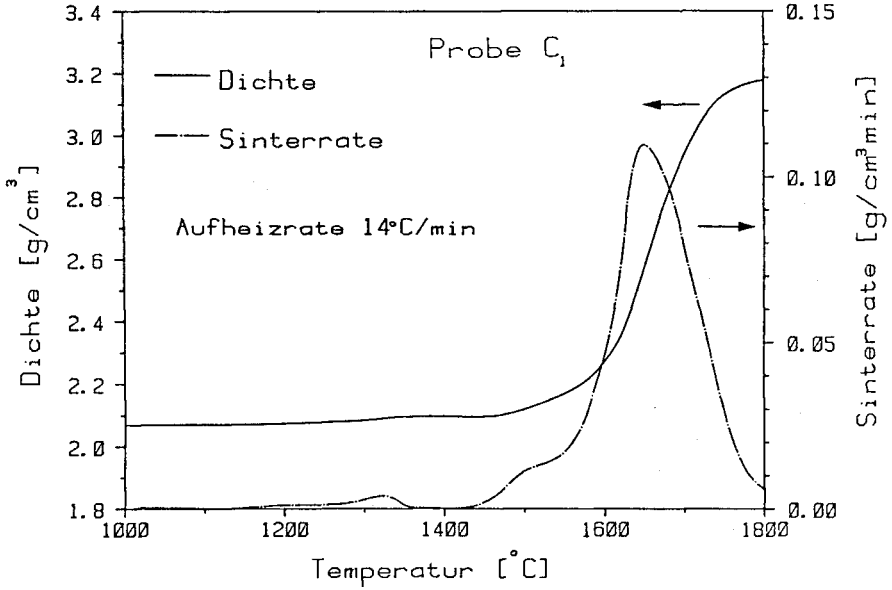


Bild 3 - Temperaturabhängigkeit von Dichte und Sinterrate der Probe C₁ beim Aufheizen mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 14°C/min.

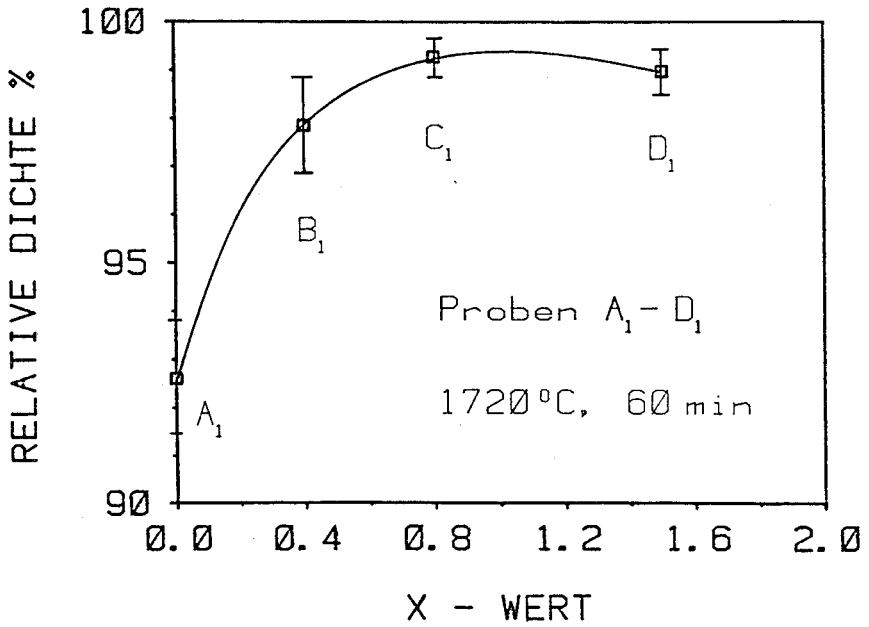
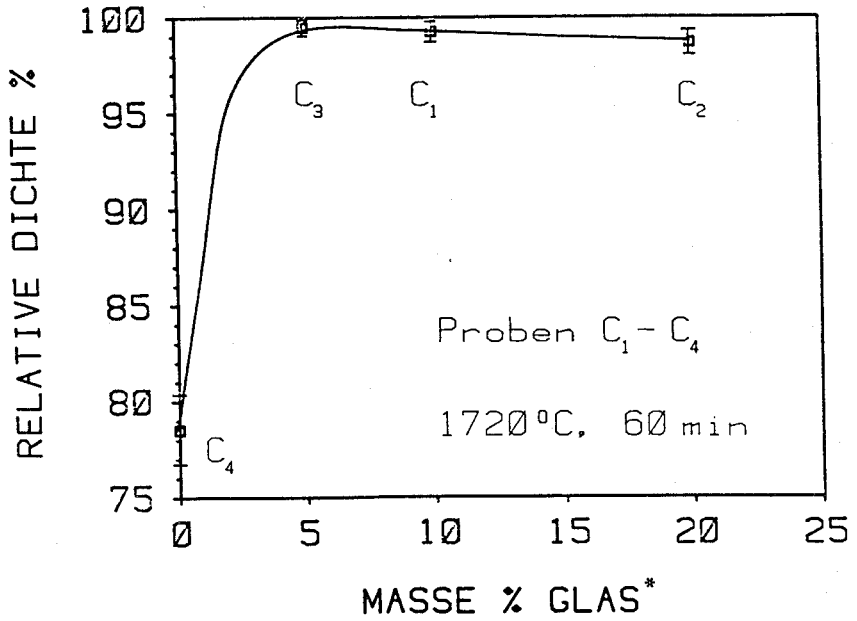


Bild 4 - Dichte der bei 1720°C gesinterten Proben A₁-D₁ in Abhängigkeit von der β -Sialonmischkristallzusammensetzung β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}.



* Glaszusammensetzung nominal $Y_2O_3/Al_2O_3 = 3/5$

Bild 5 - Einfluß der Schmelzphasenmenge auf die Sinterdichte einer β -Si_{5.2}Al_{0.8}O_{0.8}N_{7.2}-Mischkristallkeramik nach 1 h isothermer Haltezeit bei 1720°C.

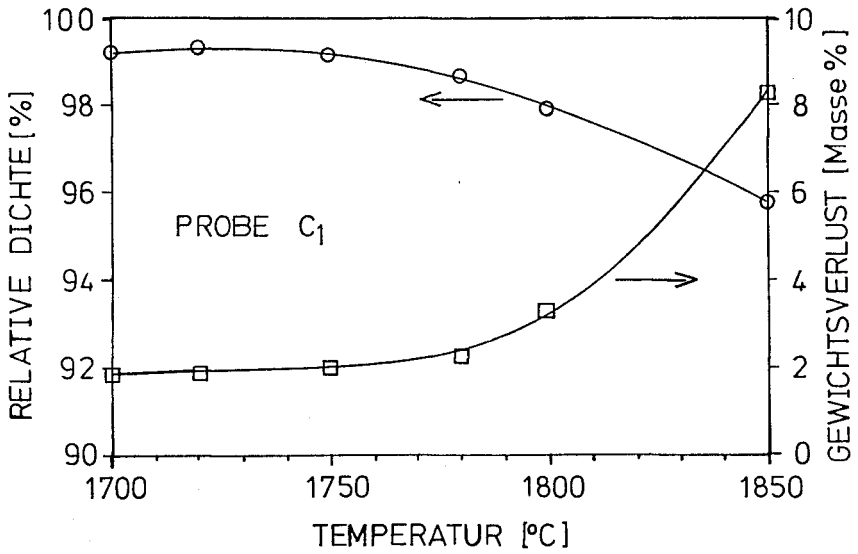


Bild 6 - Temperaturabhängigkeit von Dichte und Gewichtsverlust der Probe C₁ nach einstündiger Haltezeit.

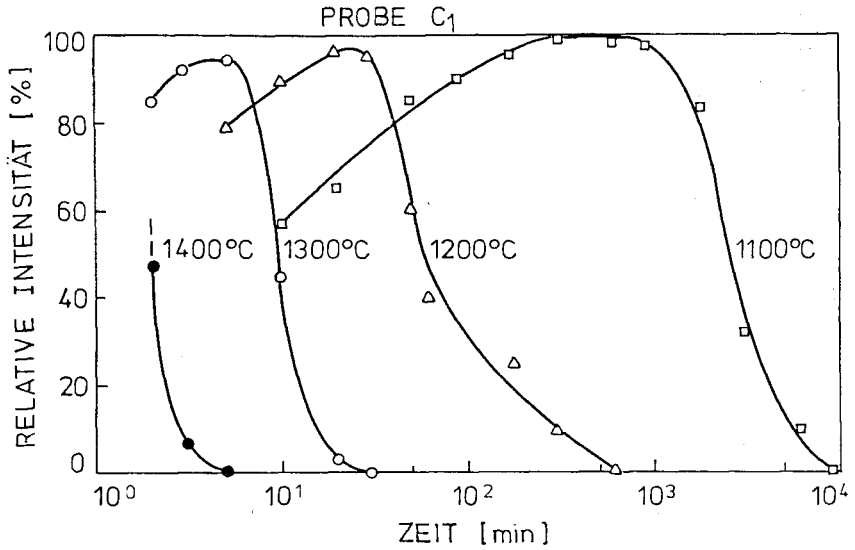


Bild 7 - Relative Intensität des (102)-Röntgenreflexes von Y_2SiAlO_5N in der Probe C₁ als Funktion der Glühzeit und -temperatur bei der Kristallisationsauslagerung.

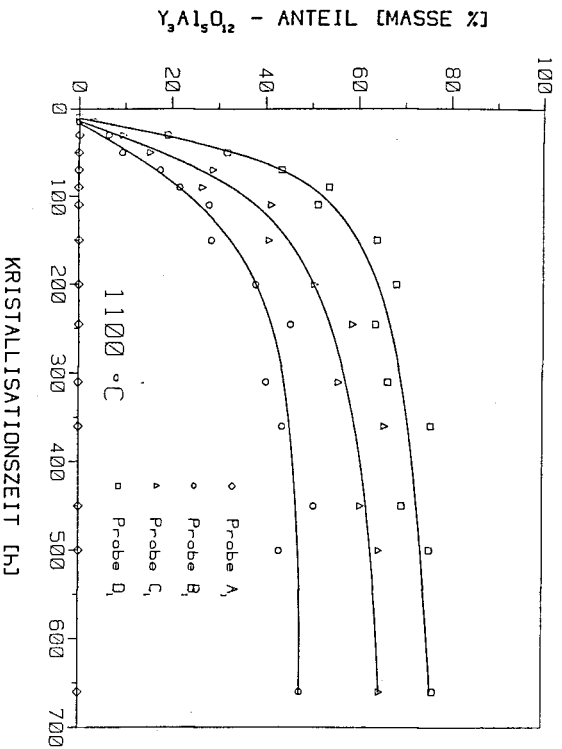


Bild 8a

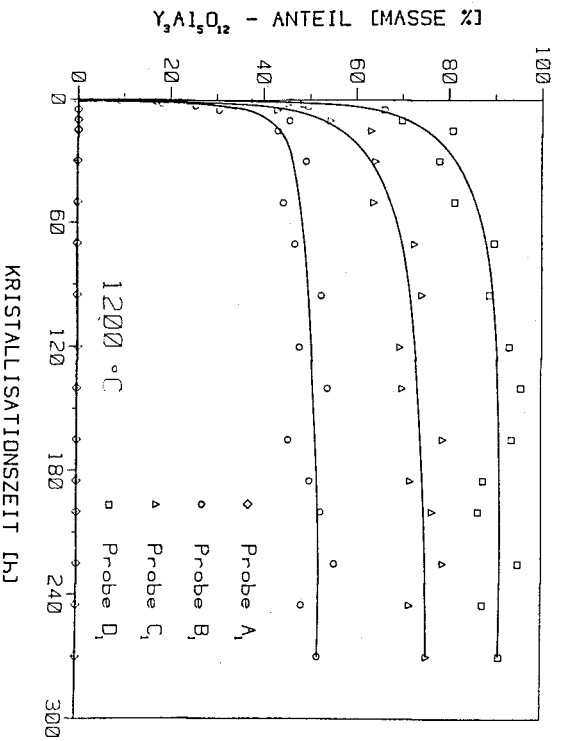


Bild 8b

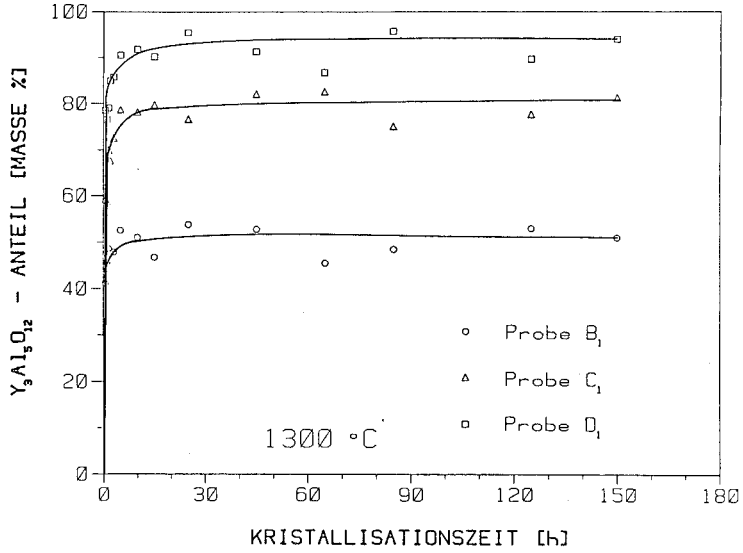


Bild 8c

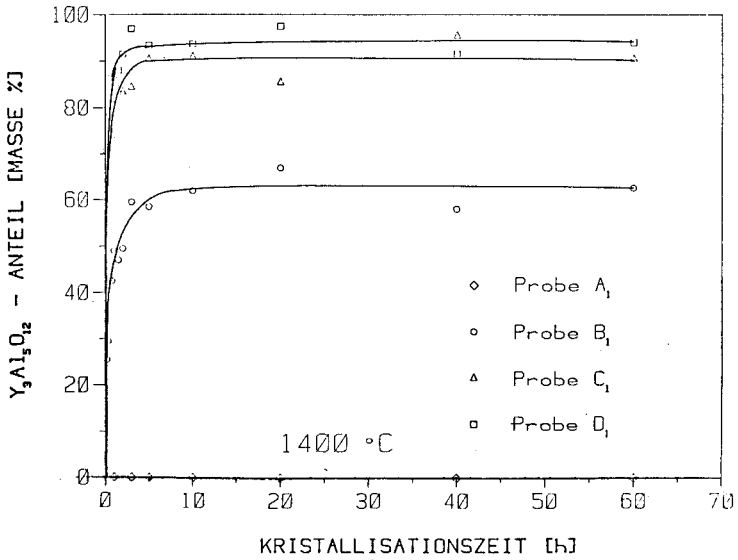


Bild 8d

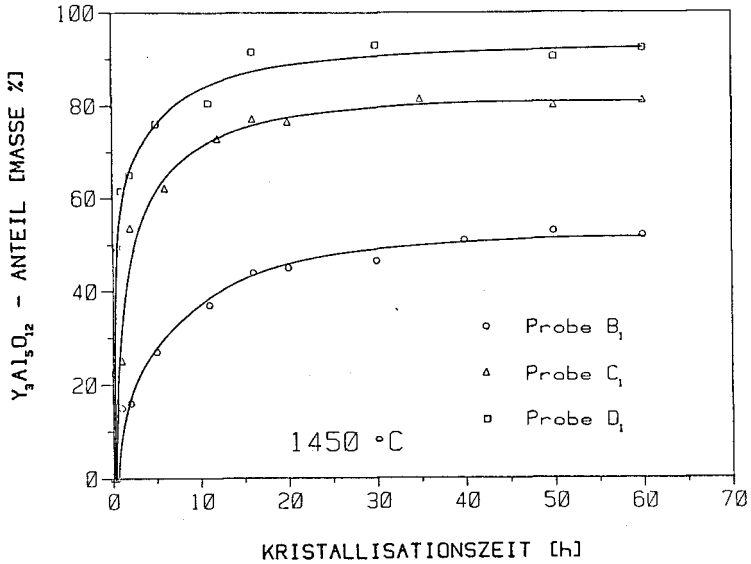


Bild 8e

Bild 8a-e - Zeitabhängigkeit der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation aus der Glasphase in den Proben A_1 - D_1 bei a) $1100^\circ C$, b) $1200^\circ C$, c) $1300^\circ C$, d) $1400^\circ C$ und e) $1450^\circ C$. 100% auf der Ordinatenachse bedeuten, daß sämtliches Y_2O_3 für die Bildung von $Y_3Al_5O_{12}$ verbraucht wurde.

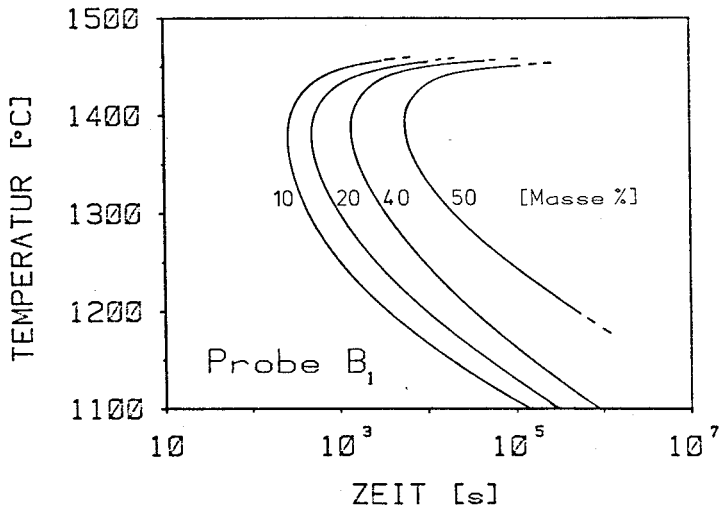


Bild 9a

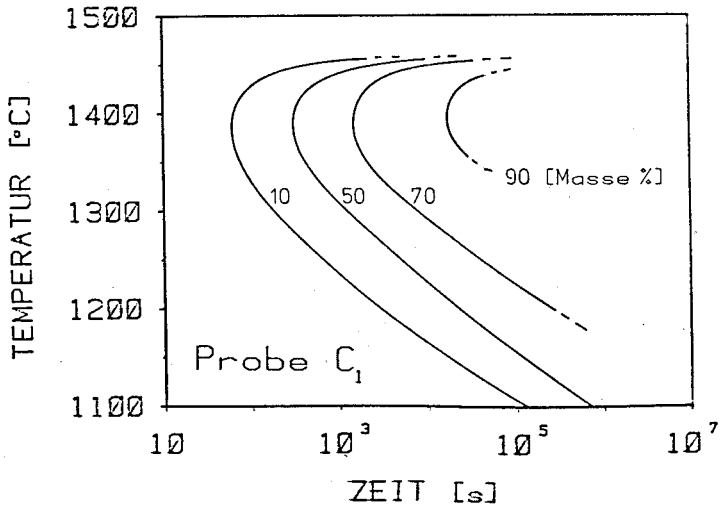


Bild 9b

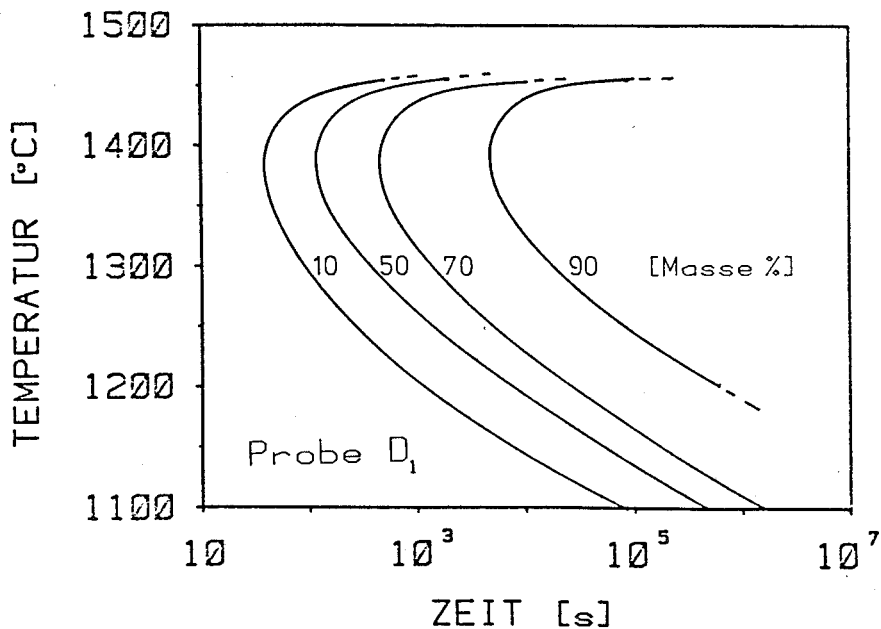


Bild 9c

Bild 9a-c - Zeit-Temperatur-Umwandlungskurven (ZTU) der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation aus der Glasphase in den Proben a) B_1 , b) C_1 sowie c) D_1 . Das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit tritt bei sämtlichen Proben bei 1380°C auf.

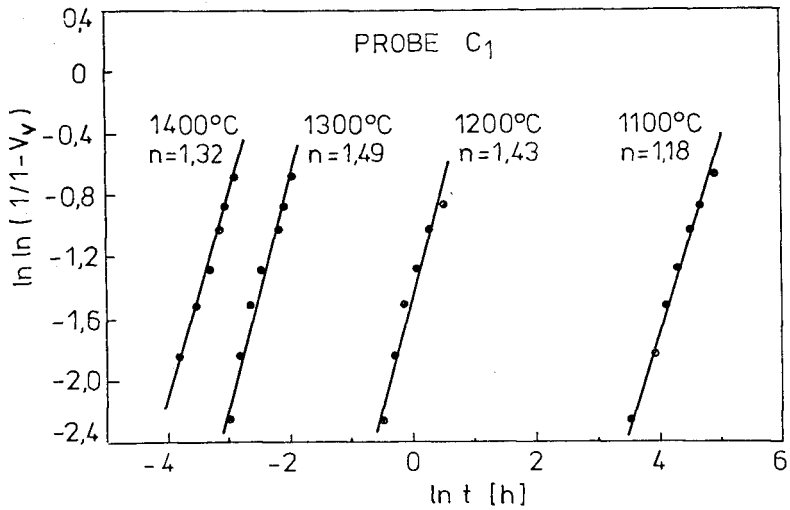


Bild 10 - Auswertung der Kristallisationskinetik von $Y_3Al_5O_{12}$ nach der Johnson-Mehl-Avrami Gleichung [4.1]. Aus der Steigung der $\ln \ln (1/1-V_v)$ gegen $\ln t$ - Auftragung ergibt sich der den Reaktionsmechanismus kennzeichnende Zeitexponent n .

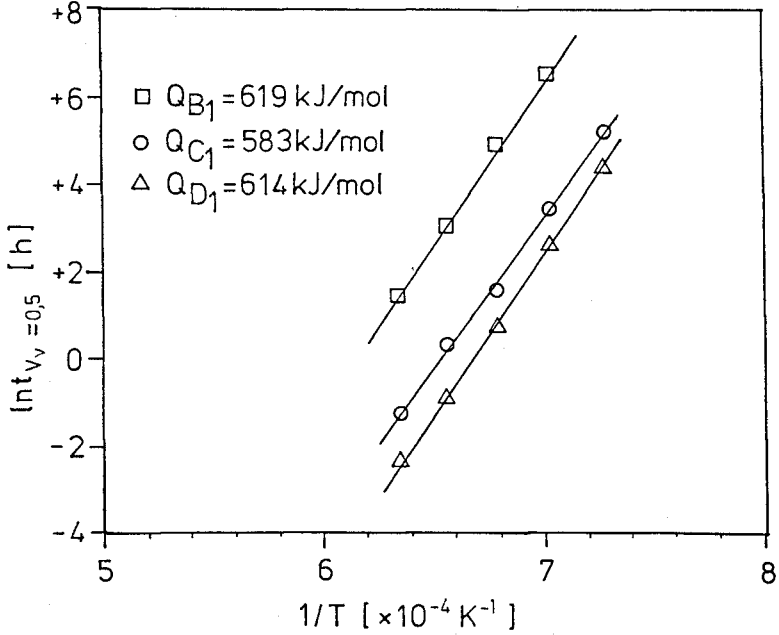


Bild 11 - Ermittlung der Aktivierungsenergien für die $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation aus der Steigung der $\ln t$ gegen $1/T$ -Auftragung. Für die Proben B₁, C₁ und D₁ ergeben sich Aktivierungsenergien von 619, 583 und 614 kJ/mol.

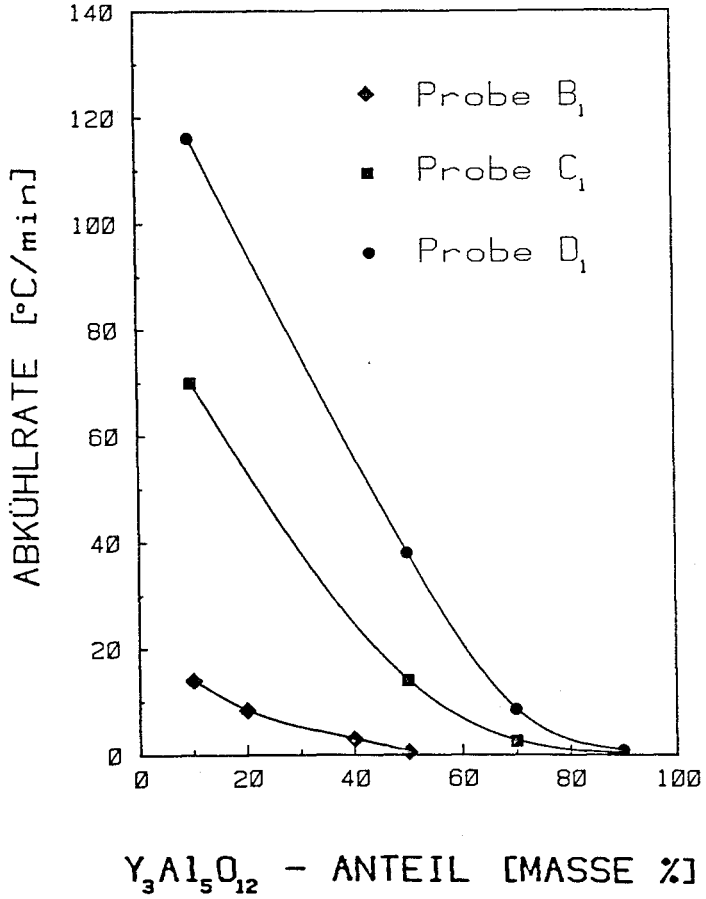


Bild 12 - Notwendige Abkühlgeschwindigkeiten für die Unterdrückung der $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristallisation in den Proben B₁-D₁. Die Abkühlkurven wurden aus den ZTU-Kurven nach der Beziehung [4.5] ermittelt.

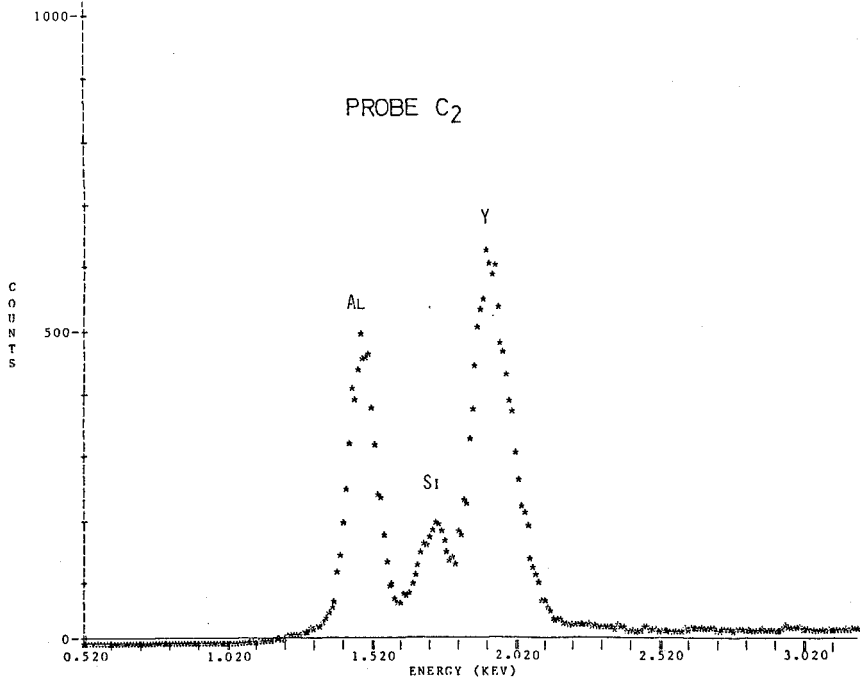


Bild 13 - EDS-Spektrum eines aus der Glasphase in der Probe C₂ auskristallisierten Y₃Al₅O₁₂-Teilchens. Außer den Y- und Al-Peaks ist ebenfalls ein deutlicher Si-Peak zu erkennen, der von im Y₃Al₅O₁₂ gelösten Si stammt.

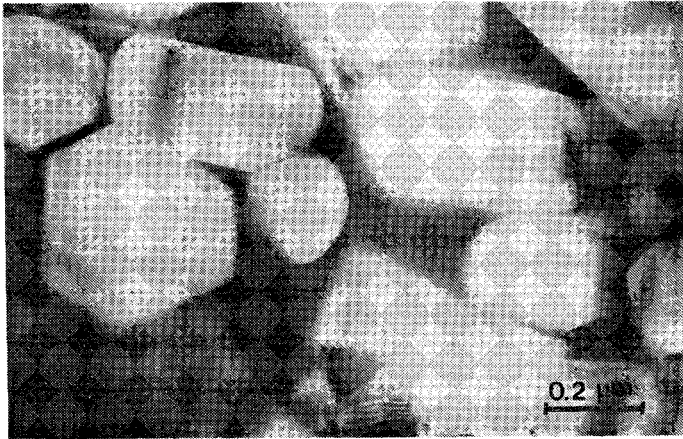


Bild 14a

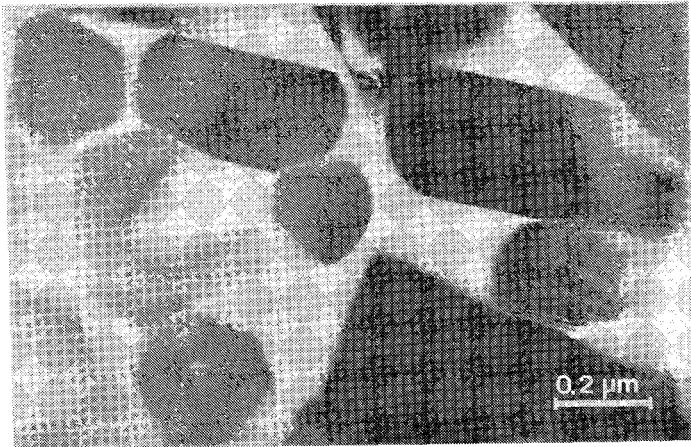


Bild 14b

Bild 14a-b - TEM-Gefügebild eines glasphasenreichen Bereichs in der Probe C₂ nach dem Sintern. Die Hellfeldabbildung a) und insbesondere die Dunkelfeldabbildung b) zeigen deutlich die Verteilung der Glasphase zwischen den β -Sialonmischkristallkörnern.

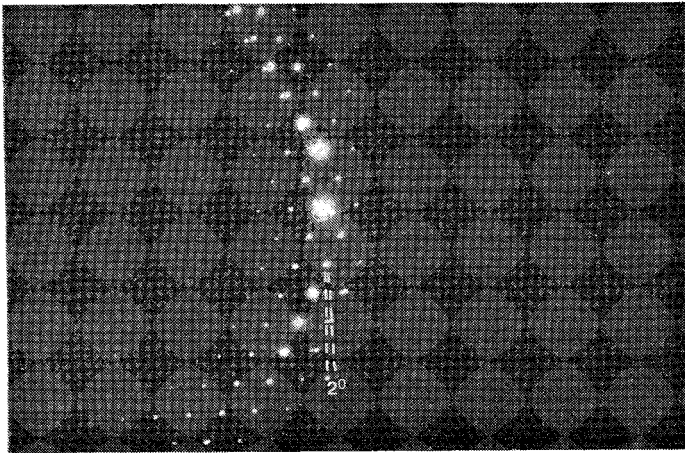
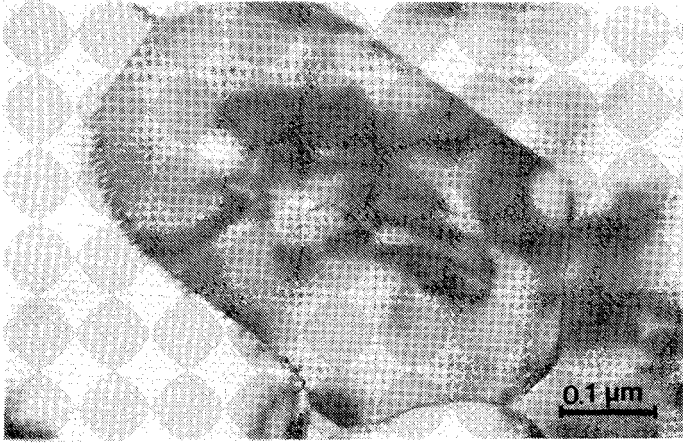


Bild 15 - TEM-Hellfeldabbildung einer glasphasenfreien 2° -Kleinwinkelkorngrenze zwischen zwei β -Sialonmischkristallkörnern in der Probe C₂.

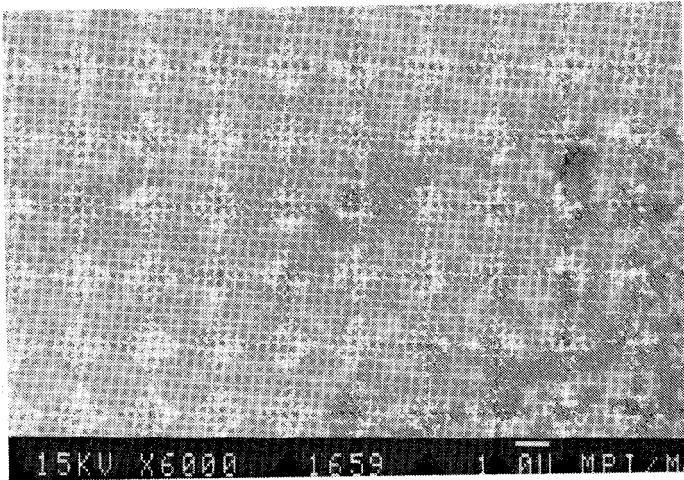


Bild 16a

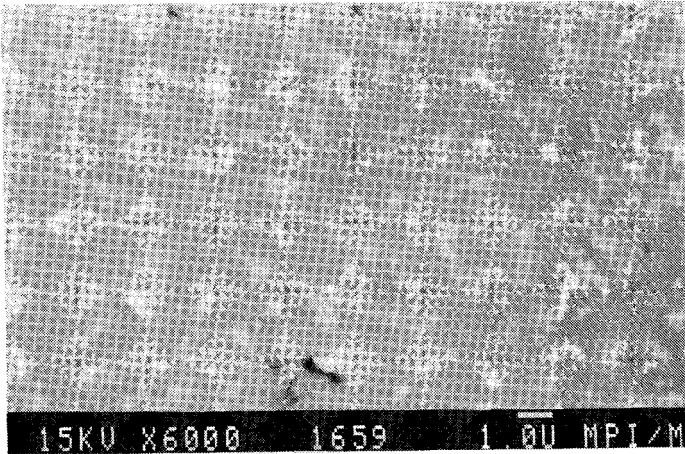


Bild 16b

Bild 16a,b - REM-Gefügebilder eines ungeätzten Anschliffes der Probe C₂ nach dem Sintern beim 1720°C, 1 h a) sowie nach Auskristallisation der Glasphase bei 1400°C, 10 h b). Die hellen Bereiche sind in Bild 16a die Y-reiche Glasphase bzw. in Bild 16b der Y-Al-Granat, Y₃Al₅O₁₂.

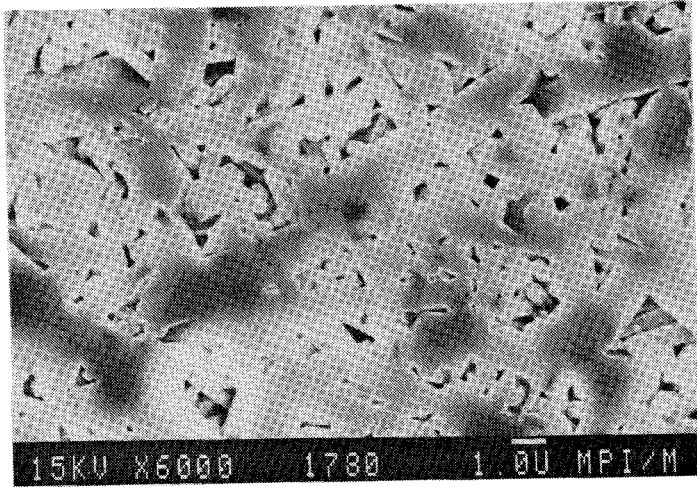


Bild 17a

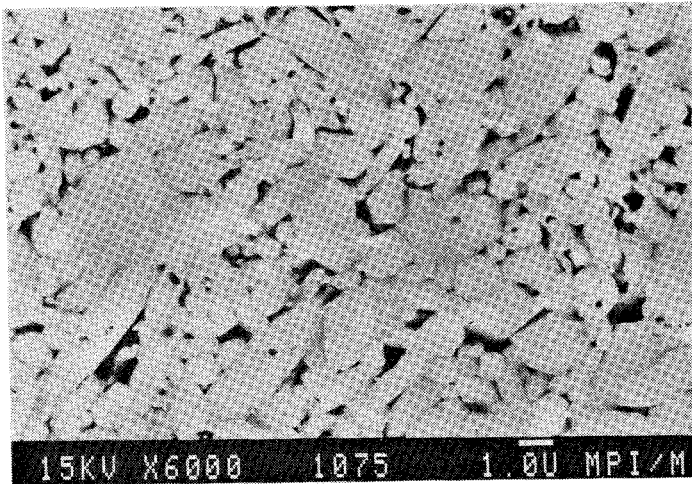


Bild 17b

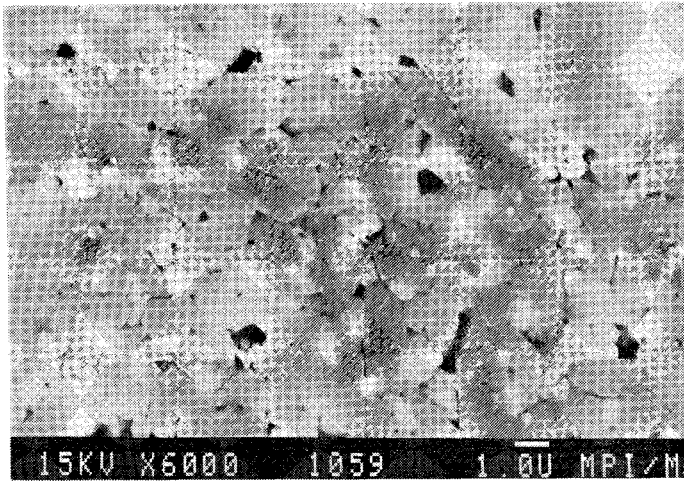


Bild 17c

Bild 17a-c - REM-Gefügebilder von in NaOH (1 min, 340°C) geätzten Anschliffen der Proben a) A₁, b) B₁ und c) D₁. In gleicher Reihenfolge nimmt die Korngröße \bar{d} der β -Sialonmischkristallkörner deutlich ab.

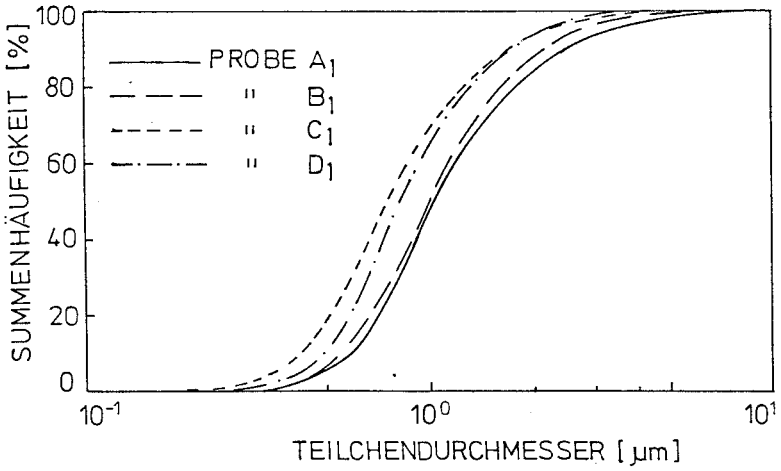


Bild 18a

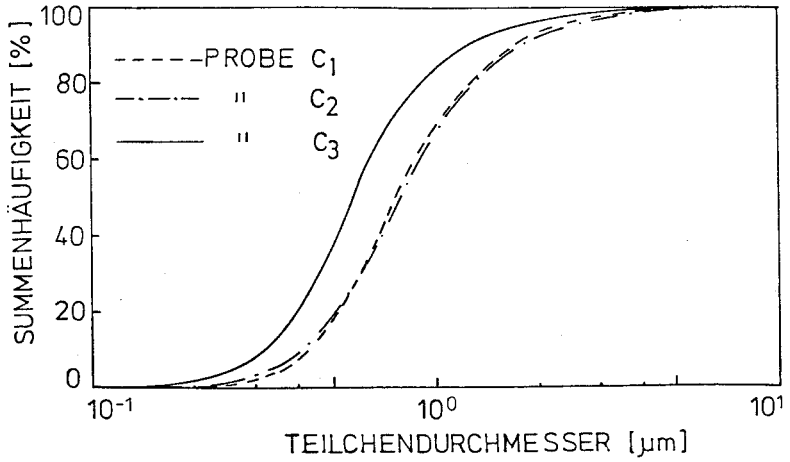


Bild 18b

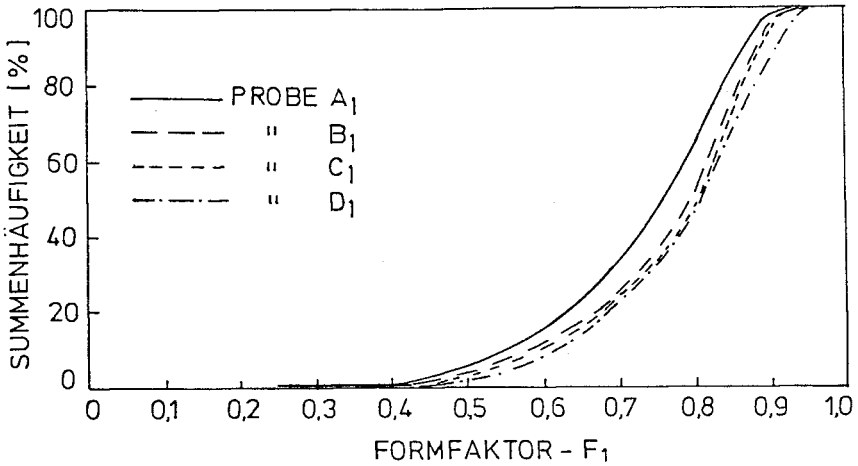


Bild 18c

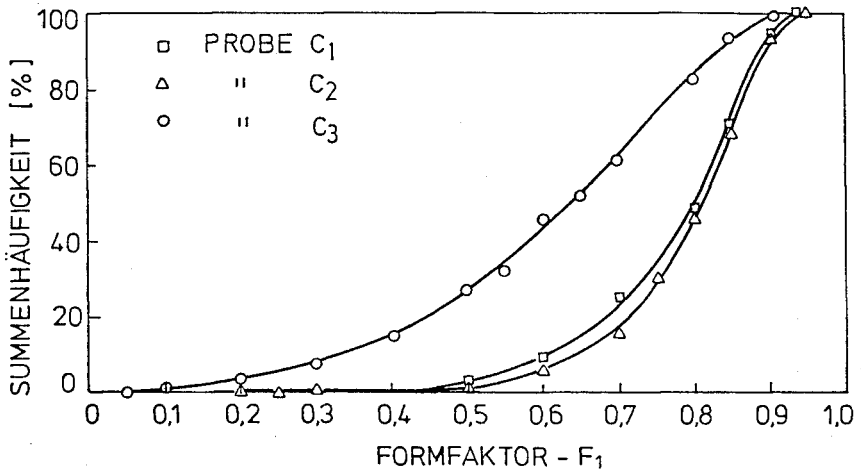


Bild 18d

Bild 18a-d - Summenhäufigkeitskurven der Teilchengröße d a,b) sowie des Formfaktors F_1 c,d) der β -Sialonmischkristallkörner in den Proben A₁, B₁, C₁, C₂, C₃ und D₁.

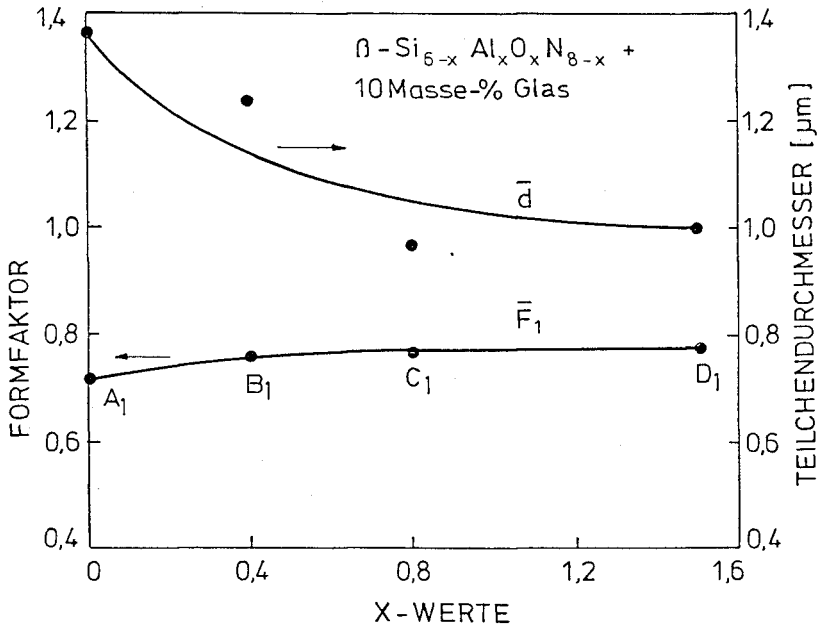


Bild 19 - Mittlerer Teilchendurchmesser \bar{d} und Formfaktor \bar{F}_1 in den Proben A_1 , B_1 , C_1 und D_1 . Mit steigendem Al- und O-Gehalt des β -Sialonmischkristalls aber konstanten Glasanteil nimmt \bar{d} ab und \bar{F}_1 zu.

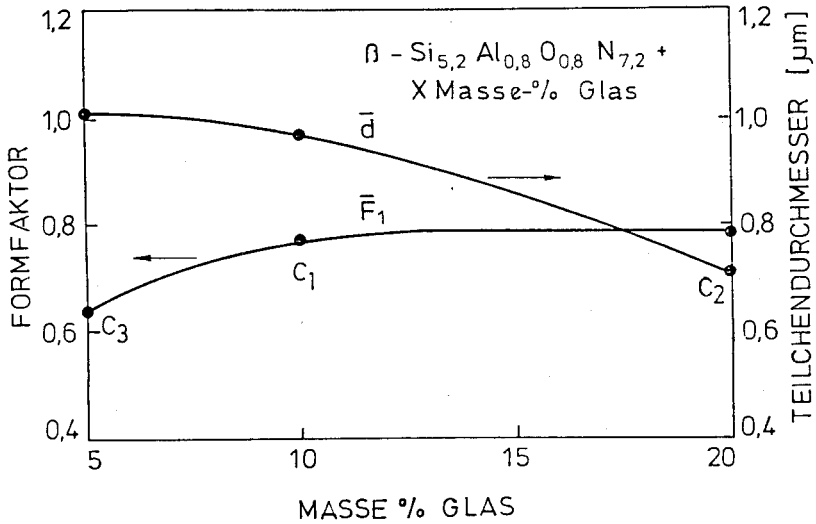


Bild 20 - Mittlerer Teilchendurchmesser \bar{d} und Formfaktor \bar{F}_1 in den Proben C_1 , C_2 und C_3 in denen der Glasgehalt von 5 Masse% auf 20 Masse% zunimmt. Mit steigendem Glasgehalt nimmt \bar{d} ab und \bar{F}_1 zu.

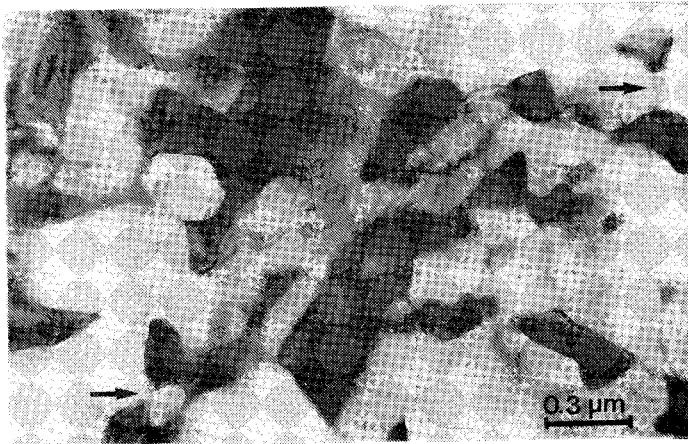


Bild 21 - TEM-Hellfeldaufnahme eines Gefügeausschnitts in der Probe C₂ nach 10 h Kristallisationsglühung bei 1400°C. Die durch dunklen Absorptionskontrast charakterisierten Y₃Al₅O₁₂-Kristalle treten deutlich hervor. An den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen sind noch vorhandene Glasphasenanteile zu erkennen.

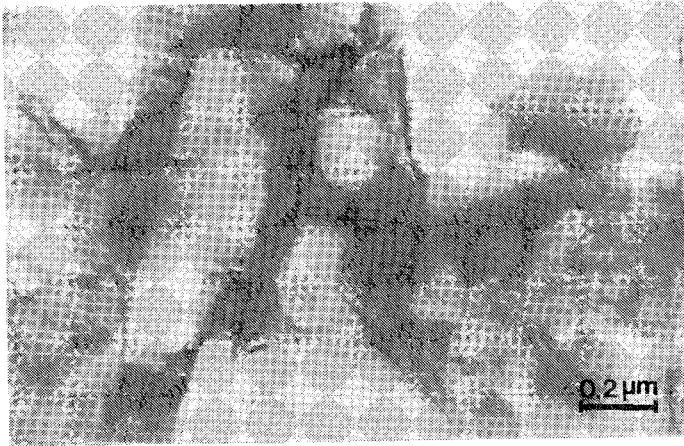


Bild 22a

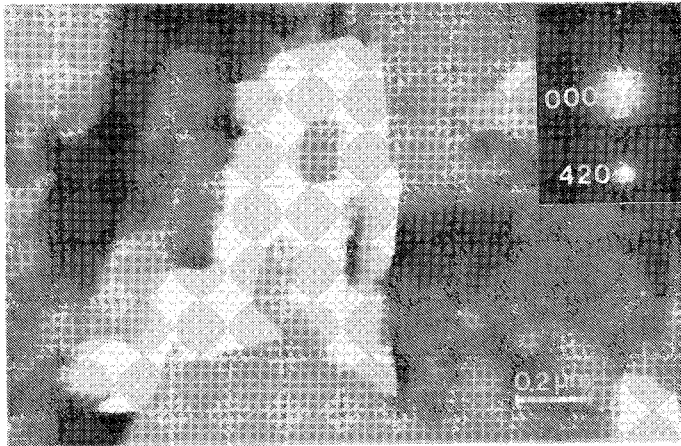


Bild 22b

Bild 22a,b - TEM-Aufnahme eines großen, mehrere β -Sialonmischkristallkörner umschließenden $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristalls. a) Hellfeldaufnahme und b) Dunkel-feldaufnahme.

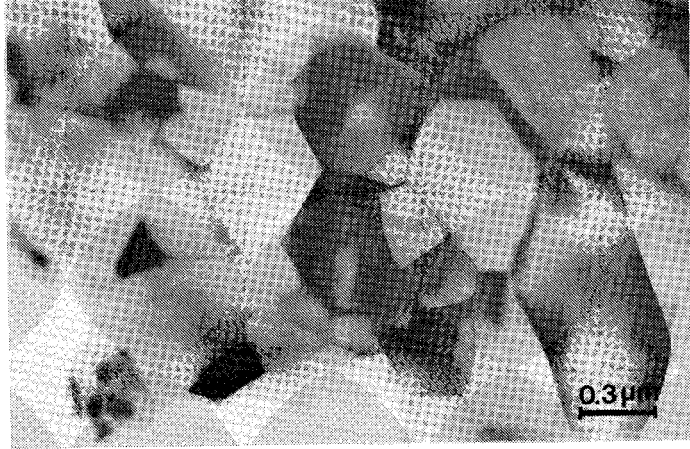


Bild 23a

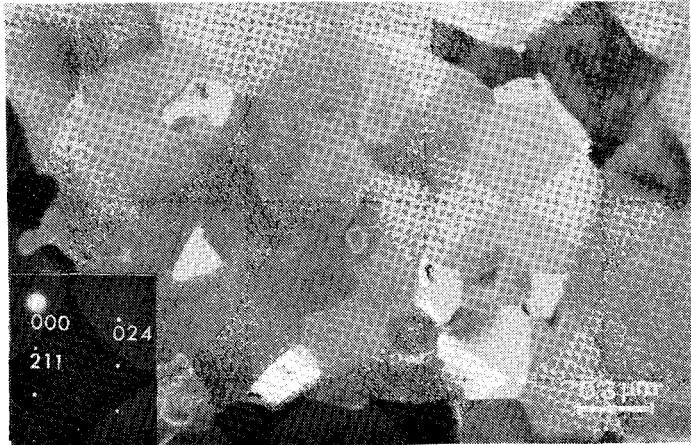


Bild 23b

Bild 23a,b - TEM-Hellfeld a) und Dunkelfeldaufnahmen b) eines größeren Gefügeausschnittes in der auskristallisierten Probe C₃. Die Y₃Al₅O₁₂-Kristalle weisen über fast den gesamten Gefügeausschnitt die gleiche kristallographische Orientierung auf.

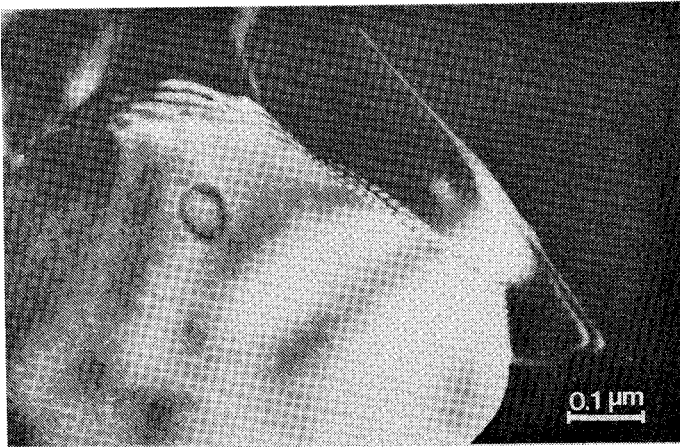


Bild 24a

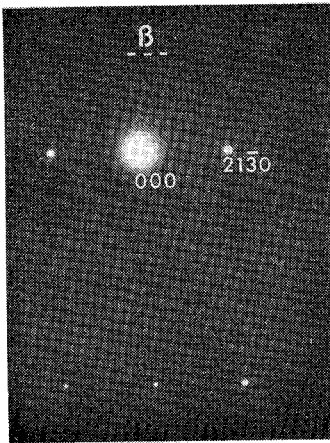


Bild 24b

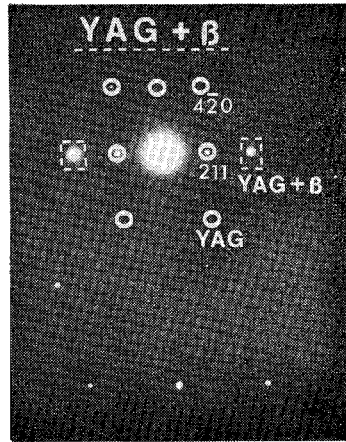


Bild 24c

Bild 24a-c - TEM-Dunkelfeldabbildung einer speziellen Korngrenze zwischen β -Sialonmischkristall und $Y_3Al_5O_{12}$ a). Die Bilder 24 b) und c) zeigen die Beugungsdiagramme des Mischkristalls sowie von $Y_3Al_5O_{12}$ und lassen eine Korngrenze mit der Orientierung $(21\bar{3}0)_\beta // (422)_{YAG}$ erkennen.

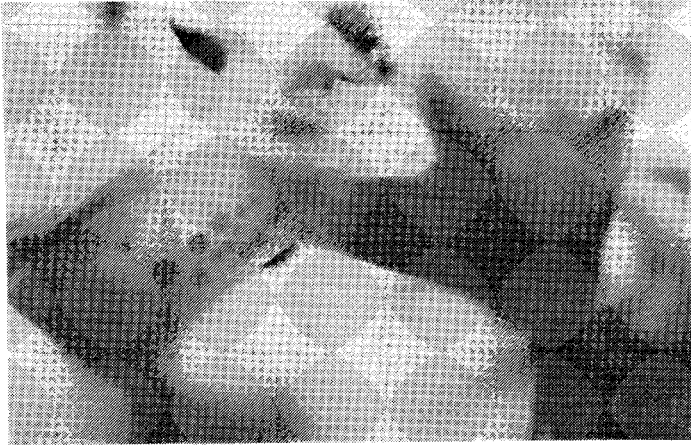


Bild 25 - TEM-Hellfeldabbildung eines großen $Y_3Al_5O_{12}$ -Korns in der Probe C_2 . Im $Y_3Al_5O_{12}$ sind deutlich isometrische Ausscheidungen mit stärkerem Absorptionskontrast als die $Y_3Al_5O_{12}$ -Matrix zu erkennen. Die röntgenographische Phasenanalyse sowie der Absorptionskontrast deuten auf $Y_4Si_xAl_{2-x}O_{9-x}N_x$ (YAM-ss) mit $0 < x \ll 2$ hin.

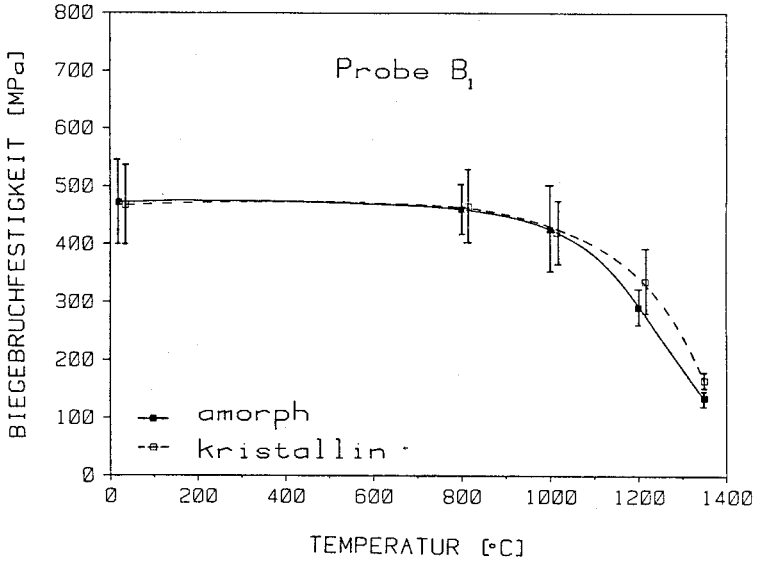


Bild 26a

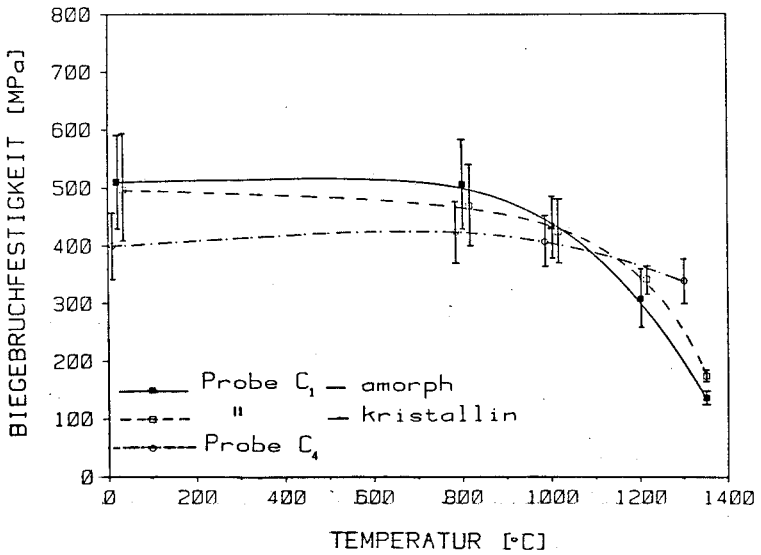


Bild 26b

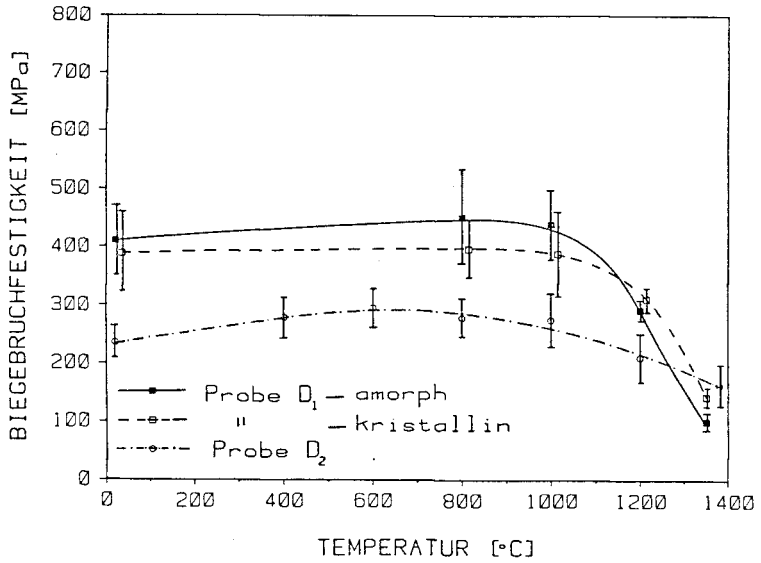


Bild 26c

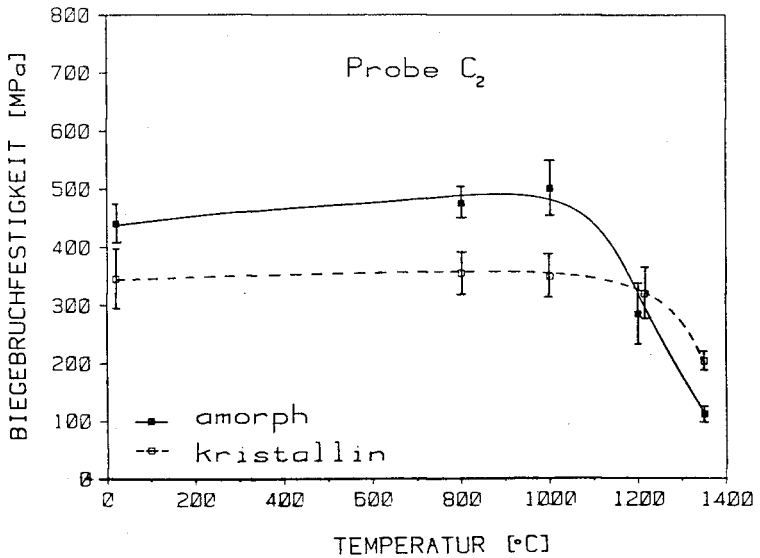


Bild 26d

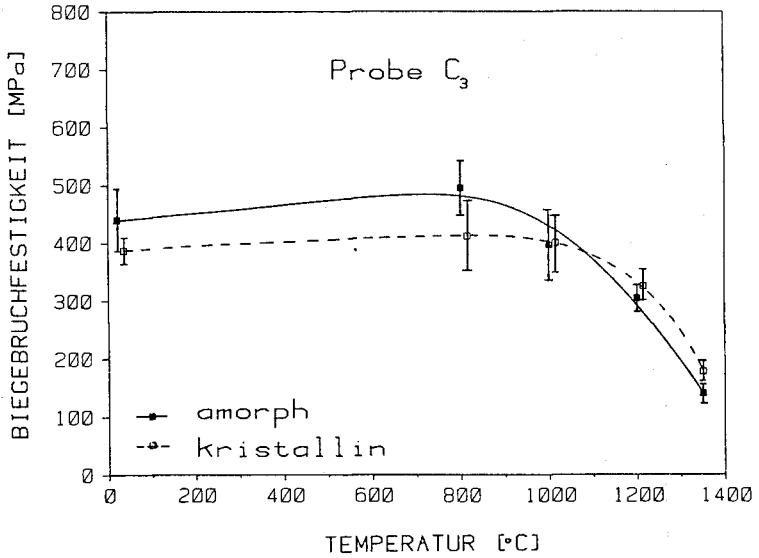


Bild 26e

Bild 26a-e - Vierpunktbiegebruchfestigkeit der Proben B₁, C₁, C₂, C₃, C₄, D₁ und D₂ vor und nach der Glasphasenkristallisation (1400°C, 10 h) in Abhängigkeit von der Prüftemperatur.

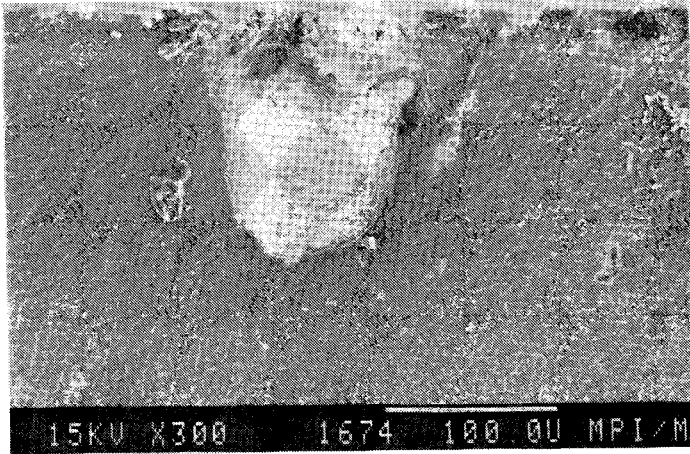


Bild 27a

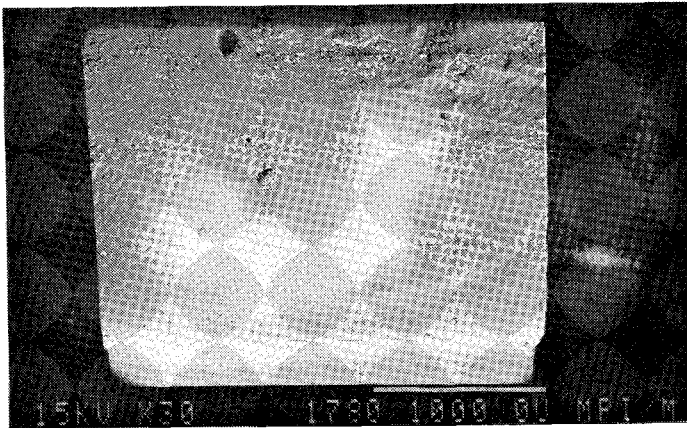


Bild 27b

Bild 27a,b - REM-Bruchflächenaufnahme der bei Raumtemperatur gebrochenen Proben C₂ a) und D₁ b) der Rißursprung ist jeweils an bis zu 100 µm großen Gefügefehlern zu erkennen.

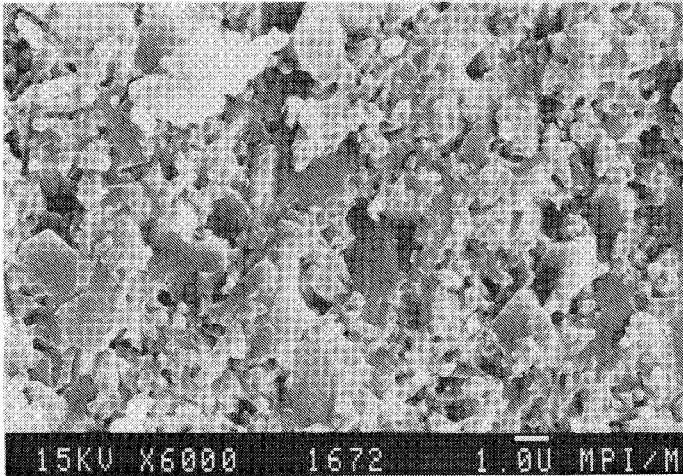


Bild 28a

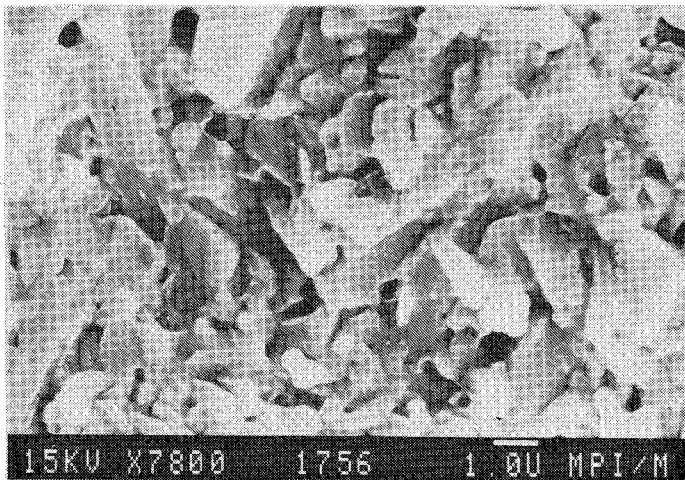


Bild 28b

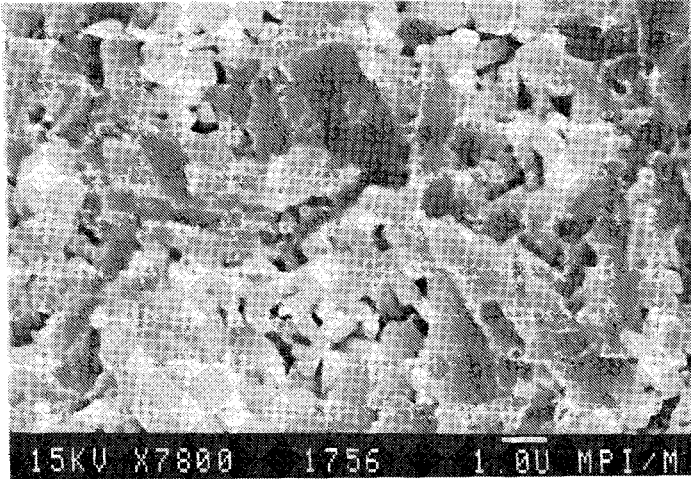


Bild 28c

Bild 28a-c - REM-Bruchflächenaufnahmen der Probe C₁, die bei Raumtemperatur a), bei 1000°C b) und nach Auskristallisation der Glasphase c) gebrochen worden war. Deutlich sind in allen Aufnahmen transkristalline Bruchanteile zu erkennen.

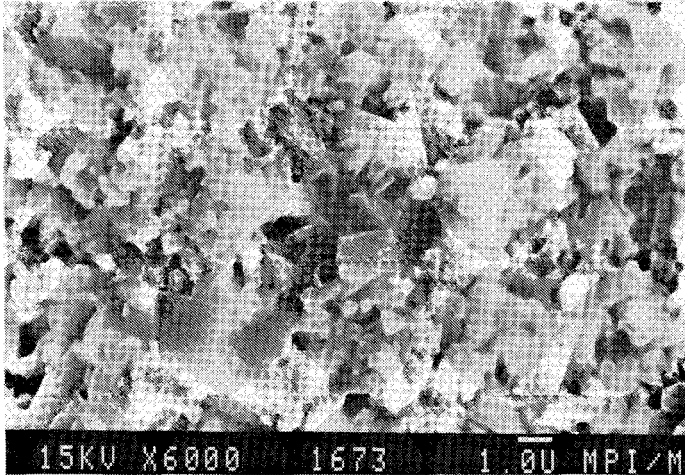


Bild 29a

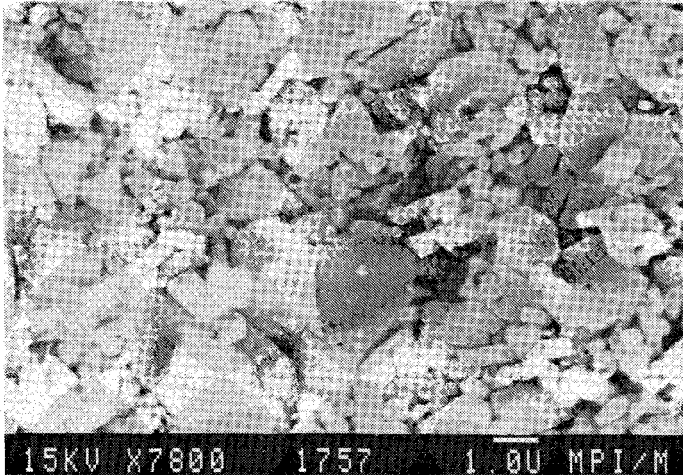


Bild 29b

Bild 29a,b - REM-Bruchflächenaufnahmen der Probe C₂, die im gesinterten a) sowie im auskristallisierten Zustand b) bei 1200°C gebrochen wurde. Die Bruchfläche Bild 29b war in NaOH (340°C, 30 s) geätzt.

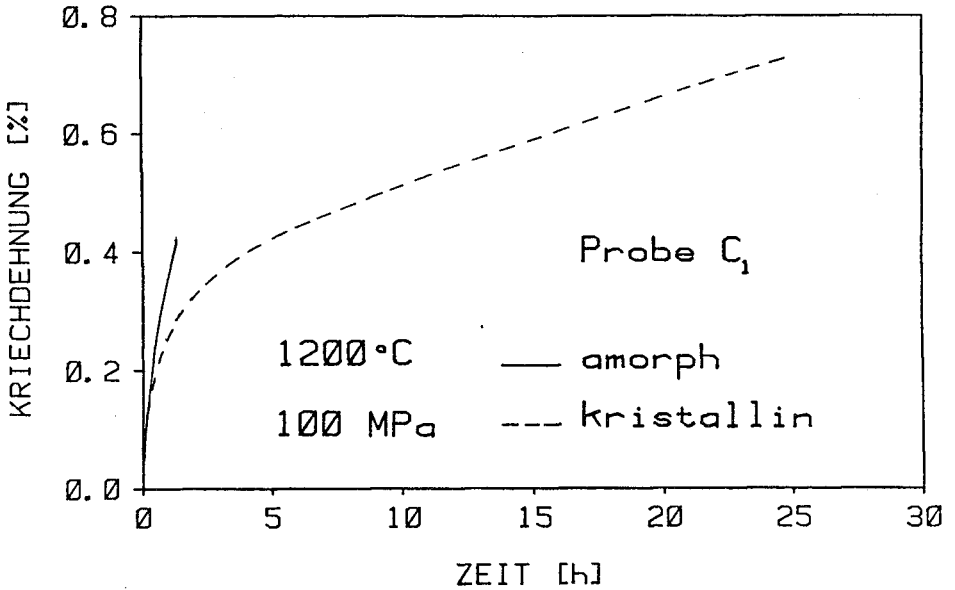


Bild 30 - Kriechverhalten der Probe C₁ unter konstanter Last (100 MPa) bei 1200°C. Die durchgezogene Kurve zeigt die Kriechdehnung der gesinterten, die gestrichelte Kurve die der zusätzlich auskristallisierten Probe. Die auskristallisierte Probe erreicht den sekundären Kriechbereich, während die gesinterte, glasphasenreiche Probe schon nach 1.15 h noch im primären Kriechbereich versagt.

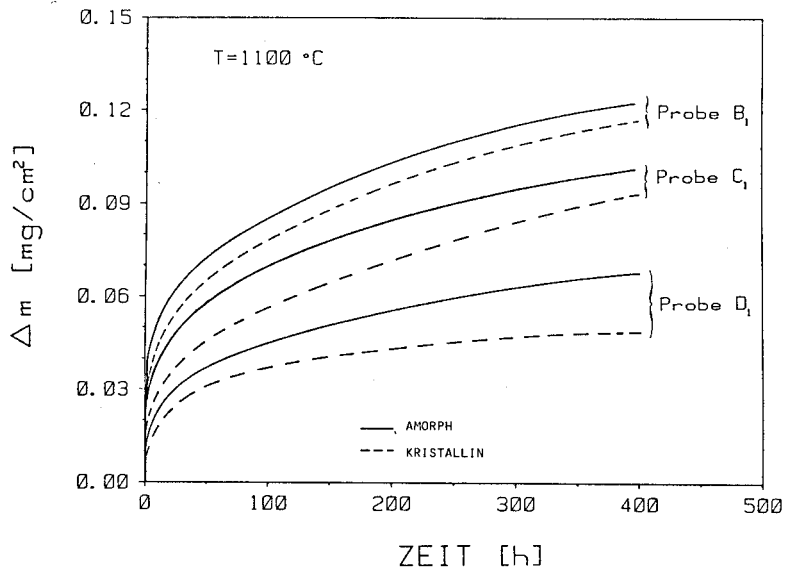


Bild 31a

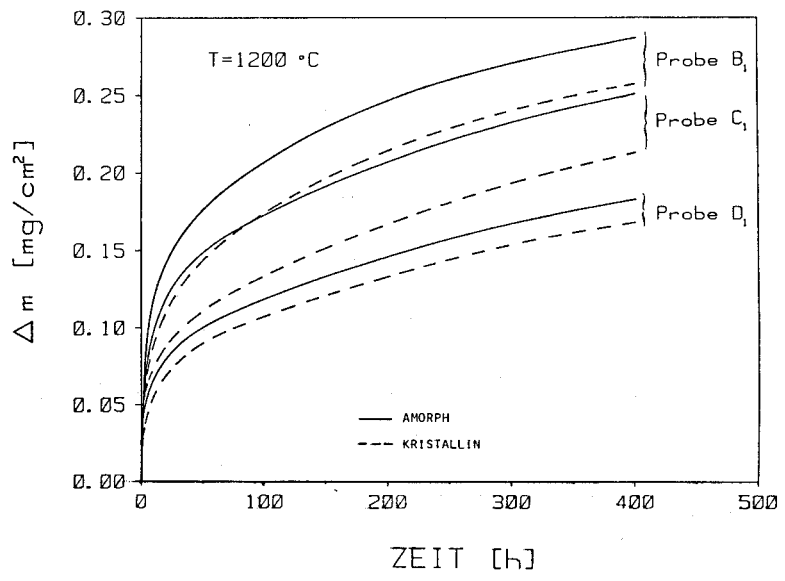


Bild 31b

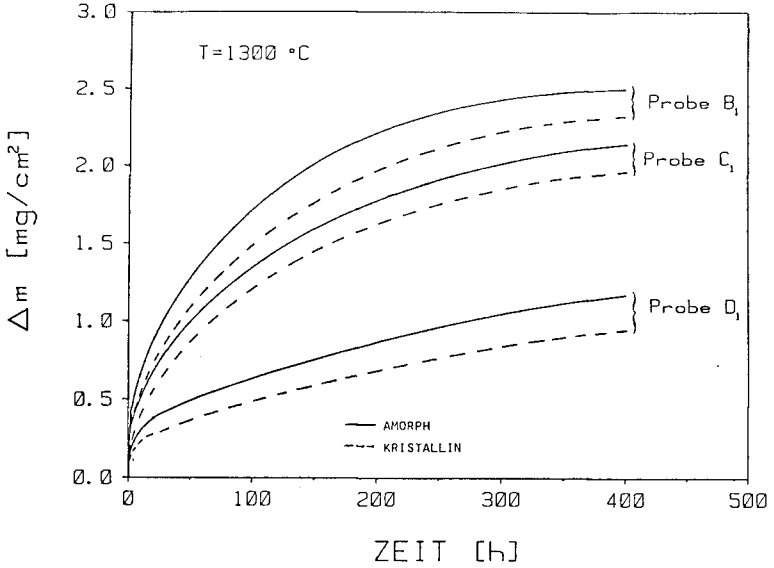


Bild 31c

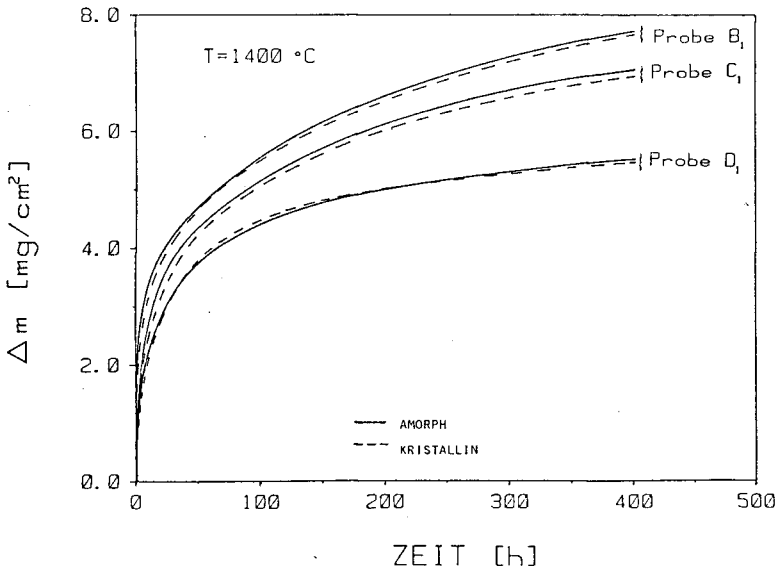


Bild 31d

Bild 31a-d - Oxidationsisothermen der Proben B₁, C₁ und D₁ im gesinterten und auskristallisierten Zustand bei 1100°C a), 1200°C b), 1300°C c) und 1400°C d).

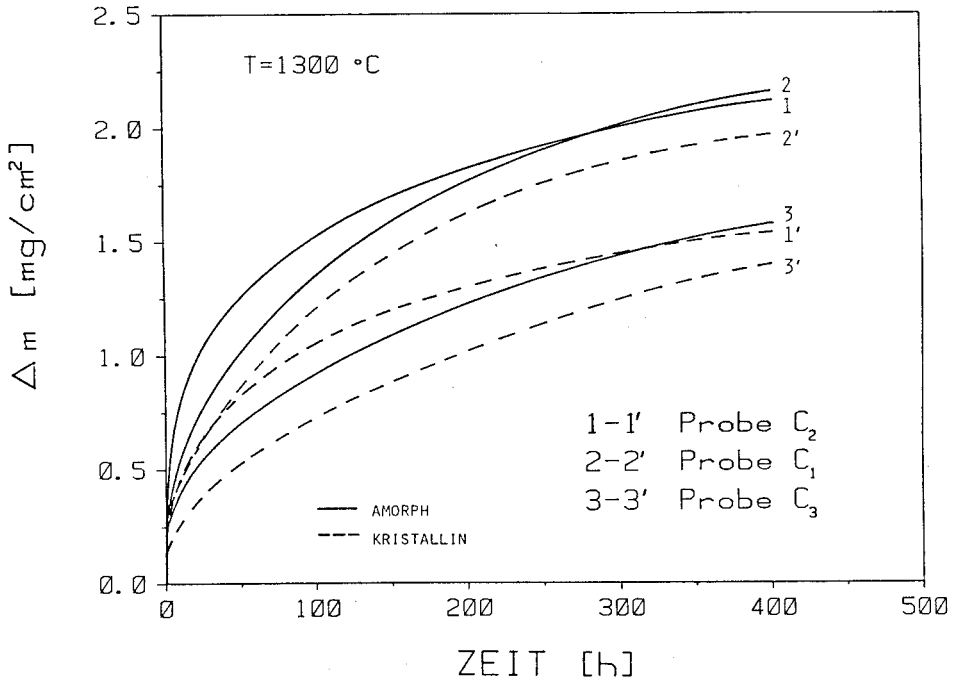


Bild 32 - Oxidationsisothermen bei 1300°C der Proben C₁-C₃ mit unterschiedlichem Glasgehalt im gesinterten sowie Y₃Al₅O₁₂-Gehalt im auskristallisierten Zustand.

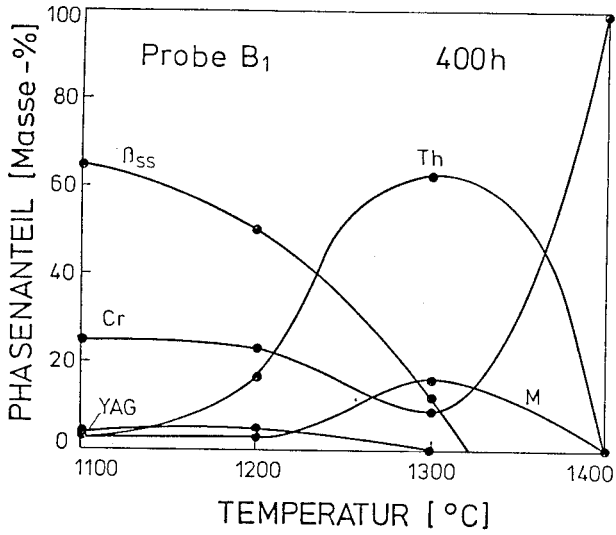


Bild 33a

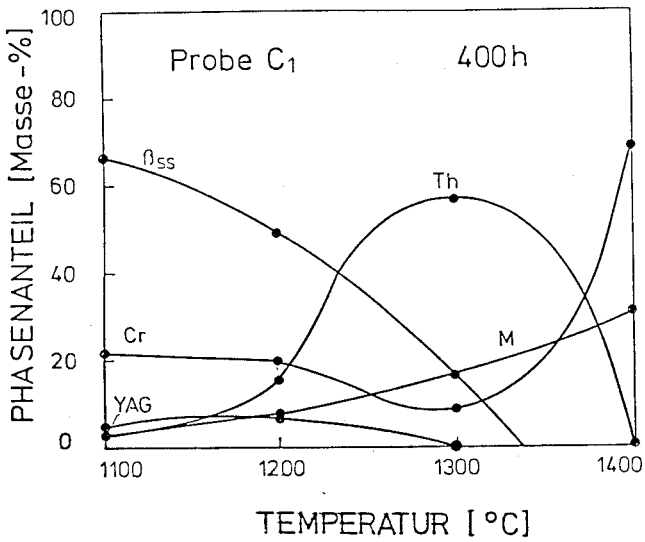


Bild 33b

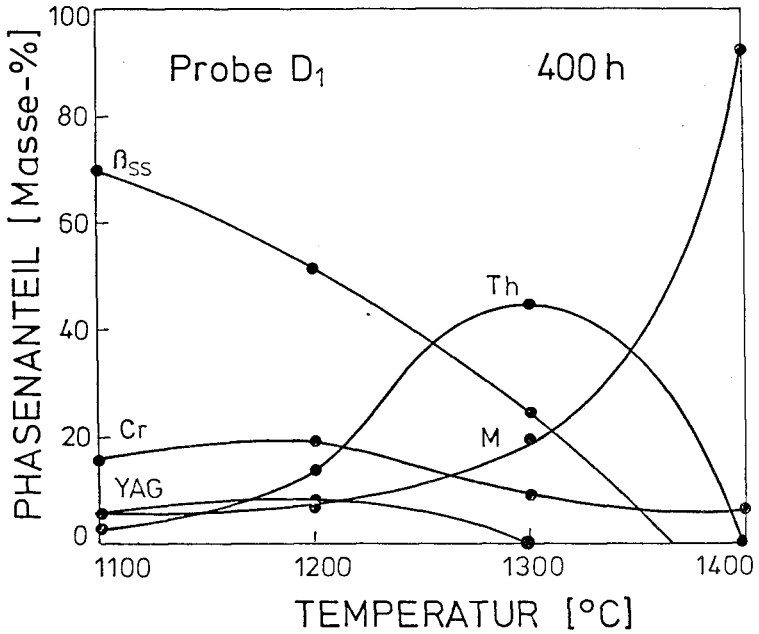


Bild 33c

Bild 33a-c - Temperaturabhängigkeit der Phasenzusammensetzung in der Oxidschicht der gesinterten Proben B₁ a), C₁ b) und D₁ c) nach 400 h Auslagerung an Luft bei 1100°C, 1200°C, 1300°C und 1400°C. $\beta_{SS} = \text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, YAG = $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Cr = SiO_2 , M = $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ und Th = $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

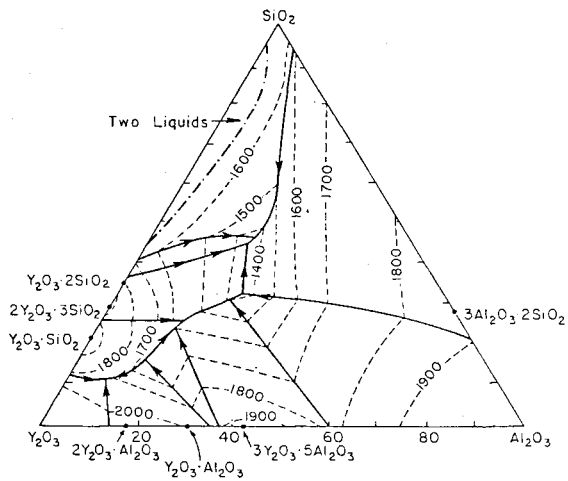


Bild 34 - Schmelzflächenprojektion des Systems Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 nach (119). Das niedrigste Eutektikum tritt bei ca. $1350^\circ C$ auf.

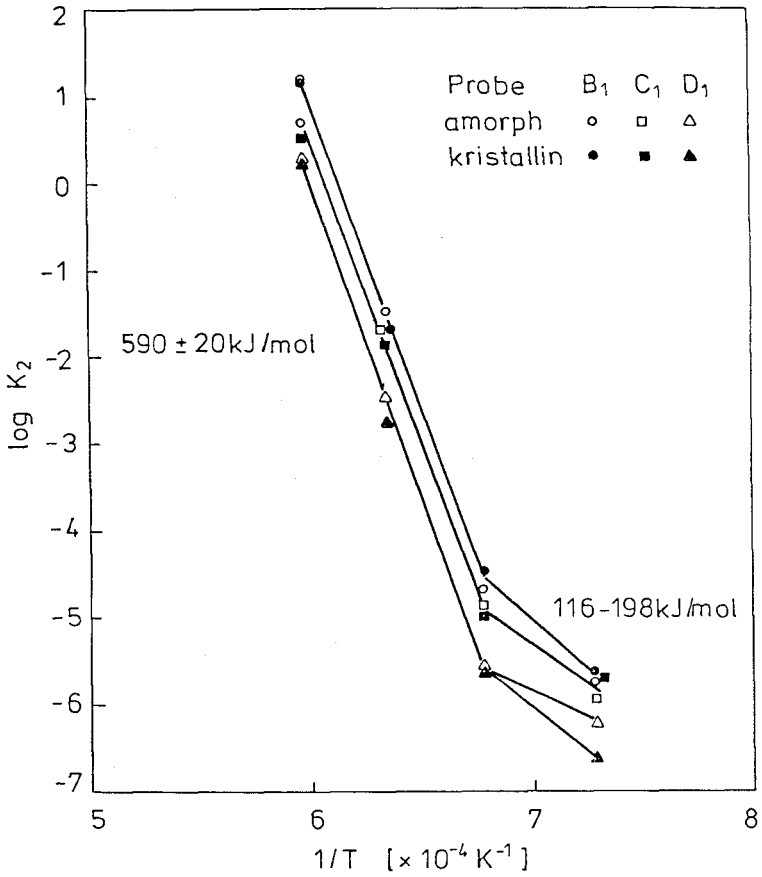


Bild 35 - Arrhenius-Auftragung der Oxidationsraten zur Ermittlung der Aktivierungsenergien für die Oxidation.

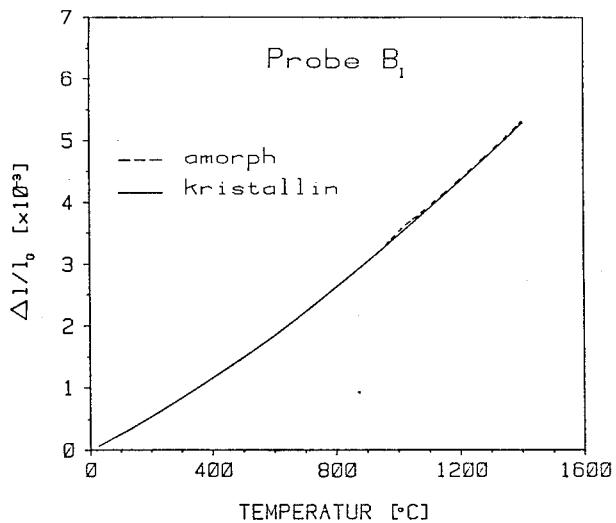


Bild 36a

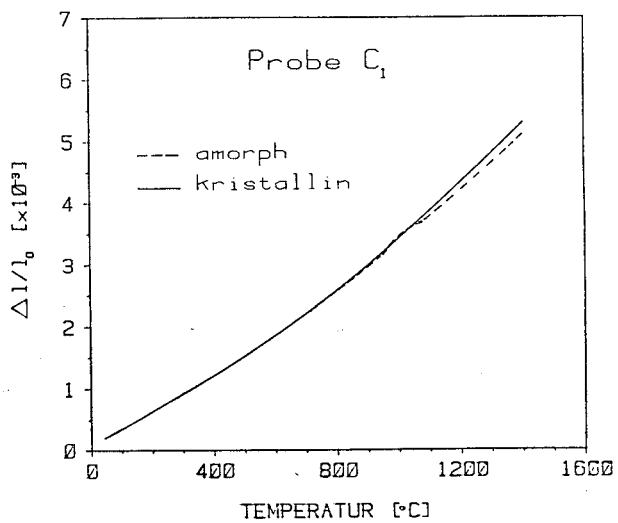


Bild 36b

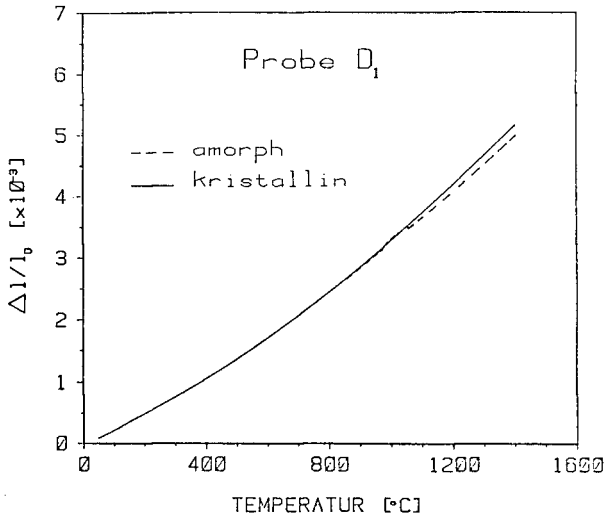


Bild 36c

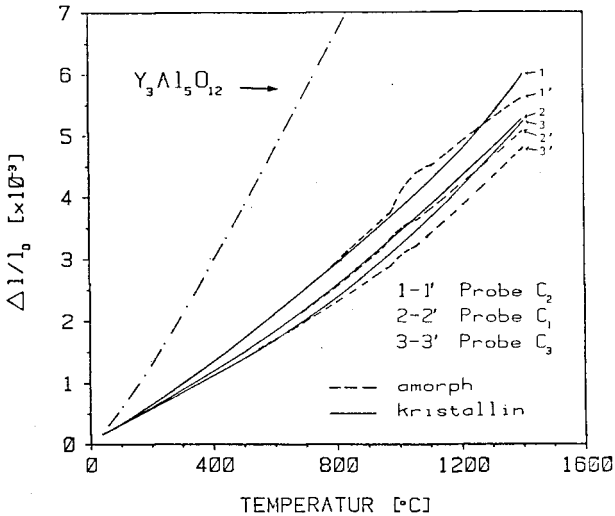


Bild 36d

Bild 36a-d - Thermisch Ausdehnung der Proben A_1 , B_1 , C_1 , C_2 , C_3 und D_1 von Raumtemperatur bis 1400°C in Abhängigkeit von der Glasphasenkristallisation. Die deutlich erkennbare Unstetigkeit in den glashaltigen Proben bei ca. 970°C zeigt den Transformationsbereich der Glasphase in diesen Proben an.

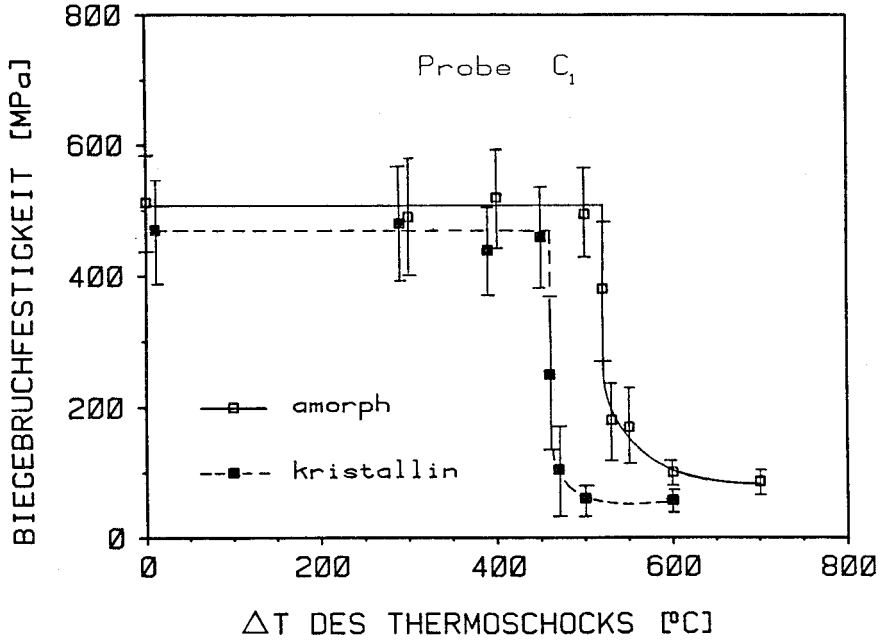


Bild 37 - Thermoschockverhalten der Probe C₁ vor und nach der Auskristallisation der Glasphase. Das Abschrecken der Proben erfolgte von der Aufheiztemperatur in Wasser von 20°C.

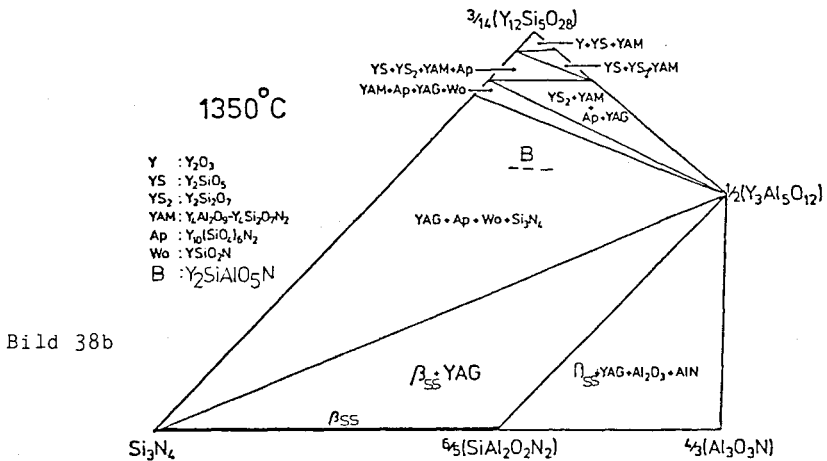
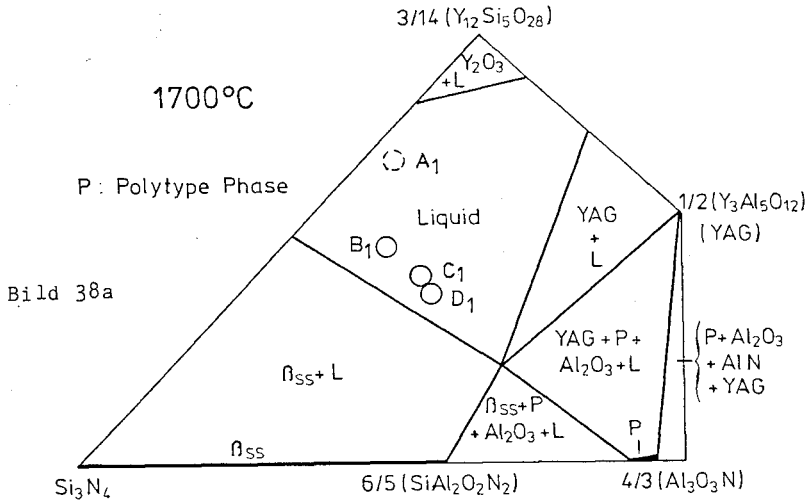


Bild 38a,b - Phasengleichgewichte in der Konzentrationsebene Si₃N₄ - SiAl₂O₂N₂ - Y₃Al₅O₁₂ bei 1700°C a) und 1350°C b) nach /87/. In Bild 38a sind die im Anhang I abgeschätzten Glasphasenzusammensetzungen in den Proben A₁ - D₁ eingezeichnet. In Bild 38b ist zusätzlich die metastabile Phase Y₂SiAlO₅N eingezeichnet.

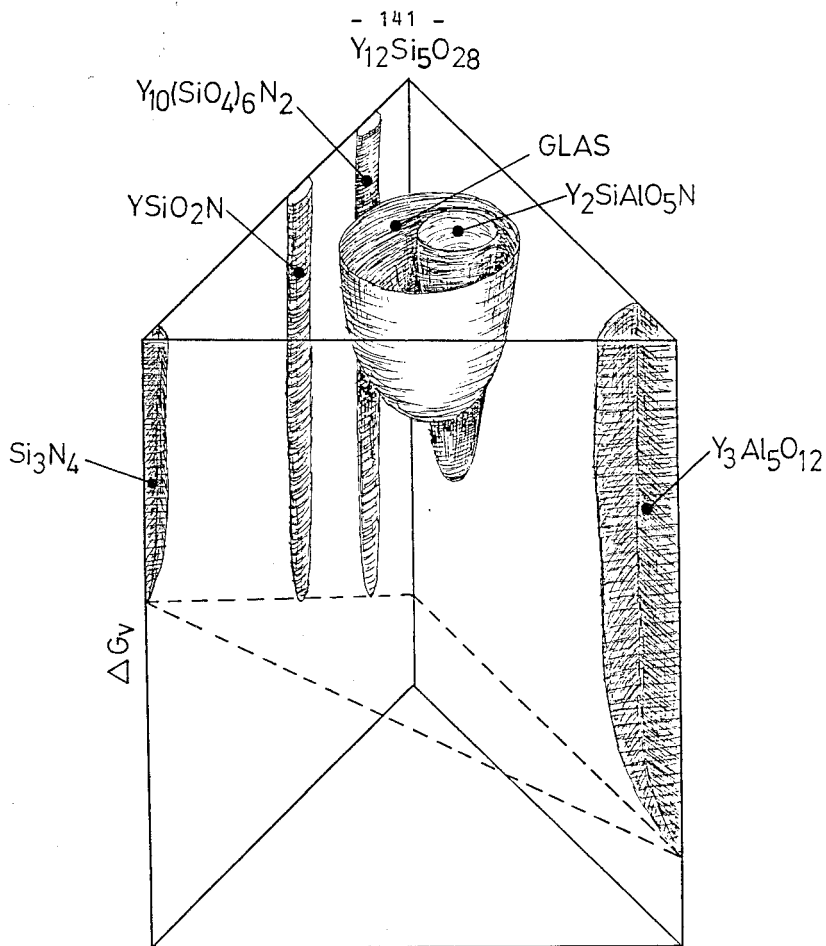


Bild 39 - Schematische Darstellung der Änderung der freien Enthalpie ΔG_v bei der Kristallisation einer Glasphase, deren Zusammensetzung im Vierphasengebiet $Si_3N_4 - Y_{10}(SiO_4)_6N_2 - YSiO_2N - Y_3Al_5O_{12}$ liegt. Y_2SiAlO_5N kristallisiert als metastabile Phase trotz der geringen freien Enthalpiedifferenz aus der Glasphase aus, da nur geringe Unterschiede zwischen Glaszusammensetzung und Y_2SiAlO_5N die Keimbildung begünstigen.

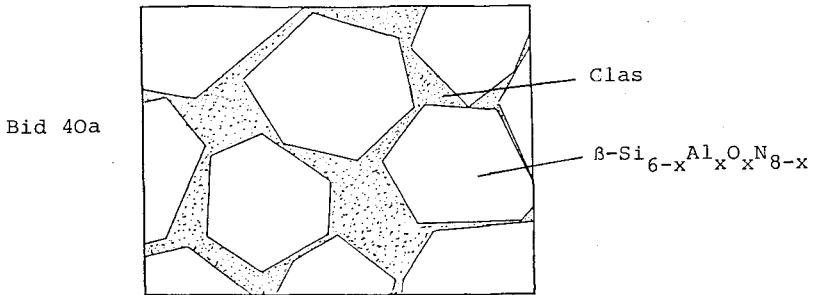


Bild 40b

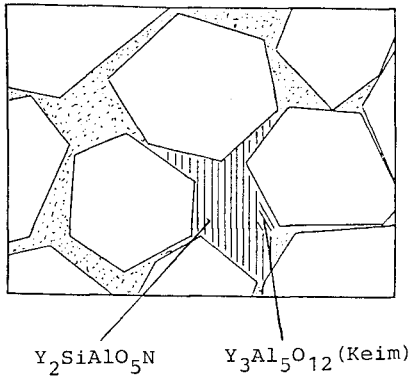


Bild 40c

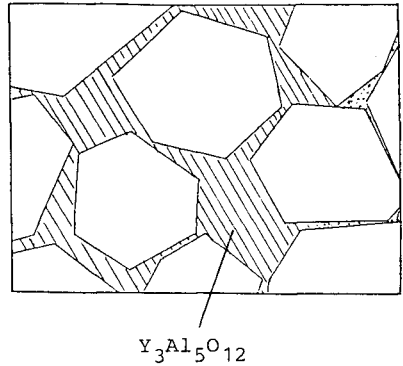


Bild 40a-c - Modell des Kristallisationsprozesses in der intergranularen Glasphase, deren Zusammensetzung in der Ebene $\beta\text{-Sialon} - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Y}_{12}\text{Si}_5\text{O}_{28}$ liegt (Proben B_1, C_1 und D_1). Bild 40a zeigt das glasphasenhaltige Gefüge nach dem Sintern. Bild 40b zeigt den Zustand nach einer kurzen Auslagerungszeit, während der zunächst $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$ auskristallisiert. Bild 40c stellt den Zustand nach langen Auslagerungszeiten dar. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ umschließt skelettartig durch das Wachstum eines Keimes über einer größeren Gefügebereich mehrere Sialonmischkristallkörner.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ L. Weiss und T. Engelhardt, Z. Anorg. Chem. 65
(1910) 38.

- /2/ J. F. Collins und R. W. Gerby, J. Metals 7
(1955) 612.

- /3/ E. Glenny und T. A. Taylor, Powder Metall. 1
(1958) 189.

- /4/ N. L. Parr, G. F. Martin und E. R. W. May, in
Special Ceramics, Ed. P. Popper, London (1960) 102.

- /5/ N. L. Parr, Res. Appl. Ind. 13 (1960) 261.

- /6/ P. Popper und S. N. Ruddlesden, Trans. Brit. Ceram.
Soc. 60 (1961) 603.

- /7/ J. J. Burke, A. E. Gorum und R. N. Katz, Eds.,
Ceramics for High-Performance Application, Brook-
Hill, Chestnut Hill (1974).

- /8/ J. J. Burke, E. N. Lenoë und R. N. Katz, Eds.,
Ceramics for High-Performance Applications II,
Brook-Hill, Chestnut Hill (1978).

- /9/ E. M. Lenoë, R. N. Katz und J. J. Burke, Eds.,
Ceramic for High-Performance Applications III,
Plenum Press, New York (1983).

- /10/ W. Bunk und M. Böhmer, Hrsg., Keramische Komponenten
für Fahrzeug-Gasturbinen, Springer-Verlag, Berlin,
(1978).

- /11/ W. Bunk und M. Böhmer, Hrsg., Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II, Springer-Verlag, Berlin, (1981).
- /12/ W. Bunk, M. Böhmer und H. Kißler, Hrsg., Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- /13/ O. Glemser, K. Belz und P. Naumann, Z. Anorg. Allg. Chemie 291 (1957) 51.
- /14/ D. Hardie und K. H. Jack, Nature 180 (1957) 392.
- /15/ S. N. Ruddlesden und P. Popper, Acta Cryst. 11 (1958) 465.
- /16/ E. T. Turkdogan, P. M. Bills und V. A. Tippett, J. Appl. Chem. 8 (1958) 296.
- /17/ R. Marchand, Y. Laurent und J. Lang, Acta Cryst. B25 (1969) 2157.
- /18/ S. Wild, P. Grieson und K. H. Jack, in Special Ceramics 5, Ed. P. Popper (1972) 385.
- /19/ W. D. Forgeng und B. F. Dicker, Trans. Metall. Soc. AIME 212 (1958) 343.
- /20/ I. B. Cutler und W. J. Croft, Powder Metall. Int. 6 (1974) 92-96, 144-146.
- /21/ J. Weiss, Ann. Rev. Mater. Sci. 11 (1981) 381.
- /22/ H. M. Jennings, J. Mater. Sci. 18 (1983) 951.

- /23/ P. Grieveson, K. H. Jack und S. Wild, in Special Ceramics 4, Ed. P. Popper (1968) 237.
- /24/ H. Feld, P. Ettmayer und I. Petzenhauser, Ber. Dtsch.Keram. Ges. 51 (1974) 127.
- /25/ H. F. Priet, F. C. Burns, G. L. Priest und E. C. Skaar, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 395.
- /26/ I. Kohatsu und J. W. McCauley, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 917.
- /27/ A. J. Edwards, D. P. Elias, M. W. Lindley, A. Atkinson und A. J. Moulson, J. Mater. Sci. 9 (1974) 516.
- /28/ K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka und T. Yamane, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 90.
- /29/ K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue und H. Tanaka, J. Mater. Sci. 10 (1975) 362.
- /30/ S. R. Srinivasa, L. Cartz, J.D. Jorgensen, T. G. Worlton, R. A. Beyerlein und M. Billy, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 146.
- /31/ D. R. Messier, F. L. Riley und R. J. Brook, J. Mater. Sci. 13 (1978) 1199.
- /32/ L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers und R. J. Brook, J. Mater. Sci. 13 (1978) 341.
- /33/ K. Blegen, in Special Ceramics 6, Ed. P. Popper (1975) 223.

- /34/ D. Campos-Loriz und F. L. Riley, J. Mater. Sci. 13 (1978) 1125.
- /35/ R. Grün, Acta Cryst. B25 (1979) 800.
- /36/ P. E. D. Morgan, J. Mater. Sci. 15 (1980) 791.
- /37/ R. W. Davidge, Mechanical Behaviour of Ceramics, Cambridge University Press (1979).
- /38/ K. Kijima und S. Shirasaki, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2668.
- /39/ C. Greskovich und J. H. Rossolowski, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336.
- /40/ C. Greskovich, S. Prochazka und J. H. Rosolowski, in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977) 351.
- /41/ A. Sawoka, K. Kondo, N. Hashimoto und S. Saito, in Proc. Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Ed. Sh. Somiya and Sh. Saito, publ. Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, Tokyo, Japan (1978) 339.
- /42/ M. Shimada, N. Ogawa, M. Koizumi, F. Dachville und R. Roy, Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 519.
- /43/ T. Yamada, A. Tanaka, M. Shimada und M. Koizumi, Ceram. International 8 (1982) 93.
- /44/ G. G. Deeley, J. M. Herbert und N. C. Moore, Powder Met. Int. 8 (1961) 145.

- /45/ I. C. Huseby und G. Petzow, Powder Met. Int. 6
(1974) 16.
- /46/ F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 445.
- /47/ C. Greskovich, J. Mater. Sci. 14 (1979) 2427.
- /48/ G. E. Gazza, in Ceramics for High-Performance
Applications II, Ed. J. J. Burke, E. N. Lenoë,
R. N. Katz, Brook-Hill, Chestnut Hill (1978) 1001.
- /49/ G. R. Terwillinger und F. F. Lange, J. Mater. Sci.
10 (1975) 1169.
- /50/ G. E. Gazza und R. N. Katz, Progress Report
DOE/AMMRC IAG EC-77-A-01-1017 (1980).
- /51/ A. Giachello, P. C. Martinengo, G. Tommasini und
P. Popper, J. Mater. Sci. 14 (1979) 2825.
- /52/ R. E. Loehman und D. J. Rowcliffe, J. Am. Ceram.
Soc. 63 (1980) 144.
- /53/ J. T. Smith und C. L. Quackenbush, Am. Ceram. Soc.
Bull. 59 (1980) 529.
- /54/ P. Popper, in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. F.
L. Riley, Martinus Nijhoff, The Hague, NE (1983) 187.
- /55/ P. Vincenzini, G. N. Babini, Int. Conf. on Powder
Metallurgy and Related High Temperature Materials,
Indian Inst. of Technology, Bombay, India (1983).

- /56/ L. K. V. Lou, T. E. Mitchell und A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 392.
- /57/ M. Kirn, M. Rühle, H. Schmid und L. J. Gauckler, in Proc. 9th Int. Congr. Electron Microsc., Toronto, Canada (1978) 302.
- /58/ D. R. Clarke und G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 114.
- /59/ P. E. D. Morgan, F. F. Lange, D. R. Clarke und B. T. Davis, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C 77.
- /60/ D. R. Clarke, N. J. Zaluzic und R. W. Carpenter, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 601.
- /61/ R. Kossowsky, D. G. Miller und J. Diaz, J. Mater. Sci. 10 (1975) 983.
- /62/ F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 53.
- /63/ R. L. Tsai und R. Raj, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 513.
- /64/ F. F. Lange, in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Martinus Nijhoff, The Hague, NE, (1983) 467.
- /65/ L. J. Gauckler, S. Prietzel, G. Bodemer und G. Petzow, in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977) 529.
- /66/ M. Mitomo, N. Kuramoto und Y. Inomata, J. Mater. Sci. 14 (1979) 2309.

- /67/ K. H. Jack, J. Mater. Sci. 11 (1976) 1135.
- /68/ P. Greil, Dissertation, Universität Stuttgart (1982).
- /69/ G. Petzow, L. J. Gauckler, T. Y. Tien und S. Boskovic, in Proc. Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Ed. Sh. Somiya and Sh. Saito, publ. Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, Tokyo, Japan (1978) 28.
- /70/ S. Boskovic, L. J. Gauckler, G. Petzow und T. Y. Tien, Powder Met. Int. 9 (1977) 185.
- /71/ S. Boskovic, L. J. Gauckler, G. Petzow und T. Y. Tien, Powder Met. Int. 10 (1978) 184.
- /72/ S. Boskovic, L. J. Gauckler, G. Petzow und T. Y. Tien, Powder Met. Int. 11 (1979) 169.
- /73/ Y. Oyama und O. Kamigaito, Japan. J. Appl. Phys. 10 (1971) 1637.
- /74/ Y. Oyama, Japan. J. Appl. Phys. 11 (1972) 760.
- /75/ K. H. Jack und W. I. Wilson, Nature Phys. Sci. 238 (1972) 28.
- /76/ L. J. Gauckler, H. L. Lukas und G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 346.
- /77/ I. K. Naik. L. J. Gauckler und T. Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 332.

- /778/ M. Kuwabara, M. Benn und F. L. Riley, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1407.
- /779/ M. N. Rahaman, F. L. Riley und R. J. Brook, J. Mater. Sci. 16 (1981) 660.
- /80/ A. Arias, J. Mater. Sci. 14 (1979) 1353.
- /81/ M. H. Lewis, A. R. Bhatti, R. J. Lumby und B. North, J. Mater. Sci. 15 (1980) 103.
- /82/ P. Greil, J. C. Bressiani und G. Petzow, in Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components in Engines, im Druck, Hakone, Japan (1983).
- /83/ A. Nagel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1983).
- /84/ R. Raj, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 245.
- /85/ R. Raj und F. F. Lange, Acta Metall. 29 (1981) 1993.
- /86/ H. Hohnke und T. Y. Tien, in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Martinus Nijhoff, The Hague, NE (1983) 101.
- /87/ C. J. Spacie, N. S. Jameel und D. P. Thompson, in Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components in Engines, im Druck, Hakone, Japan (1983).
- /88/ G. Petzow, in Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components in Engines, im Druck, Hakone, Japan (1983).

- /89/ R. W. Rice, Naval Research Lab. Problem 63 MOS-12, 63 P03-19 (1979).
- /90/ F. F. Lange, in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977) 491.
- /91/ G. Ziegler, Z. Werkstofftech. 14 (1983) 147-156 und 189-196.
- /92/ A. G. Evans und T. G. Langdon, Progress in Materials Science, 21 (1976) 171.
- /93/ S. C. Singhal, J. Mater. Sci. 11 (1976) 500.
- /94/ J. Schlichting und L. J. Gauckler, Powder Metal. Int. 9 (1977) 36.
- /95/ M. H. Lewis und P. Barmard, J. Mater. Sci. 15 (1980) 443.
- /96/ C. L. Quackenbush und J. T. Smith, Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 533.
- /97/ D. R. Clarke und F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 586.
- /98/ L. L. Hench, P. N. Vaidyanathan und S. Dutta, Ceram. Eng. Sci. Proc. 3 (1982) 587.
- /99/ G. N. Babini, A. Bellosi und P. Vincenzini, J. Mater. Sci. 18 (1983) 231.
- /100/ F. F. Lange, B. I. Davis und M. G. Metcalf, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1497.

- /101/ G. N. Babini, A. Bellosi und P. Vicenzini, J. Mater. Sci. 19 (1984) 1029.
- /102/ K. H. Jack, in The Chemical Industry, publ. by Ellis Horwood Limited, Chichester (1982) 271.
- /103/ R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 491.
- /104/ D. R. Messier und A. Broz, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C 123.
- /105/ H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstruktur-analyse, Verl. Technik, Berlin (1966).
- /106/ L. J. Gauckler, J. Weiss, T. Y. Tien und G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 397.
- /107/ E. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison-Wesley Publ., Menlo Park, Calif. (1970).
- /108/ H. P. Klug und L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons, New York (1967).
- /109/ C. P. Gazzara und D. R. Messier, Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 777.
- /110/ M. Marezio, J. P. Remeika und P. D. Dernier, Acta Cryst. B24 (1968) 1670.
- /111/ H. F. Fischmeister, Z. Metallkunde 65 (1974) 558.
- /112/ H. E. Exner, Shape Charaterisation, MOP, Quantitative Bildauswertung, Kontron Meßgeräte, München (1978).

- /113/ B. Mussler, Dissertation, Universität Stuttgart (1981).
- /114/ S. Wei-Ying, H. Zhen-Kun und C. Jian-Xin, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 82 (1983) 173.
- /115/ R. H. Doremus, Glass Science, John Wiley and Sons, New York (1973).
- /116/ W. D. Kingery, K. H. Bowen und D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976).
- /117/ H. U. Rexer, Dissertation, Universität Stuttgart (1983).
- /118/ R. M. Arons und J. K. Tien, J. Mater. Sci. 15 (1980) 2046.
- /119/ I. A. Bondar und F. Y. Galakhov, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim. 7 (1963) 1325.
- /120/ H. Scholze, Glas, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- /121/ W. A. Fate, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2375.
- /122/ B. Mussler, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1979).
- /123/ B. A. Booley und H. Weiner, Theory of thermal Stress, Wiley and Sons, New York (1960).
- /124/ P. F. Becher, D. Lewis III, K. R. Carman und A. C. Gonzalez, Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 542.

- /125/ R. J. Brook, T. G. Carruthers, L. J. Bowen und R. J. Weston, in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977) 383.
- /126/ J. Weiss, Dissertation, Universität Stuttgart (1980).
- /127/ M. S. Aslanova, V. A. Chernov und L. F. Kulakov, Glass and Ceramics 31 (1974) 409.
- /128/ R. A. L. Drew, S. Hampshire und K.H. Jack, in Special Ceramics 7, Ed. D. Taylor and P. Popper (1981) 119.
- /129/ S. Hampshire, R. A. Drew und K. H. Jack, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C 46.
- /130/ K. H. Jack, Technical Report, U.S. E.R.O. Grant No. DAERO--78-G-012 (1978).
- /131/ J. W. Christian, Physical Metallurgy, Ed. R. W. Cahn, North-Holland Publ., Amsterdam, London (1970) 471.
- /132/ L. E. Collins, N. J. Grant und J. B. Vander Sande, J. Mater. Sci. 18 (1983) 804.
- /133/ G. H. Frischat, Ionic Diffusion in Oxide Glasses, Diffusion and Defect Monograph Series 3-4, Trans. Techn. Publ. (1975).
- /134/ A. G. Evans und G. Tappin, Proc. Br. Ceram. Soc. 20 (1972) 275.
- /135/ D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, New York, Basel (1982).

- /136/ A. G. Evans, in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. F. L. Riley, Marinus Nijhoff, The Hague, NE (1983) 595.
- /137/ F. F. Y. Wang, in Treatise on Mater. Sci. and Technologye 2 (1973) 279.
- /138/ W. Dienst, Hoch-Temperatur-Werkstoffe, Werkstoff-technische Verlagsgesellschaft m.b.H., Karlsruhe (1978).

LEBENS LAUF

- Persönliches : José Carlos Bressiani
geboren an 14. Mai 1949 in Capivari
São Paulo, Brasilien.
- Eltern : Ettore Bressiani
Otilia Veronez Bressiani († 1981),
geb. Veronez.
- Schulbildung : 1956-1959 - Volksschule in Capivari
1963-1969 - Gymnasium in Capivari
- Studium : Universidade Federal de São Carlos
Fachrichtung Werkstoffwissenschaften,
Abschluß 1974 als Ingenieur.
Mestrado (Master of Science, M.Sc.) in
Kernreaktoren- sowie Kernbrennstoff-
technologie, Universidade de São Paulo,
Abschluß 1980.
- Seit Januar 1975 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Seit 1981 wissenschaftliche Tätigkeit mit dem Ziel der
Promotion am Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Werkstoffwissenschaften, Pulvermetallurgisches
Laboratorium, Stuttgart.

