

Seltene-Erden-Silikat basiertes Material- und Herstellungskonzept für Si_3N_4 -Keramiken

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Peter Pontiller-Schymura

aus

Trostberg an der Alz

Erstgutachter:	Prof. Dr. Monika Willert-Porada
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Ralf Riedel
Tag der mündlichen Prüfung:	23.3.2015

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung
Universität Bayreuth
(2015)

INHALTSVERZEICHNIS

Persönliche Dankesworte	IV
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis.....	X
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Kapitel 1 Einführung.....	13
1.1. Einleitung.....	13
1.2. Zielsetzung und Konzeption der Arbeit.....	16
1.3. Gliederung der Arbeit	17
Kapitel 2 Kenntnisstand	19
2.1. Phasenzusammensetzung von Si_3N_4 -Keramik.....	19
2.1.1. Aufbau von Silikaten im Si_3N_4 - SiO_2 - RE_2O_3 -REN Phasenraum.....	22
2.1.1.1. Nitrido- und Carbidonitridosilikate.....	24
2.1.1.2. Oxosilikate.....	26
2.1.1.3. Oxonitridosilikate.....	26
2.2. Beziehung zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften von Si_3N_4 -Keramik	27
2.3. Flüssigphasensintern zum Herstellen von Si_3N_4 -Keramik	29
2.4. Field Assisted Sintering, FAS und Spark Plasma Sintering, SPS	32
2.5. Oxidationsverhalten nichtoxidischer Materialien (Gaskorrosion).....	33
2.5.1. Oxidation von beschichteten Kohlenstofffasern.....	35
2.5.2. Oxidation von Si_3N_4 -Keramik	38
2.6. Quantitative Phasenanalyse, Rietveld Methode und Simulation der Röntgenspektren	39
2.7. Weitere Charakterisierungsmethoden	43
2.7.1. Mikroskopie.....	43
2.7.2. Sinterverhalten.....	43
2.7.3. Mechanische Eigenschaften	44
2.7.3.1. Bruchfestigkeit und E-Modul.....	44
2.7.3.2. Vickershärte und Risszähigkeit.....	46
2.7.4. Thermische Eigenschaften	47
2.7.4.1. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit	47
2.7.4.1. Wärmeausdehnung.....	48
2.7.5. Elektrische Eigenschaften.....	49
Kapitel 3 Experimentelle Durchführung	50
3.1. Beschichtung von Kohlenstofffasern	50
3.1.1. Yb_2SiO_5 Beschichtung	50
3.1.2. Si_3N_4 Beschichtung.....	50

3.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Carbidonitridosilikaten	51
3.3. Herstellung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramik.....	52
Kapitel 4 Ergebnisse	55
4.1. Beschichtung von Kohlenstofffasern	55
4.1.1. Thermische Analyse	55
4.1.2. Mikrostrukturanalyse.....	58
4.1.3. Phasenanalyse	62
4.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Carbidonitridosilikaten	63
4.2.1. Synthese von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$	63
4.2.2. Kristallstrukturanalyse und Simulation von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$	69
4.2.3. Elektrische Eigenschaften von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$	72
4.3. Herstellung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramik.....	76
4.3.1. Sinterverhalten.....	76
4.3.2. Mikrostruktur	79
4.3.3. Phasenentwicklung.....	81
4.3.4. Mechanische Eigenschaften	83
4.3.5. Thermische Eigenschaften	88
4.3.6. Oxidationsverhalten.....	91
Kapitel 5 Diskussion.....	97
5.1. Oxidationsverhalten beschichteter und unbeschichteter Kohlenstofffasern	97
5.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Carbidonitridosilikaten	100
5.2.1. Synthese aus Silikaten	100
5.2.1. Synthese aus Oxiden.....	101
5.3. Herstellung der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramik.....	105
5.3.1. Mikrostruktur	105
5.3.2. Mechanische Eigenschaften	106
5.3.3. Thermische Eigenschaften	110
5.3.4. Oxidationsverhalten.....	112
Kapitel 6 Zusammenfassung.....	115
Kapitel 7 Ausblick	117
Kapitel 8 Summary	120
Kapitel 9 Anhang	122
9.1. Geräteliste.....	122
9.2. Oxidationsverhalten beschichteter und unbeschichteter Kohlenstofffasern	123
9.3. Quantitative Rietveld Verfeinerung	125
Literaturverzeichnis.....	138
Veröffentlichungen.....	147
Lebenslauf	149

PERSÖNLICHE DANKESWORTE

In den letzten drei Jahren und ein paar Monaten konnte und musste ich feststellen, dass eine Doktorarbeit, wie ich sie hier am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung geschrieben habe, nicht zu Stande gekommen wäre, hätten mir nicht einige, viele Leute zur Seite gestanden. Denn eine Promotion ist ein ständiges Auf und Ab der Gefühle, mit wenigen, kurzen aber schönen Hoch- und zum Teil lang andauernden und hartnäckigen Tiefphasen. Man braucht also viele Kollegen und Freunde, welche als „Puffer“ für die eine wie auch für die andere Gefühlslage. Daher gebührt euch allen mein größter Dank dafür, mich meistens so gut ertragen zu haben!

Frau Prof. Willert-Porada danke ich, dass Sie mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat. Ihre Art und Weise, mich in meinem Tun zu ermutigen sowie ihr tiefes Verständnis der Materie sind einfach unbezahlbar.

Herrn Prof. Riedel danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Krenkel danke ich für die apparative Ermöglichung der Dilatometermessungen, sowie der Gasdrucksinterungen.

Herrn Prof. Glatzel danke ich für die Möglichkeit die Temperaturleitfähigkeiten messen zu dürfen.

Weiterer Dank gebührt Prof. Hashida und Prof. Omori vom *Fracture and Reliability Research Institute* der Tohoku Universität in Sendai für die freundliche Aufnahme für einen Auslandsaufenthalt. Erst dadurch war es mir möglich mit Hilfe von Spark Plasma Sintern Proben zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften herzustellen. Außerdem bedanke ich mich hiermit bei der gesamten Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit, die mir während meines Aufenthalts entgegen gebracht wurde. Die 3 Monate waren eine äußerst interessante und wissenschaftlich fruchtbare Zeit.

Dem kompletten Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung bin ich dankbar für die freundliche und kollegiale Zusammenarbeit: „Chapeau“! Ingrid für all die vielen Messungen, sowie Hilfe am REM, Peter für die vielen Schliffe und Probenpräparationen sowie der unzähligen XRD-Messungen. Ali, Zahra und Thorsten, euch muss ich für all die Geduld danken mir bei meinen wissenschaftlichen Fragen und „Problemchen“ geholfen zu haben. Kanat, du bist nicht nur ein toller Bogenschütze und Fußballer, sondern auch ein hervorragender Bürokollege und Löser von für mich entsetzlich wirkenden Differentialgleichungen! Daniel, ohne dich wäre die Arbeit auch nicht zu Stande gekommen, weil ich schon am nicht funktionierenden PC oder Internetverbindungen gescheitert wäre! Benedikt, Danke dafür, mir unter anderem die „Heilige Weihnacht“, ein MUSS in

Kulmbach, gezeigt zu haben! Karina, Madhav, Manuela und Steffi, euch danke ich wegen eurer Hilfsbereitschaft mir die Welt der Batteriesysteme nahe gebracht zu haben, ich hoffe dass da noch einiges geht! Ho-Seon und Andreas danke für eure Hilfe beim Planen der LAMPP-Anlage sowie der Durchführung der ersten gelungenen Versuche. Kein Ofen, keine Pumpe, keine Presse wäre gelaufen und kein Dienstreisantrag wäre korrekt ausgefüllt worden wenn ihr Phillip, Stefan und Kerstin nicht ständig geholfen hättet. Ohne Phillip wäre ich außerdem wohl noch immer nicht „RADioAKTIV“ und hätte nie den feinen Klängen der „Bulldogs“ auf dem Waldstockfestival gelauscht...

Dem Graduiertenkolleg 1229 danke ich für die großzügige Finanzierung meiner Arbeit sowie allen Mitgliedern für die tollen Freitagsvorlesungen und den gemeinsam verbrachten Stunden während der Summerschools.

Als einen der wenigen „echten“ Keramikern im Gradko, danke ich noch Martin für die wertvollen Diskussionen und Anregungen, vor allem jedoch für die regelmäßige Veranstaltung des „cinema bizarre“ und diverser abendlicher Ablenkungen natürlich zusammen mit dem Herren Apotheker, dem kleinen Schusterjungen, dem Franzosen und den restlichen „New Kids“. Auch danke an Schimmel und Consorten für die Entdeckungsreisen in die Fränkische Felsen-Kletterlandschaften sowie sonstige Outdooraktivitäten. Danke auch an meine Freunde der „Augsburger Schule“.

Vielen Dank an meine Eltern und Geschwister, die wie selbstverständlich immer für mich da waren und so einen festen Ankerpunkt in meinem Leben darstellen und mir damit immer wieder geholfen haben.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich jedoch bei Anna und Lena, dass ihr mich so herzlich in eurer Welt aufgenommen habt, ich freue mich auf alle gemeinsamen Stunden, die da noch kommen werden und bin mir sicher: die Zukunft wird der Wahnsinn!

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer Si_3N_4 -Keramik [Zie87].	13
Abbildung 1-2: Darstellung der Kristallstrukturen von α - Si_3N_4 (PDF# 04-005-5074) und β - Si_3N_4 (PDF# 00-033-1160) entlang der [001] Richtung, sowie die wichtigsten Kristallstrukturparameter. Die Modelle wurden ausgehend von den PDF# mit Hilfe der Diamond 3.2i Software simuliert.	14
Abbildung 1-3: Zusammenfassung typischer Werte der wichtigsten Eigenschaften ausgewählter Hochleistungskeramiken [Ver03].	15
Abbildung 2-1: Korrosionsverhalten einiger ausgewählter Verbindungen bei $T = 1450^\circ\text{C}$ unter hydrothermalen Bedingungen. Aufgetragen ist die Oberflächenkorrosionsrate k_T gegen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\text{CTE}_{\text{RT-1450}^\circ\text{C}}$. Die Verbindungen mit $k_T < 0,001$ werden als thermodynamisch stabil betrachtet [Kle10].	20
Abbildung 2-2: Quaternäre Si_3N_4 -REN- RE_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramme für RE= La (links) und Y (rechts) und Yb (unten) mit A= Apatit ($\text{RE}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$), J= Wöhlerit ($\text{RE}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$), W= Wollastonit (RESiO_2N) und M= Mellilit ($\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), N= New phase ($\text{La}_2\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$). [Lid00][Lid05][Gri01][Hof95]	21
Abbildung 2-3: Ternäres Si_3N_4 - RE_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramm für RE= Yb mit J= Wöhlerit ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$), M= Mellilit ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), Ox= Sinoit (Si_2ON_2), YS= Yb-Monosilikat (Yb_2SiO_5) und D= Yb-Disilikat ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Links bei 1700°C nach [Nis95] und rechts bei 1650°C nach [Mur96].	22
Abbildung 2-4: Tetraeder mit Si^{4+} -Ionen im Zentrum umgeben von vier X-Ionen mit $X = \text{O}^{2-}$ (Rot), N^{3-} (blau), C^{4-} (braun). Für jeden Tetraederausschnitt ist ein typisches Silikat angegeben und mit Hilfe der Software Diamond 3.2i simuliert worden. Die zur Simulation verwendeten PDF# sind ebenfalls angegeben.	23
Abbildung 2-5: Verknüpfungsmöglichkeiten der $[\text{SiX}_4]$ -Tetraeder mit $X = \text{O}^{[1]}$, $\text{O}^{[2]}$, $\text{N}^{[3]}$ oder $\text{C}^{[4]}$ Ionen. Zur Verdeutlichung wurde das jeweils verknüpfende X-Ion rot dargestellt [Höp01].	23
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Verstärkungsmechanismen durch Faserzugabe in Keramiken: a) Pull-out Effekt und Rissüberbrückung b) Rissablenkung bzw. Verzweigung und Rissschließkräfte c) Abschirmung der Risspitzen durch Lastübertragung auf die Fasern [Sal06].	28
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der während des Flüssigphasensinterns ablaufenden Verdichtungs Vorgänge. Beginn der eutektischen Schmelzbildung und Erhöhung der Packungsdichte a). Beginn der Lösungs- und wieder Ausscheidungsprozesse b) und c) und anschließendes Kornwachstum d) [Sal06].	30
Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines SPS Ofens (links) [Mun06] und schematische Darstellung der Erwärmung des Pulvers, entweder durch Joulesche Wärme oder durch Zündung eines Plasmas aufgrund eines Funkenüberschlags zwischen den Partikeln (rechts) [Kes06].	32
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Oxidationsverhalten von Si_3N_4 mit einer RE-Oxid haltigen Korngrenzphase (RE= Y) [Kle03].	34
Abbildung 2-10: Beugung von Röntgenstrahlen an einem zweiatomigen Kristallgitter mit dem Gitterabstand d zueinander und dem Gangunterschied der gebeugten Strahlen von 2δ .	39
Abbildung 2-11: Anforderungen an die Krafteinleitung und Bewegungsmöglichkeiten der Auflager beim 3-Punkt Biegeversuch und entsprechende Bemaßung des Probekörpers. Die zur Berechnung der Spannung bzw. Dehnung benötigten Formeln sind ebenfalls angegeben [Ver03].	44
Abbildung 2-12: Messung der Vickershärte und Auswertung des Härteeindrucks [Bar08].	46
Abbildung 2-13: Zusammenstellung möglicher Rissbildung, die während der Härtemessungen in Keramiken und Hartmetallen entstehen können: a) Medianrisse; b) Radialrisse; c) Lateralrisse; d) Palmquist Risse [She99].	47
Abbildung 3-1: Aufbau der AP-MW-CVD Anlage zur Abscheidung von Si auf Kohlenstofffasern [Ger07].	51
Abbildung 4-1: Starttemperaturen der Oxidation T_{00} der F1 Kurzfasern und der F2 Langfasern mit unterschiedlichen Yb_2SiO_5 und Si_3N_4 Beschichtungsanteilen in synthetischer Luft mit konstanter Heizrate 5Kmin^{-1} .	55

Abbildung 4-2: Oxidationsgeschwindigkeit der F1 Kurzfasern (oben) und der F2 Langfasern (unten), sowie der Si_3N_4 und Yb_2SiO_5 beschichteten Fasern aufgetragen gegen den Massenumsatz $u(T)$. (synthetische Luft, Heizrate 5Kmin^{-1})	56
Abbildung 4-3: Massenumsatz $1-u(T)$ aufgetragen gegen die absolute Temperatur von Si_3N_4 beschichteten F1 Kurz- und F2 Langfasern (oben) sowie von Yb_2SiO_5 beschichteten F2 Langfasern (unten). Die besten fits sind ebenfalls eingezeichnet und die Werte für $E_{a,\text{app}}$ und A_{app} sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. (synthetische Luft, Heizrate 5Kmin^{-1})	57
Abbildung 4-4: REM Aufnahme der unbehandelten F1 Kurzfasern (links) und der F2 Langfasern (rechts).	58
Abbildung 4-5: F2 Langfasern nach der Plasmabehandlung (links) und nach der Si Beschichtung (mitte). Die Si_3N_4 Beschichtung nach der Nitridierung der Si-Schicht ist rechts dargestellt. Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.	59
Abbildung 4-6: Si_3N_4 Hohlröhren nach dem Ausbrennen der Kohlenstofffasern während der Oxidation (links) und nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß den EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.	60
Abbildung 4-7: Yb_2SiO_5 Beschichtung der F2 Langfaser-substrate direkt nach dem dip coating (links) und nach der Fixierung bzw. Trocknung der Schicht bei 1000°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.	61
Abbildung 4-8: Yb_2SiO_5 beschichtete F2 Langfasern nach der Oxidation (links) und nach der Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.	61
Abbildung 4-9: XRD Messungen von F2 Langfasern nach der Si Beschichtung (A) und nach der Nitridierung zu Si_3N_4 (B). Das XRD Pattern (C) zeigt die Phasenzusammensetzung nach der Oxidation und (D) zeigt die Phasenzusammensetzung nach der Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C .	62
Abbildung 4-10: XRD Messungen von F2 Langfasern direkt nach dem dip coating Prozess von Yb_2SiO_5 (A). Das Röntgendiffraktogramm nach dem Oxidationsversuch der Yb_2SiO_5 beschichteten Fasern ist in (B) und das Röntgendiffraktogramm nach der Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C ist in (C) dargestellt.	63
Abbildung 4-11: Qualitative und Quantitative Analyse der Reaktionsprodukte von Yb_2SiO_5 (oben) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (unten) mit unterschiedlichen Anteilen an Kohlenstoff nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 Atmosphäre. Alle Werte wurden mittels XRD-Rietveldanalyse bestimmt (siehe Anhang 9.3).	64
Abbildung 4-12: Röntgenspektren der Reaktionspaare Yb_2O_3 und SiO_2 mit steigendem molaren Verhältnis von 1:1 bis 4:1 mit 25wt% Kohlenstoffanteil (oben) und $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:4$ mit verschiedenen Kohlenstoffanteilen (unten) nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 [Hac13].	66
Abbildung 4-13: REM Aufnahmen des synthetisierten $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ mit Kohlenstoffüberschuss bei 30wt% Kohlenstoffzugabe (links) und ohne Kohlenstoffüberschuss bei 20wt% Kohlenstoffzugabe (rechts). Die Elementzusammensetzung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ist ebenfalls angegeben [Hac13].	67
Abbildung 4-14: Synthese von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ce}$ und La , nach der CTRN-route. In den Röntgenspektren von $\text{RE} = \text{Er}, \text{Y}$ und La sind zusätzlich noch Peaks der RE-nitrid (*) bzw. RE-oxid Phase (+) zu sehen.	68
Abbildung 4-15: Thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ in synthetischer Luft, bei konstanter Heizrate von 5Kmin^{-1} bis 1500°C .	68
Abbildung 4-16: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ($\text{GOF} = 1,55; R_{\text{exp}} = 22,49, R_{\text{profile}} = 20,81, R_{\text{w-pr}} = 27,93$).	69
Abbildung 4-17: Dreidimensionale Kristallstruktur von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ entlang der Kristallrichtungen [100] (oben) [010] (mitte) und [001] (unten) simuliert mit der Software Diamond 3.2i.	71
Abbildung 4-18: Nyquistdarstellung der Impedanzspektren von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ von Raumtemperatur bis 300°C im Frequenzbereich von 0,1Hz bis 10MHz. Das zum fitten der Spektren verwendete Ersatzschaltbild ist mit angegeben.	73
Abbildung 4-19: Impedanzspektren von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für Raumtemperatur bis 300°C dargestellt im Bodediagramm.	75
Abbildung 4-20: Arrheniusauftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ gegen die inverse Temperatur.	76
Abbildung 4-21: Dilatometermessungen unter Atmosphärendruck (APSN) für Si_3N_4 mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt von Raumtemperatur bis 1600°C .	77

Abbildung 4-22: Lineare Schrumpfung und Massenverlust für APSN und GPSN Proben nach 3h Haltezeit.	77
Abbildung 4-23: Offene Porosität und Rohdichte aller hergestellten Si_3N_4 - $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Keramiken.	78
Abbildung 4-24: Fotos von 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken hergestellt nach den unterschiedlichen Sinterbedingungen.	79
Abbildung 4-25: REM Bilder von 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken nach den jeweils angegebenen Sinterbedingungen. Es ist jeweils das SE sowie das BSE Bild gezeigt.	80
Abbildung 4-26: Quantitative Phasenzusammensetzung der gesinterten Si_3N_4 -Keramiken bestimmt mit der Rietveld Methode (siehe Anhang 9.3).	81
Abbildung 4-27: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von APSN (grün) GPSN (rot) und SPSN (blau) Proben mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$. Der (101)-Peak von β - Si_3N_4 bei $33,7^\circ 2\theta$ der SPSN Probe ist deutlich kleiner, im Vergleich zu den GPSN und APSN Proben, was auf ein bevorzugtes Wachstum der β - Si_3N_4 Stängelkristalle in [001]-Richtung und einer Ausrichtung dieser Kristalle parallel zur Oberfläche zurückzuführen ist.	83
Abbildung 4-28: E-Modul und Poissonzahl der SPSN Proben bestimmt mit Hilfe der Puls-Echo-Methode, sowie der Speichermodul E' bei Raumtemperatur aus den DMA Untersuchungen.	83
Abbildung 4-29: Dynamisch mechanische Analyse der SPSN Proben mit 5wt%, 10wt% und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zwischen 30°C und 600°C . Gemessen in einem 3-Punkt Biegeversuch. Aufgetragen sind der Speichermodul E' und die Dämpfung $\tan\delta$ (Frequenz= 5Hz, Amplitude= $2,5\mu\text{m}$, Statische Kraft= 6N). Alle Messpunkte wurden aus 6 Messungen gemittelt.	85
Abbildung 4-30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Vickers Härteeindrucks in einer 15wt% SPSN Probe.	86
Abbildung 4-31: Vickershärte (HV10) der SPSN Proben mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt. Jeder Wert wurde aus dem Mittelwert von mindestens fünf Härteeindrücken gemittelt.	87
Abbildung 4-32: Nach Anstis und Niihara [Ans81][Nii82] berechnete Risszähigkeit K_c der SPSN Proben mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt. Jeder Wert wurde aus dem Mittelwert von mindestens fünf Härteeindrücken gemittelt.	87
Abbildung 4-33: REM Aufnahmen einer Bruchfläche (links, SE-Bild) und Rissverlauf an der Oberfläche (rechts, BSE).	88
Abbildung 4-34: Temperaturleitfähigkeit der SPSN Proben mit 5wt%, 10wt% und 15wt% Additivgehalt von 30°C bis 1500°C .	89
Abbildung 4-35: Relative Wärmeausdehnung der SPSN Proben von RT bis 1000°C (oben) und die daraus ermittelten linearen Wärmeausdehnungskoeffizient (unten). In der oberen Darstellung ist jeweils der zweite Durchlauf gezeigt. In der unteren Darstellung sind jeweils die erste und die zweite Messung dargestellt.	90
Abbildung 4-36: Auftragung des zweiten Wärmespannungsparameters R'' gegen den dritten Wärmespannungsparameter R''' für die SPSN Proben mit unterschiedlichem Additivgehalt. Zusätzlich sind noch die Werte für typische Hochleistungskeramiken eingefügt [Ver03].	91
Abbildung 4-37: Massenverlust der SPSN Proben während der Oxidationsversuche 46h bei 1000°C (oben) und 33h bei 1200°C (unten). Die parabolischen Reaktionskonstanten k_p sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt.	92
Abbildung 4-38: XRD Phasenanalyse der oxidierten Probenoberflächen. Oben nach 46h bei 1000°C und unten nach 33h bei 1200°C .	94
Abbildung 4-39: REM Aufnahmen der Querschnitte der oxidierten SPSN Proben bei 1000°C und 1200°C in synthetischer Luft.	96
Abbildung 5-1: Vermutliche Lage von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 - YbN Phasendiagramm von [Hof95] bei Vernachlässigung des Kohlenstoffgehalts.	102
Abbildung 5-2: REM Aufnahme einer Risssspitze in der 10wt% SPSN Probe.	109
Abbildung 5-3: Binäres Yb_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramm aus [Tor61].	112
Abbildung 7-1: XRD Diffraktogramm einer unter Gasdruck gesinterten Probe aus Si_3N_4 mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und zusätzlich 20vol% Kohlenstofffasern.	117
Abbildung 7-2: Erste Entladung von Li- Ionen Batterie Halbzellen mit einer gepressten (obere Kurve) und zusätzlich bei 800°C in Ar wärmebehandelten (untere Kurve) $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektrode und Lithium Gegenelektrode.	118
Abbildung 9-1: Thermogravimetrische Messung der Oxidation von Si_3N_4 beschichteten Fasern in synthetischer Luft bei konstante Heizrate. Die Bestimmung der Starttemperatur der Oxidation T_{00} erfolgt graphisch. Der Anteil der Beschichtung in wt% berechnet sich aus dem Verhältnis der Restmasse m_{rest} zur Einwaage m_0 .	123

- Abbildung 9-2: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 1wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,39; $R_{\text{exp}}= 21,07$, $R_{\text{profile}}= 21,88$, $R_{\text{w-pr}}= 29,29$). _____ 127
- Abbildung 9-3: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 5wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,59; $R_{\text{exp}}= 20,39$, $R_{\text{profile}}= 26,56$, $R_{\text{w-pr}}= 32,33$). _____ 128
- Abbildung 9-4: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 10wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,17; $R_{\text{exp}}= 20,07$, $R_{\text{profile}}= 23,17$, $R_{\text{w-pr}}= 29,48$). _____ 128
- Abbildung 9-5: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 30wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,81; $R_{\text{exp}}= 18,78$, $R_{\text{profile}}= 28,39$, $R_{\text{w-pr}}= 34,05$). _____ 129
- Abbildung 9-6: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 50wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,28; $R_{\text{exp}}= 19,76$, $R_{\text{profile}}= 18,94$, $R_{\text{w-pr}}= 25,28$). _____ 129
- Abbildung 9-7: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 1wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,33; $R_{\text{exp}}= 20,51$, $R_{\text{profile}}= 20,68$, $R_{\text{w-pr}}= 27,39$). _____ 130
- Abbildung 9-8: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 5wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,21; $R_{\text{exp}}= 22,71$, $R_{\text{profile}}= 20,67$, $R_{\text{w-pr}}= 27,63$). _____ 130
- Abbildung 9-9: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 30wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,37; $R_{\text{exp}}= 20,20$, $R_{\text{profile}}= 20,84$, $R_{\text{w-pr}}= 27,63$). _____ 131
- Abbildung 9-10: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 5wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (GOF= 1,18; $R_{\text{exp}}= 23,77$, $R_{\text{profile}}= 21,47$, $R_{\text{w-pr}}= 28,05$). _____ 131
- Abbildung 9-11: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (GOF= 1,27; $R_{\text{exp}}= 23,29$, $R_{\text{profile}}= 23,78$, $R_{\text{w-pr}}= 29,68$). _____ 132
- Abbildung 9-12: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (GOF= 1,25; $R_{\text{exp}}= 22,99$, $R_{\text{profile}}= 22,92$, $R_{\text{w-pr}}= 28,75$). _____ 132
- Abbildung 9-13: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% SPSN (GOF= 1,34; $R_{\text{exp}}= 24,91$, $R_{\text{profile}}= 25,98$, $R_{\text{w-pr}}= 33,42$; March-Dollase-Faktor [001]= 1,40). _____ 133
- Abbildung 9-14: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% SPSN (GOF= 1,41; $R_{\text{exp}}= 24,02$, $R_{\text{profile}}= 26,78$, $R_{\text{w-pr}}= 33,98$; March-Dollase-Faktor [001]= 1,51). _____ 133
- Abbildung 9-15: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% SPSN (GOF= 1,37; $R_{\text{exp}}= 23,65$, $R_{\text{profile}}= 25,50$, $R_{\text{w-pr}}= 32,48$; March-Dollase-Faktor [001]= 1,48). _____ 134
- Abbildung 9-16: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% GPSN (GOF= 1,30; $R_{\text{exp}}= 27,97$, $R_{\text{profile}}= 30,29$, $R_{\text{w-pr}}= 36,44$). _____ 134
- Abbildung 9-17: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% GPSN (GOF= 1,17; $R_{\text{exp}}= 26,35$, $R_{\text{profile}}= 26,13$, $R_{\text{w-pr}}= 33,59$). _____ 135
- Abbildung 9-18: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% GPSN (GOF= 1,33; $R_{\text{exp}}= 25,71$, $R_{\text{profile}}= 27,37$, $R_{\text{w-pr}}= 34,29$). _____ 135
- Abbildung 9-19: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% APSN (GOF= 1,33; $R_{\text{exp}}= 25,71$, $R_{\text{profile}}= 37,37$, $R_{\text{w-pr}}= 34,29$). _____ 136
- Abbildung 9-20: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% APSN (GOF= 1,30; $R_{\text{exp}}= 23,91$, $R_{\text{profile}}= 23,45$, $R_{\text{w-pr}}= 31,03$). _____ 136
- Abbildung 9-21: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% APSN (GOF= 1,34; $R_{\text{exp}}= 23,26$, $R_{\text{profile}}= 23,89$, $R_{\text{w-pr}}= 31,25$). _____ 137

TABELLENVERZEICHNIS

<i>Tabelle 3-1: Zusammensetzung und Sinterbedingungen der $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$-Keramik für Atmosphärendruckgestintertes- (APSN), Gasdruckgestintertes- (GPSN) und Spark Plasma gesintertes- Si_3N_4 (SPSN). Die theoretischen Dichten werden nach der Mischungsregel bestimmt mit den Dichten $\rho_{\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6} = 6,2\text{gcm}^{-3}$, $\rho_{\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4} = 3,18\text{gcm}^{-3}$, $\rho_{\beta\text{-Si}_3\text{N}_4} = 3,20\text{gcm}^{-3}$ und $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,4\text{gcm}^{-3}$ die sich aus den Röntgenstrukturdaten errechnen. Der SiO_2 Gehalt wurde aus dem Sauerstoffanteil von 1,2wt% des Si_3N_4 Pulvers berechnet ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ grade M11 lower Oxygen, H.C. Starck).</i>	53
<i>Tabelle 4-1: Zusammenfassung der kinetischen Parameter $E_{a,\text{app}}$ und $\ln A_{\text{app}}$ für alle gemessenen Proben, sowie die Starttemperaturen der Oxidation T_{00} und die jeweiligen linearen Reaktionskonstanten k_t.</i>	58
<i>Tabelle 4-2: Kristallstruktur- und Atompositions-Daten für $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ nach der Rietveldverfeinerung.</i>	70
<i>Tabelle 4-3: Werte der elektrischen Bauelemente die für das in Abbildung 4-18 dargestellte Ersatzschaltbild mit Hilfe der Software ZSimpWin 3.10 ermittelt wurden.</i>	74
<i>Tabelle 4-4: Gemessene Speichermoduli E' bei Raumtemperatur sowie die Parameter der angefitteten Speichermoduli E_0 und b der DMA Messungen ($\theta_D = 1100\text{K}$ [Wat99]) für 5, 10 und 15wt% SPSN Proben von Raumtemperatur bis 600°C (vgl. Abbildung 4-29). Die Ergebnisse für E und ν aus der Puls-Echo Methode sind ebenfalls mit angegeben.</i>	86
<i>Tabelle 4-5: Thermische Parameter der SPSN Proben bei 30°C.</i>	89
<i>Tabelle 4-6: Berechnete Wärmespannungsparameter R, R' und R'' der GPSN Proben mit unterschiedlichen Additivgehalten.</i>	91
<i>Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Oxidationsparameter bei 1000°C und 1200°C der SPSN Proben.</i>	92
<i>Tabelle 9-1: Geräteparameter und Einstellungen der Röntgenbeugungsexperimente.</i>	126
<i>Tabelle 9-2: Reihenfolge der variierten Parameter während der Rietveldverfeinerung.</i>	126
<i>Tabelle 9-3: PDF Nummern aller Verbindungen die zur quantitativen Rietveldanalyse in dieser Arbeit verwendet wurden.</i>	127

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

α -, β - Si_3N_4	Tief- und Hochtemperatur- modifikation von Si_3N_4	E_k	Extinktionsfaktor
α_l	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient, WAK [K^{-1}]	F, F_{Bruch}	Kraft, Bruch- [N]
A	Fläche [m^2]	FAST	Field Assisted Sintering Technique
Å, pm	Angström, Pikometer	F_k	Strukturfaktor
A_{app}, A	(scheinbarer) Exponentieller Vorfaktor [s^{-1}]	$\vec{g}_{1,2,3}$	reziproke Basisvektoren der Einheitszelle
a	Defektgröße, [m]	G	Schubmodul [GPa]
A_k	Absorptionsfaktor	ΔG	freie Gibbsche Energie [kJmol^{-1}]
a_T	Temperaturleitfähigkeit [m^2s^{-1}]	G_i	Peakprofilfunktion
b, h, l, l_0	Probenbreite, -höhe, -länge, - Ausgangslänge [m]	GOF	“Goodness of Fit”, Güte der Anpassung
BET	BET Oberfläche [m^2g^{-1}]	(h k l)	Millersche Indizes
c	Risslänge [m]	h	Heizrate [Kmin^{-1}]
$C_{L,T}$	Schallgeschwindigkeit longitudinal/transversal [ms^{-1}]	ΔH^0_f	Standardbildungsenthalpie [kJmol^{-1}]
CMC	Ceramik Matrix Composite, Faserverstärkte Keramik	H, HV_{10}	Härte, Vickershärte (Prüfkraft 10 Kilopond) [GPa]
c_p	Wärmekapazität bei const. Druck [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Hg- Poro	Quecksilberporosimetrie
CTRN	Carbothermal Reduction and Nitridation	h_t	Wärmeübergangskoeffizient [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$]
d	Probendicke, Indenterdiagonale [m]	I_k	Intensität des k-ten gebeugten Braggreflexes
d_{hkl}	Netzebenenabstand	κ	Kondensationsgrad
ϵ, ϵ_f	Dehnung, Bruchdehnung [%]	k_p, k_l	Parabolische-, lineare Reaktionskonstante
E, E' , E''	Elastizitätsmodul, Speichermodul, Verlustmodul [GPa]	K_c	Spannungsintensitätsfaktor, Risszähigkeit [$\text{MPam}^{1/2}$]
$E_{a,\text{app}}, E_a$	(scheinbare) Aktivierungsenergie [kJmol^{-1}]	kp	kilopond (1kp=9,80665N)
EBC	E nvironmental B arrier C oating	k_p	parabolische Oxidationskonstante [$\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$]
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	λ	Wellenlänge

λ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	σ, σ_f, σ	Druckspannung, Bruchfestigkeit [MPa]; spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
l_a, l_i	Auflagerabstand außen/ innen [m]	s	Fahrstrecke des Stempels bei Biegeversuchen [m]
L_k	Lorentzpolarisationsfaktor	S	Skalierungsfaktor
M	Molare Masse [gmol^{-1}]	SE; BSE	Sekundär- und Rückstreuelektronen
m, m_0 , Δm	Masse, Ausgangs-, -Verlust [kg]	SEVNB	Single Edge V Notch Beam Method
M_k	Multiplizität	S_l	lineare Schwindung [%]
∇	Nablaoperator	SPS	Spark Plasma Sintering
ν	Querkontraktions-, Poissonzahl	θ	Beugungswinkel [°]
ν_i	Sprungrate der Ionen	$t_{1/2}$	Halbwertszeit [s]
N	Anzahl der Messwerte	T, T_{eut} , T_g , T_m , T_{00}	Temperatur, eutektische-, Glas- übergangs-, Schmelz-, Start- der Oxidation [°C]
N_p	Anzahl der Einheitszellen einer Phase	$t_{L,T}$	Laufzeit longitudinal/transversal [s]
ξ	Dicke der Oxidschicht [m]	TWB	Temperaturwechselbeständigkeit
π	Kreiszahl	u(t)	Umsatzvariable
P	Anzahl variiertes Parameter	φ	Winkel, Phasenwinkel [°]
p, p_0	Druck, Referenzdruck [Pa]	V, V_p , V_m	Volumen, Einheitszellen- einer Phase, molares - [l]
P_{ges} , P_{offen} , $P_{\text{geschlossen}}$	Porosität [%]	w_i	Gewichtungsfaktor
P_k ; P_{MD}	Orientierung, March-Dollase-Faktor	wt%, vol%	Gewichts-, Volumenprozent
ρ_{roh} , ρ_{rein} , $\rho_{\text{grün}}$; ρ	Rohdichte, Rein-, Grün- [gcm^{-3}]; spezifischer Widerstand [Ωm]	Y	Geometriefaktor
R	allgemeine Gaskonstante [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Y_i	Intensität der Röntgenbeugung am Punkt i
RE	„Rare Earth metals“, Seltene Erden, Elemente der 3. Gruppe (außer Ac) und Lanthanoide	$\omega = 2\pi f$	Kreisfrequenz [s^{-1}]
R_{profile} , R_{weighted} profile, R_{expected}	R-Werte	Z, Z' , Z''	Impedanz Z, Realteil Z' und Imaginärteil Z'' der Impedanz [Ω]
R, R' , R'' ,	erster, zweiter, dritter Wärmespannungsparameter	Z_p	Anzahl der Formeleinheiten einer Phase

Kapitel 1 EINFÜHRUNG

1.1. EINLEITUNG

Was im Allgemeinen als „Siliziumnitridkeramik“ bezeichnet wird, besteht nur in seltenen Fällen wirklich aus der reinen Verbindung von Silizium und Stickstoff mit der chemischen Zusammensetzung Si_3N_4 . In den meisten Fällen bilden Si_3N_4 Partikel eine Gerüststruktur, die von einer dünnen, amorphen oder (teil)kristallinen so genannten Sekundär- oder Binderphase eingehüllt ist. In Abbildung 1-1 ist der typische Aufbau der Mikrostruktur einer Si_3N_4 -Keramik schematisch dargestellt [Zie87].

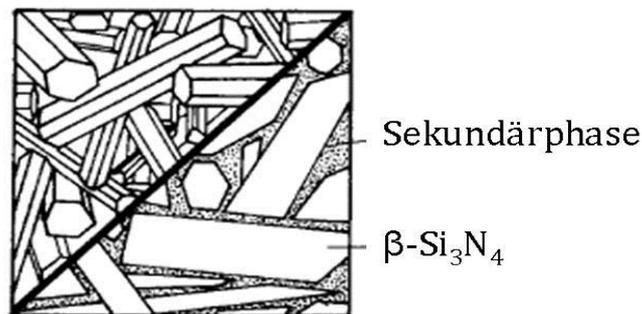


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer Si_3N_4 -Keramik [Zie87].

Das Herstellen einer dichten, reinen Si_3N_4 -Keramik durch Sintern von Si_3N_4 Pulver ist zwar grundsätzlich möglich, allerdings nur unter extremen Bedingungen wie z.B. hohen Temperaturen von über 1900°C und Drücken von weit oberhalb 1 bar N_2 . Dichte, phasenreine Si_3N_4 -Keramik ist technisch und wirtschaftlich uninteressant und wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Genauere Informationen dazu finden sich in Arbeiten von [Ril00][Zie87][Lan91]. Der Grund für die geringe Sinteraktivität von Si_3N_4 Pulver liegt in der stark kovalenten Bindung zwischen Silizium und Stickstoff, wodurch unter Normalbedingungen keine nennenswerte Eigendiffusion der Ionen bzw. die Phasenumwandlung fest-flüssig (Schmelzen) möglich ist, sondern ab ca. 1900°C die Zersetzung der Verbindung erfolgt [Kij76]. Ein Schmelzen von Si_3N_4 wird erst bei Stickstoffdrücken von 120MPa und Temperaturen ab 2300°C beobachtet [Kon94]. Um eine dichte Si_3N_4 -Keramik auf einfachem Wege herzustellen, werden dem Ausgangspulver typischerweise Additive zugegeben wie z.B. Metall- oder Seltene Erd-Oxide, oder Oxynitride bzw. Mischungen daraus [Ril00][Zie87][Lan91]. Nitride, Carbide und diverse Silizide wurden ebenfalls als mögliche Additive untersucht [Gog94]. Die Additive bilden bei Sintertemperaturen eine eutektische Schmelze, in der sich Si_3N_4 Partikel lösen und umordnen können. So kommt es zu einem Materialtransport und zur Verdichtung des aus Pulver bestehenden Grünkörpers [Kin59]. Dieser Sinterprozess wird als „Flüssigphasensintern“ bezeichnet. Auf den Mechanismus wird genauer in Kapitel 2.3 eingegangen. Das Si_3N_4

Ausgangspulver besteht in diesem Fall überwiegend aus der globularen Tieftemperaturmodifikation α - Si_3N_4 , die thermodynamisch metastabil ist und sich bei hohen Temperaturen in die stabile, stängelförmige Hochtemperaturmodifikation β - Si_3N_4 umwandelt [Grü79][Ril00]. Dies geschieht während der Auflösung der α - Si_3N_4 Partikel in der eutektischen Schmelze und dem wieder Ausscheiden und Aufwachsen der stabileren β -Phase an den in der α -Phase vorhandenen, stabilen β - Si_3N_4 Keimen. Die flüssige Phase bildet nach dem Abkühlen die amorphe bzw. (teil)kristalline Binderphase.

In Abbildung 1-2 sind die beiden Kristallstrukturen sowie die wichtigsten Gitterparameter der beiden Si_3N_4 Modifikationen aufgeführt. Im Anhang finden sich weitere Angaben der Kristallstruktur- und Atompositionsdaten.

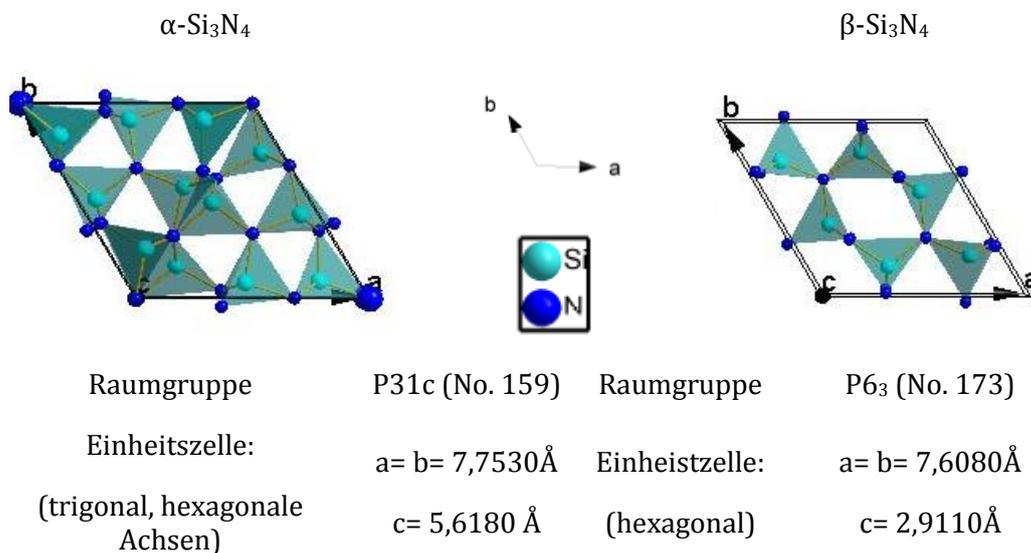


Abbildung 1-2: Darstellung der Kristallstrukturen von α - Si_3N_4 (PDF# 04-005-5074) und β - Si_3N_4 (PDF# 00-033-1160) entlang der [001] Richtung, sowie die wichtigsten Kristallstrukturparameter. Die Modelle wurden ausgehend von den PDF# mit Hilfe der Diamond 3.2i Software simuliert.

Die während des Sinterns ablaufenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse hängen hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung und den Sinterbedingungen (z.B. Temperatur, Heizraten, Haltezeiten, etc.) ab und sind äußerst komplex, da sie darüber entscheiden, welche Mikrostruktur sich in der Keramik letztendlich ausbildet.

Die Mikrostruktur der Keramik, die sich während des Sinterns einstellt, besteht wie in Abbildung 1-1 bereits dargestellt ist aus nadelförmigen β - Si_3N_4 Kristallen, die ineinander verzahnt und von einer Sekundärphase umgeben sind [Zie87]. Dieser Aufbau begründet die herausragenden Eigenschaften der Si_3N_4 -Keramiken, denn die nadelförmigen Kristalle - auch „Whisker“ genannt - führen zu einer „in-situ“ oder „Selbstverstärkung“ der Keramik [Pet02]. Um eine möglichst hohe Risszähigkeit zu erreichen sind Stängelkristalle mit einem hohen Längen zu Dickenverhältnis (aspect-ratio) nötig, was allerdings nur bei niederviskosen eutektischen Schmelzen und langen Haltezeiten bei hohen Sintertemperaturen erreicht werden kann

[Ham07]. Die genauen Verstärkungsmechanismen von Faser- bzw. Whisker- verstärkten Keramiken sind Gegenstand von Kapitel 2.2, in dem nicht nur die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den daraus resultierenden Eigenschaften dargestellt, sondern auch eine optimale Mikrostruktur für festes, risszähes Si_3N_4 abgeleitet wird.

Man darf an dieser Stelle jedoch nicht verschweigen, dass Si_3N_4 im Vergleich zu Oxidkeramiken anfälliger gegen Oxidation ist. Für das Oxidationsverhalten von Si_3N_4 kommt der Zusammensetzung der Sekundärphase eine besondere Bedeutung zu, was in Kapitel 2.1 genauer erläutert wird.

Alle Eigenschaften der Si_3N_4 -Keramik setzen sich also aus dem komplexen Zusammenspiel zwischen der Art und Menge der Sekundärphase und der Form, Größe, Verteilung sowie Orientierung der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristalle in der Mikrostruktur zusammen. Dadurch lassen sich die Eigenschaften von Si_3N_4 in einem großen Bereich variieren. In Abbildung 1-3 ist zur besseren Verdeutlichung der besonderen Eigenschaftskombination von Si_3N_4 ein Vergleich zu anderen Hochleistungskeramiken dargestellt:

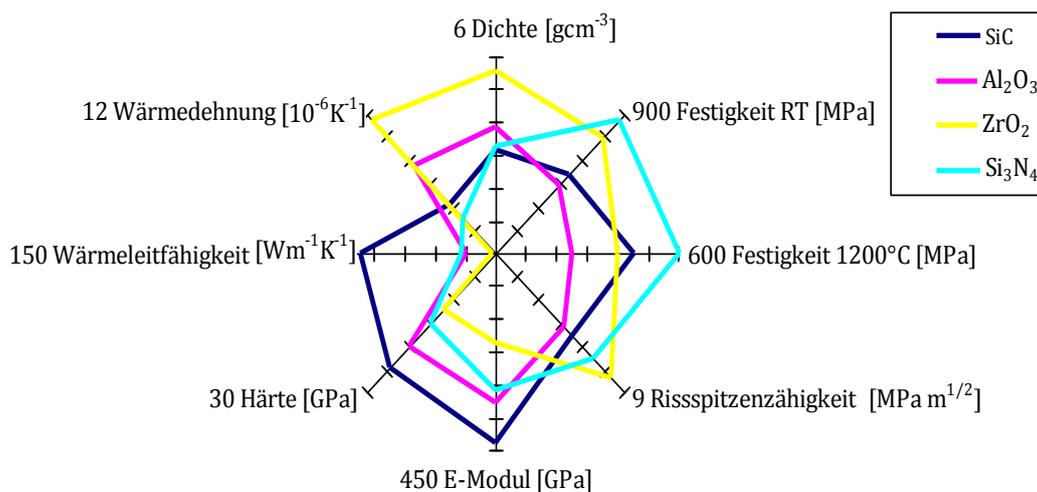


Abbildung 1-3: Zusammenfassung typischer Werte der wichtigsten Eigenschaften ausgewählter Hochleistungskeramiken [Ver03].

Man kann eine außerordentlich hohe Festigkeit von bis zu 2000MPa [Yos95] und eine Risszähigkeit bis $12\text{MPa m}^{1/2}$ erreichen [Wat09][She99], bei einer Dichte von lediglich 3gcm^{-3} [Ver03]. Zusätzlich besitzt Si_3N_4 eine hohe theoretische Wärmeleitfähigkeit von $200\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Hag95] und einen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{11}\Omega\text{m}$ [Ver03], was Si_3N_4 zu einem äußerst gefragten Material vor allem für strukturelle, aber auch thermische und elektronische Anwendungen macht. Wegen der stark kovalenten Si-N Bindung ist Si_3N_4 ebenso äußerst widerstandsfähig gegenüber chemischem wie auch mechanischem Verschleiß [Ver03], was für den Apparate- und Anlagenbau interessant ist.

1.2. ZIELSETZUNG UND KONZEPTION DER ARBEIT

Eine mit Hilfe von Additiven sinterfähige, aber gleichzeitig Hochtemperatur stabile und in korrosiver Heißgasatmosphäre beständige Si_3N_4 -Keramik muss eine ebenfalls Hochtemperatur korrosionsstabile Additivphase aufweisen. Geeignet sind Selten-Erd-Silikate, wie beispielsweise Yb- oder Er-Silikate. In vorangegangenen Arbeiten am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung wurde das Sinterverhalten von Si_3N_4 mit Yb_2SiO_5 -Additiven bei unterschiedlichen Atmosphärenzusammensetzungen bei Normaldruck (N_2 , Ar) und Temperaturen von 1600 bis 1750°C untersucht [Kno08][Kno10]. Dabei zeigte sich unter anderem, dass die Viskosität der eutektischen Schmelze während des Sinterns unter Atmosphärendruck zu hoch ist um die erforderlichen Umordnungs- Diffusions- und Kornwachstums- Prozesse zu ermöglichen, die für eine vollständige Verdichtung der Keramik notwendig sind. Daher können keine β - Si_3N_4 Stängelkristalle mit hohem aspect-ratio gebildet werden. In Kapitel 2 wird gezeigt, dass festes und zähes Si_3N_4 mit langen β - Si_3N_4 Stängelkristalle nur mit bestimmten Phasenzusammensetzungen und unter bestimmten Sinterbedingungen hergestellt werden kann [Gog94][Hof95][Ril00][Ham07]. Außerdem ist bei einer auf „in-situ“ Entstehung von Kurzfasern aus β - Si_3N_4 basierenden Verstärkungsmethode die Menge an verstärkenden Stängelkristallen stets durch die Eigenschaften des Si_3N_4 Ausgangsmaterials limitiert.

In dieser Arbeit sollte daher das Konzept einer faserverstärkten Keramik (CMC= Ceramic Matrix Composite), wie es z.B. in [Pav08] und [Lam99] dargestellt ist, dahingehend untersucht werden, ob eine Verstärkung der Keramik durch Zugabe von beschichteten Kohlenstofffasern als „ex-situ“ Verstärkung in einer Si_3N_4 -Keramik mit hochschmelzender Yb-Silikat Additivphase erreicht werden kann. Die Beschichtung der Kohlenstofffasern dient als Reaktionsschutz gegenüber der Si_3N_4 Matrix, um einer Degradation der Fasern vorzubeugen, was in vorangegangenen Arbeiten bisher allerdings nicht gelungen ist [Lam99][Guo82]. Könnte eine Reaktion zwischen Fasern und Matrix vermieden werden, dann wäre es damit möglich, nicht nur der Si_3N_4 -Keramik eine beliebige Menge an verstärkenden Fasern beizumengen, sondern auch das Spektrum möglicher Phasenzusammensetzungen sowie die bisher durch Additive eingeschränkten Sinterbedingungen deutlich zu erweitern.

Als Beschichtungen der Kohlenstofffasern wurden Si_3N_4 sowie Yb_2SiO_5 untersucht, wobei es sich bereits früh zeigte, dass eine Reaktion zwischen Faser und Beschichtung bei Temperaturen, die für die Sinterung von Si_3N_4 erforderlich sind, stattfindet und dadurch kein Schutz gegen Reaktionen mit der Matrix bei Sinter- bzw. Einsatz- Temperaturen gewährleistet werden kann (siehe Kapitel 3). Es findet eine so genannte Carbothermische Reduktion und Nitridierung (CTRN) von Yb_2SiO_5 statt, was zur Ausbildung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ führt.

Diese sauerstofffreie Verbindung ist ein Vertreter einer neuen, bisher wenig untersuchten Stoffklasse, der so genannten „Carbidonitridosilikate“ [Höp01][Lid05] mit einer äußerst interessanten Kristallstruktur, welche einzigartige und für den Hochtemperatureinsatz hervorragende Eigenschaften verspricht (siehe Kapitel 2). Außerdem könnte $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ einen Zugang zu den bisher ebenfalls wenig bis gar nicht untersuchten stickstoffreichen Phasen im quasiternären Phasendiagramm $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-YbN}$ bilden und so den Weg zu einer neuen Familie von Si_3N_4 -Keramik eröffnen.

Daher wurde die Verbindung $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Laufe dieser Arbeit auf mögliche Anwendungspotentiale untersucht. Hauptsächlich stand dabei die Verwendung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Sinteradditiv zur Herstellung einer möglichst sauerstofffreien Si_3N_4 -Keramik mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und verbesserter Oxidationsbeständigkeit im Fokus.

Die gute elektrische Leitfähigkeit von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$, gepaart mit einer hervorragenden Oxidationsstabilität sowie der Kristallstruktur, die eine Kanalstruktur aufweist, in der sich die Yb^{3+} Ionen einlagern, machen $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ auch als möglichen Elektrodenwerkstoff für Batterieanwendungen interessant.

1.3. GLIEDERUNG DER ARBEIT

In Kapitel 1 wurde ein kurzer Überblick über grundlegende Eigenschaften von Si_3N_4 -Keramiken gegeben und die Zielsetzung dieser Arbeit formuliert. Die drei wesentlichen Punkte, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, sind:

1. Untersuchung der Reaktionen zwischen Kohlenstofffasern und Si_3N_4 - bzw. Yb_2SiO_5 -Beschichtungen und weiteren RE-Silikaten (RE= Y, Sm, Gd, Er, Sc, La, Ce, Nd, Eu, Hf und Zr).
2. Verwendung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Sinteradditiv zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik.
3. Bestimmung der thermischen und mechanischen Eigenschaften der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Keramik.

Im zweiten Kapitel wird der bisherige Wissensstand über die komplexen Zusammenhänge zwischen Sintermechanismus, Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur von Si_3N_4 so weit wie möglich zusammenfassend dargestellt. In jedem der nachfolgenden Kapitel wird der Fokus darauf gelegt, die Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich der Erhöhung der Risszähigkeit K_{c} , Bruchfestigkeit σ_{f} und Oxidationsresistenz herauszuarbeiten. Die vorhandenen Informationen

zu den Eigenschaften der neuartigen Nitridosilikate bzw. (Carbido)-Nitridosilikate bzw. der Silikatphasen im $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-YbN}$ Phasenraum werden in einem eigenständigen Unterkapitel zusammengestellt. Weitere Unterkapitel widmen sich den Grundlagen zum Oxidationsverhalten, zum Field Assisted Sintering (FAST bzw. SPS) und der quantitativen Röntgendiffraktometrie mittels Rietveld Verfeinerung, sowie weiteren Charakterisierungs- und Simulations- Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Kapitel 3 behandelt die experimentellen Arbeiten. Darin werden die Beschichtungsverfahren der Fasern sowie die Oxidations- und Reaktionsversuche beschrieben. Darauf aufbauend sind die Herstellungsverfahren der sauerstofffreien $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivphase sowie die Herstellungsprozeduren der Keramikproben, in denen diese sauerstofffreie Carbidonitridosilikatphase als Sinteradditiv verwendet wurde, erläutert. Alle Ergebnisse sind in Kapitel 4 beschrieben und werden in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

Abschließend sind die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 6 zusammengefasst, wobei auch eine Abschätzung des Potentials der Carbidonitridosilikate für zukünftige Anwendungen in Kapitel 7 erfolgt, um weitere interessante Anwendungsfelder der Nitridosilikate zu erschließen. So werden in diesem Kapitel erste Ergebnisse beschrieben, in denen $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Elektrodenwerkstoff in Li-Ionen Batterien, sowie als Additivphase zur Herstellung von C-Faser verstärktem Si_3N_4 eingesetzt wurde.

Kapitel 2 KENNTNISSTAND

2.1. PHASENZUSAMMENSETZUNG VON Si_3N_4 -KERAMIK

Der niedrigste Erweichungs- oder Schmelzpunkt einer Phase in der Si_3N_4 -Keramik limitiert die maximale Anwendungstemperatur der Keramik, da ab dieser Temperatur ein viskoses Fließen des Werkstoffs beginnt, was zur Reduktion der mechanischen Eigenschaften durch Kriechen führt. Si_3N_4 selbst zersetzt sich unter Normalbedingungen erst ab ca. 1900°C [Kij76], weshalb die vorhandene Sekundärphase fast ausschließlich die maximale Anwendungstemperatur bestimmt. Daher wird eine Reduzierung der Sekundärphase auf ein Minimum angestrebt. Leider lassen sich Additiv- oder Fremdatome sowie Verunreinigungen in der Regel kaum in das Si_3N_4 Kristallgitter einbauen, sondern reichern sich immer in der Sekundärphase an. Eine Ausnahme bilden Aluminium- und Berylliumoxid, welche eine besonders hohe Löslichkeit in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ aufweisen, was zur Bildung der so genannten Festkörperlösungen „SiAlONe“ bzw. „SiBeONE“ [Pet02] mit der allgemeinen Zusammensetzung siehe Gleichung (2-1) führt, wobei z Werte bis 5 annehmen kann:



Diese Oxynitrid- Phasen haben eine geringere Kriechneigung als Oxide, sodass zusätzlich zu Si_3N_4 -Keramik auch Oxy-Nitridkeramik als eigenständige Werkstoffklasse entwickelt wurde, siehe [Ham07].

Zur Verdichtung von Si_3N_4 -Keramik durch druckloses oder durch Gasdrucksintern werden in der Regel mehrere Additive benötigt, weshalb neben Al_2O_3 weitere Oxide wie Y_2O_3 oder zweiwertige Metalloxide eingebracht werden müssen, mit dem Ziel, die eutektische Temperatur von Mischungen verschiedener Metalloxide herab zu setzen [Pet02][Hua97]. Bei Al_2O_3 und Y_2O_3 Mischungen im quinären Si-Al-Y-N-O Phasenraum tritt eine Flüssigphase bereits ab ca. 1400°C auf [Rie10], im Gegensatz zu ca. 1550°C bei Verwendung von nur Y_2O_3 [Gau80] bzw. ca. 1650°C bei der Verwendung von Yb_2O_3 [Tor61].

Bei Si_3N_4 -Keramik mit oxidischen Additiven muss daher immer ein Kompromiss zwischen Reduktion der Menge der Oxid- Sekundärphase und der Kriechneigung durch Bildung von Oxynitriden gesucht werden. Dieser kann einerseits durch Zugabe von Additiven wie z.B. Al_2O_3 und andererseits durch Erhöhung der Sinteraktivität mit Hilfe einer niedrigeren eutektischen Temperatur unter Verwendung von Additiv- Gemischen erreicht werden. Allerdings wird bei letzterem die Kriechbeständigkeit verringert. Auf ein Mischadditiv aus verschiedenen Metall- oder Seltenen Erd Oxiden wurde daher in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Seltene Erd Silikate besitzen hohe Schmelzpunkte, sie bilden hochviskose Schmelzen und weisen sehr geringe Hochtemperaturkorrosionsraten auf. Sie finden daher bereits als Schutzschichten in so genannten EBCs (Environmental Barrier Coatings) Anwendung [Bor98][Bor01][Uen05][Uen06][Lee00][Lee05][Kle10]. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) α_1 dieser Silikate ist vergleichbar klein und ähnlich dem Wärmeausdehnungskoeffizient von α - und β - Si_3N_4 , wodurch keine thermischen Spannungen zwischen Additiv- und Si_3N_4 -Phase nach dem Sintern in der Keramik auftreten.

Eine Übersicht der WAK und der Oxidationsrate unterschiedlicher Oxide und Silikate ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

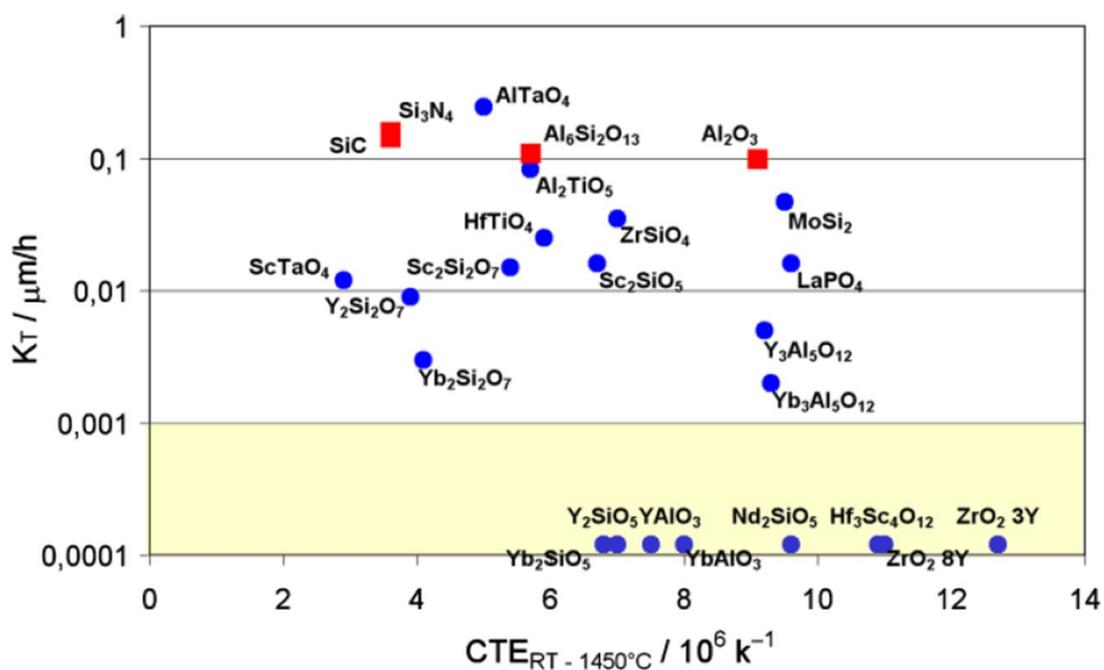


Abbildung 2-1: Korrosionsverhalten einiger ausgewählter Verbindungen bei $T = 1450^\circ\text{C}$ unter hydrothermalen Bedingungen. Aufgetragen ist die Oberflächenkorrosionsrate K_T gegen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\text{CTE}_{\text{RT}-1450^\circ\text{C}}$. Die Verbindungen mit $K_T < 0,001$ werden als thermodynamisch stabil betrachtet [Kle10].

Die Schmelztemperaturen der RE_2O_3 - SiO_2 Verbindungen sowie die eutektischen Temperaturen im quaternären Phasenraum Si_3N_4 - RE_2O_3 - SiO_2 steigen in der homologen Reihe der Seltenen Erden von Y, La bis Lu stetig an (RE= Seltene Erde). Der Oxidationswiderstand bzw. die Viskosität der Schmelzen verhalten sich ebenso [Ham04][Sat06]. Dies kann gemäß der Netzwerktheorie für Glass Strukturen erklärt werden, nach der die schwächste Bindung zwischen den RE-Si-O-N Ionen die Eigenschaften des Silikats bestimmt.

Die RE^{3+} Kationen werden als „Netzwerkwechsler“ betrachtet und besitzen größere Ionenradien (ca. 85 bis 115pm) als Si^{4+} ($\sim 41\text{pm}$) sowie eine geringere Wertigkeit. Somit bestimmt die Bindungsstärke RE-X zwischen den RE^{3+} Kationen und den Anionen $\text{X} = \text{O}^{2-}$ bzw. N^{3-} , welche mit

sinkendem Kationenradius zunimmt, die Eigenschaft des Silikats [Ham04][Ham07][Ham08][Bec04][Sat06]. Das größte Potential für eine hochtemperaturstabile Si_3N_4 -Keramik findet man also bei der Verwendung von schweren Seltenen Erden wie z.B. Ytterbium, welches in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde.

Je nach Zusammensetzung der Ausgangsstoffe können im quaternären Phasenraum Si_3N_4 -REN- RE_2O_3 - SiO_2 verschiedene Silikat Kornrenzphasen mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden. In Abbildung 2-2 sind die quaternären Phasendiagramme für RE= La, Y und Yb angegeben und in Abbildung 2-3 das ternäre Si_3N_4 - Yb_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramm für $T= 1650^\circ\text{C}$ und 1700°C gezeigt.

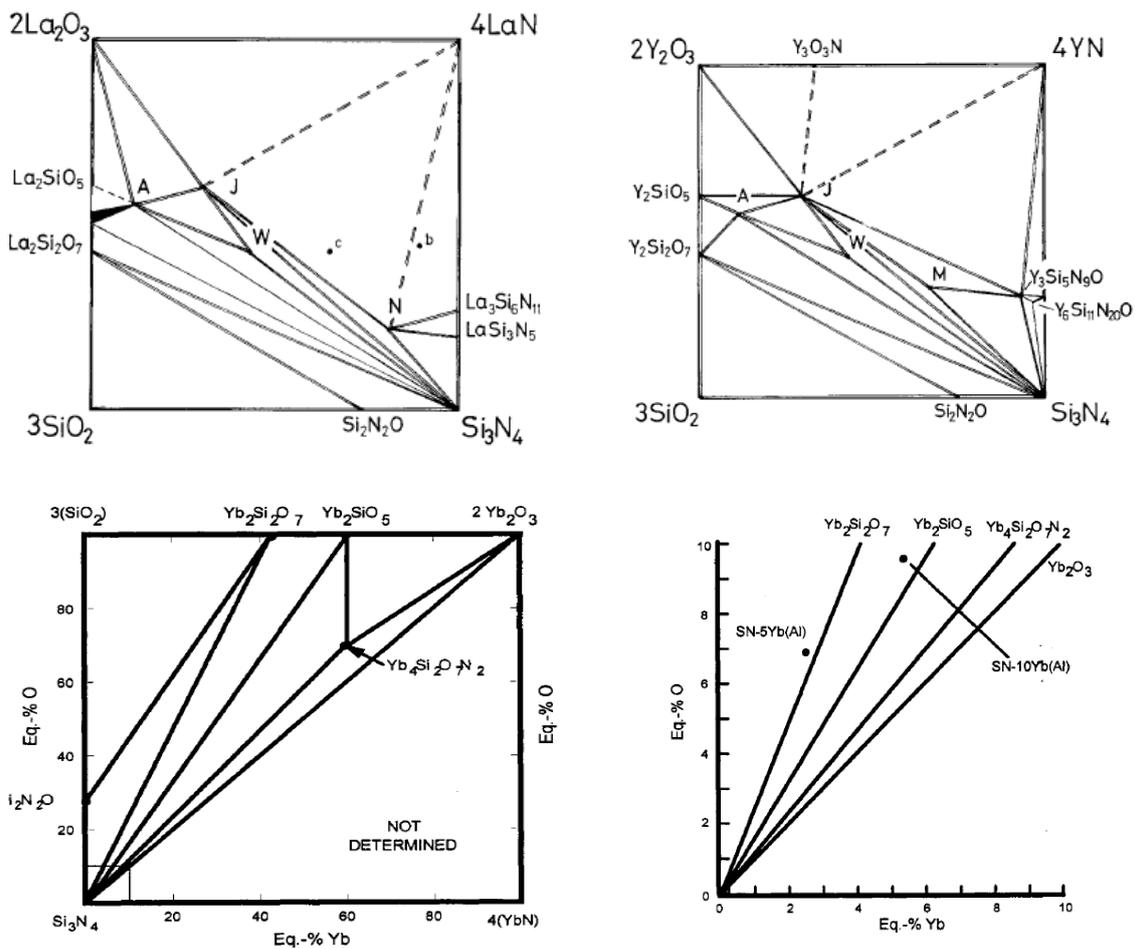


Abbildung 2-2: Quaternäre Si_3N_4 -REN- RE_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramme für RE= La (links) und Y (rechts) und Yb (unten) mit A= Apatit ($\text{RE}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$), J= Wöhlerit ($\text{RE}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$), W= Wollastonit (RESiO_2N) und M= Mellilit ($\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), N= New phase ($\text{La}_2\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$). [Lid00][Lid05][Gri01][Hof95]

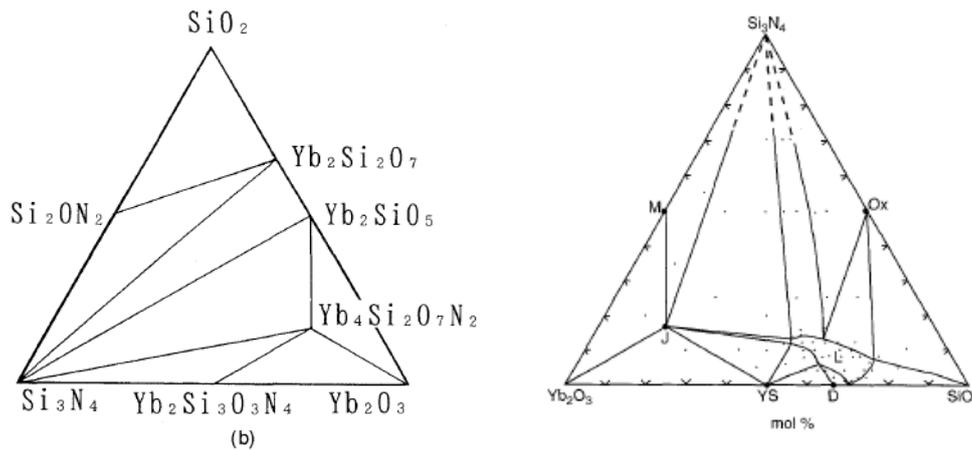


Abbildung 2-3: Ternäres $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Phasendiagramm für RE= Yb mit J= Wöhlerit ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$), M= Mellilit ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), Ox= Sinoit (Si_2ON_2), YS= Yb-Monosilikat (Yb_2SiO_5) und D= Yb-Disilikat ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Links bei 1700°C nach [Nis95] und rechts bei 1650°C nach [Mur96].

Die innerhalb der quaternären Phasendiagramme $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-REN-RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ auftretenden Phasen können grob in die *Oxosilikate* (RE-Mono- und -Disilikat), *Oxinitridosilikate* (Sinoit, Wöhlerit, Apatit, Mellilit, Wollastonit) und die weniger stark untersuchten stickstoffreichen *Nitridosilikate* unterteilt werden. Die Angaben zu den stickstoffreichen Phasen sind oftmals widersprüchlich, so ist z.B. nach Nishimura et al und Murakami et al (Abbildung 2-3) für Yb die Mellilitphase vorhanden, die jedoch nach Hoffmann nicht existiert (Abbildung 2-2) und auch in der vorliegenden Arbeit experimentell nicht nachgewiesen werden konnte. Als Grund für die Instabilität von Yb-Mellilit im Gegensatz zu Y-Mellilit nennt Hoffmann den Ionenradius von lediglich 86pm von Yb^{3+} im Vergleich zu 96pm von Y^{3+} [Hof95].

In den nachfolgenden Kapiteln wird der grundlegende Aufbau von Silikaten erläutert und auf die drei verschiedenen Silikat-Arten Oxo-, Nitrido- und Oxonitrido- Silikate, soweit für die Interpretation der Ergebnisse nötig, eingegangen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den stickstoffreichen Nitridosilikaten mit schweren Seltenen Erden wie Yb und solchen Phasen, die bis zu 15wt% eine chemische Stabilität gegenüber Si_3N_4 aufweisen.

2.1.1. AUFBAU VON SILIKATEN IM $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-REN}$ PHASENRAUM

Grundsätzlich sind Silikate aus miteinander verknüpften $[\text{SiX}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die ein vierfach positiv geladenen Siliziumkation, Si^{4+} , im Zentrum besitzen, umgeben von vier X-Anionen mit $\text{X} = \text{O}^{2-}$, N^{3-} oder C^{4-} . In Abbildung 2-4 sind einige dieser Tetraederbausteine mit unterschiedlichen Anionen für bekannte Silikate dargestellt.

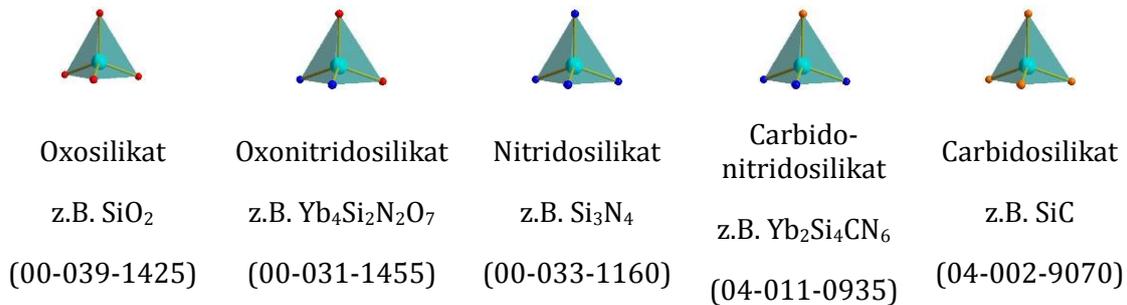


Abbildung 2-4: Tetraeder mit Si⁴⁺-Ionen im Zentrum umgeben von vier X-Ionen mit X= O²⁻ (Rot), N³⁻ (blau), C⁴⁺ (braun). Für jeden Tetraederausschnitt ist ein typisches Silikat angegeben und mit Hilfe der Software Diamond 3.2i simuliert worden. Die zur Simulation verwendeten PDF# sind ebenfalls angegeben.

Abhängig davon, wie sich die [SiX₄]-Tetraeder miteinander verbinden können, wird zwischen einer Vielzahl verschiedener Insel-, Gruppen-, Schicht- und dreidimensionaler Gerüstsilikate unterschieden [Höp03]. Mit einer in eckigen Klammern hochgestellten Zahl wird die Anzahl der Bindungen der X-Anionen zu Siliziumtetraederzentren angegeben. Es existieren beispielsweise für Sauerstoff keine Bindungen O^[0] für isolierte, eine Bindung O^[1] für terminale und zwei Bindungen O^[2] für brückende Sauerstoffanionen. Wird nun formal zweibindiger Sauerstoff durch dreibindigen Stickstoff oder vierbindigen Kohlenstoff ersetzt, können auch N^[3] und C^[4] Verknüpfungen möglich werden, was zu einer enormen Erhöhung der Kombinationsmöglichkeiten der [SiX₄]-Tetraeder führt, wozu es keine Entsprechungen bei den Oxosilikaten gibt.

In Abbildung 2-5 sind Ausschnitte der Kristallstrukturen bekannter Silikate gezeigt die darstellen, wie sich die Kombinationsmöglichkeiten der [SiX₄]-Tetraeder Abhängig von der Bindigkeit der Anionen ändern [Höp03].

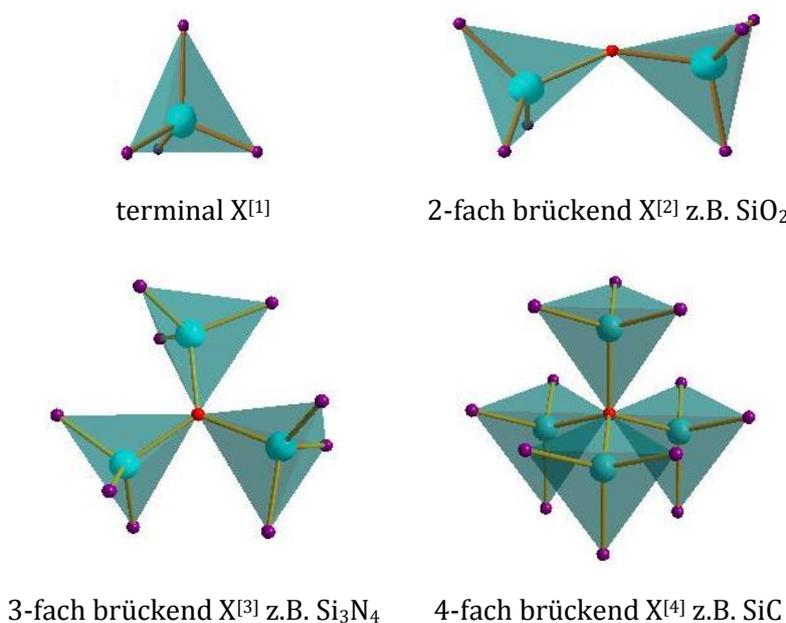


Abbildung 2-5: Verknüpfungsmöglichkeiten der [SiX₄]-Tetraeder mit X= O^[1], O^[2], N^[3] oder C^[4] Ionen. Zur Verdeutlichung wurde das jeweils verknüpfende X-Ion rot dargestellt [Höp01].

Mit dem Kondensationsgrad κ wird das Verhältnis zwischen den Si-Tetraederzentren und den daran gebundenen X-Anionen angegeben, $\kappa = \text{Si}/\text{X}$. Dabei wird für Oxosilikate, wie im Fall von SiO_2 , ein maximaler Wert von $\kappa = 0,5$ erreicht, wenn alle Sauerstoffanionen $\text{O}^{[2]}$ -bindend sind. Wird zweibindiger Sauerstoff teilweise durch dreibindigen Stickstoff ersetzt, erhöht sich die Kondensation z.B. für Sinoit Si_2ON_2 auf $\kappa = 0,66$. Der maximale Kondensationsgrad für Nitridosilikate, in denen alle Stickstoffanionen dreibindig sind, ist $\kappa = 0,75$. Dieser wird im Si_3N_4 erreicht. Wird dreibindiger Stickstoff weiter durch vierbindigen $\text{C}^{[4]}$ Kohlenstoff ersetzt, erhält man so genannte Carbidonitridosilikate, z.B. SiC_2N_4 bzw. Si_2CN_4 (hier wird Sauerstoff durch $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Gruppen ersetzt, der Kondensationsgrad κ entspricht daher dem SiO_2 bzw. Si_2ON_2) oder $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (RE= Seltene Erden), die im Falle von SiC sogar einen Kondensationsgrad von $\kappa = 1$ erreichen [Höp01]. Betrachtet man die hier genannten Stoffe:



zeigt sich, dass ein steigender Kondensationsgrad der $[\text{SiX}_4]$ -Tetraeder zur Verbesserung der Materialeigenschaften führt. Zusätzlich nimmt auch der kovalente Bindungsanteil von Si-O (~50%) über Si-N (~70%) bis Si-C (~90%) zu, was ebenfalls die Materialeigenschaften verbessert [Sal06][Höp01]. So erhöhen sich beispielsweise die Schmelztemperaturen von 1600°C für SiO_2 [Luk82] auf 1864°C für Si_2ON_2 [Luk82] bzw. die Zersetzungstemperaturen von Si_3N_4 und SiC auf 1900°C [Kij76] und 2500°C [Ole84]. Die E-Moduli steigen ebenfalls von 40GPa für SiO_2 [Ver03] auf 289GPa für Si_2ON_2 [Ton07] bzw. 330GPa für Si_3N_4 [Ver03] und 420GPa für SiC [Ver03]. Die Verbindungen SiC_2N_4 bzw. Si_2CN_4 existieren in verschiedenen Kristallstrukturen doch bisher gibt es keine Angaben zu deren Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen. Die E-Moduli wurden bisher lediglich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [Nan14] sowie ab initio Berechnungen [Wan10] bestimmt und betragen für SiC_2N_4 448GPa (C2/m) und 754GPa (Cmmm) [Nan14][Wan10]. Der E-Modul für Si_2CN_4 beträgt 475,9GPa (C2/m) und 448,5GPa (P2₁/m) [Wan10]. Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, dass bei den Silikaten nicht nur Anionen, sondern auch die Kationen ausgetauscht werden können. Der formale Austausch von Si durch Al, oder Be führt zur Bildung der bereits erwähnten „SiAlONe“ oder „SiBeONE“.

2.1.1.1. Nitrido- und Carbidonitridosilikate

Bisher wurden die stickstoffreichen Silikatphasen innerhalb des Si_3N_4 -REN- RE_2O_3 - SiO_2 Phasenraums bis auf Si_3N_4 selbst weniger stark erforscht, daher sind Informationen über deren Eigenschaften rar. Grund dafür könnte der große Erfolg von flüssigphasengesintertem Si_3N_4 sein, aber auch die komplizierte Synthese dieser stickstoffreichen Silikatverbindungen bei der von sehr stabilen Edukten wie z.B. Si_3N_4 und SiC ausgegangen wird, welche selbst bei

Synthesetemperaturen von bis zu ca. 1700°C relativ unreaktiv bleiben. Andere Edukte sind bis zum Erreichen der Synthesetemperatur teils nicht mehr stabil und verdampfen bereits wie beispielsweise manche reinen Elemente. Andere Edukte wie Metall- oder Seltene Erdnitride sind sehr feuchtigkeits- und oxidationsempfindlich, was zu einem hohen Sauerstoffeintrag bei der Synthese führen kann und somit die Bildung von Oxonitridosilikaten begünstigt [Tho09]. Eine Synthese der Nitridosilikate ausgehend von Oxiden, wie in dieser Arbeit gezeigt, wird nur durch stark reduzierende Bedingungen z.B. durch Zugabe von Kohlenstoff möglich. Dabei wird Stickstoff reduziert und Kohlenstoff oxidiert zu CO (CTRN= Carbothermal Reduction and Nitridation). Dadurch kann der Sauerstoff der Metall-Sauerstoff Bindung durch Stickstoff ausgetauscht werden und die binären Verbindungen miteinander reagieren. Allerdings kann es zu Verunreinigungen des Silikats mit Kohlenstoff kommen [Xie10].

Die mechanischen Eigenschaften von Nitridosilikaten sind gemäß des hohen Kondensationsgrades der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder außerordentlich vielversprechend und wurden von Thompson et al. für die Verbindung $\text{MM}'\text{Si}_4\text{CN}_6$ mit $\text{M}=\text{Y}$ und $\text{M}'=\text{Y}$, La untersucht. Die Härte erreicht 15GPa, die Risszähigkeit einen Wert von $4\text{MPam}^{1/2}$, was im typischen Bereich von Siliziumnitridkeramiken liegt, obwohl die Proben nur bis ca. 93% verdichtet werden konnten [Tho09]. Für die Verbindung $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ wurde eine Härte von 16GPa und ein E-Modul von 115GPa gemessen [Pil05].

Der hohe Kondensationsgrad bei den Nitridosilikaten führt neben den guten mechanischen Eigenschaften auch zu guten thermischen Eigenschaften, wie vom Si_3N_4 her bereits bekannt ist, mit einer theoretischen Wärmeleitfähigkeit von $200\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Hag95]. MgSiN_2 weist z.B. eine Wärmeleitfähigkeit von $17-25\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf und wird deshalb als Sekundärphase zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit von Si_3N_4 verwendet [Len03].

Der Großteil aktueller Forschung an Nitridosilikaten beschäftigt sich jedoch mit optischen Eigenschaften zur Herstellung möglicher Fluoreszenz- oder Farbstoffe, da sich die Nitridosilikate relativ leicht mit verschiedenen Seltenen Erdionen dotieren lassen. So wird Eu^{2+} dotiertes $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ z.B. als Fluoreszenzfarbstoff in PC Bildschirmen verwendet [Zha06][Xie10][Xie13][Lon10][Höp01][Hsu11][Dua11].

Wegen sich ausbildender Kanalstrukturen in Li_8SiN_4 erreicht man hohe elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{400\text{K}}=5\cdot 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und eine relativ hohe Diffusivität von Li Ionen, weshalb diese Verbindung als möglicher Festkörperelektrolyt in Li-Ionen Batterien untersucht wird [Yam87][Zeu11].

Erste zeolithartige Strukturen wurden für die Verbindung $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ gefunden, wodurch Nitridosilikate auch für Filteranwendungen denkbar werden [Hup97][Zeu11]. Für keramische

Anwendungen z.B. als Additivphase für Si_3N_4 wurden Nitridosilikate allerdings noch kaum verwendet.

2.1.1.2. Oxosilikate

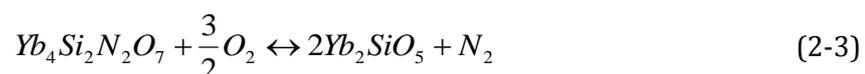
Das Mono- oder Orthosilikat Yb_2SiO_5 besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt von 1950°C [Tor61] und eine außerordentlich niedrige Korrosionsrate in Wasserdampf und Sauerstoffatmosphäre [Kle10]. Das Di- oder Pyrosilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hat einen niedrigeren Schmelzpunkt von 1850°C [Tor61] und einen geringeren Korrosionswiderstand als das Monosilikat, jedoch weicht der Wärmeausdehnungskoeffizient weniger stark vom Si_3N_4 ab als beim Monosilikat [Kle10], siehe dazu auch Abbildung 2-1. Während der Oxidation des Disilikats unter hydrothermalen Bedingungen dampft SiO_2 ab und als Oxidationsprodukt entsteht das sehr oxidationsresistente Monosilikat, siehe Gleichung (2-2). Daher sind die RE-Oxosilikate zum Schutz von Si_3N_4 gegen Oxidation als z.B. Environmental Barrier Coatings hervorragend geeignet [Bor98][Bor01][Kle10].



2.1.1.3. Oxonitridosilikate

Die Schmelztemperatur der Oxonitridosilikate nimmt vom „Sinoit“ Si_2ON_2 $T_m = 1864^\circ\text{C}$ [Luk82] zum „Wöhlerit“ $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ $T_m = 1870^\circ\text{C}$ [Zhu05] geringfügig zu. Eine Schmelztemperatur von „Mellilit“, $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ wird hier nicht angegeben, da aus den in Kapitel 2.1 erwähnten Gründen die Existenz dieser Phase bezweifelt werden muss.

Sinoit weist im Gegensatz zu Wöhlerit eine sehr geringe Kristallisationsneigung auf, es bleibt als amorphe Korngrenzphase bestehen [Pet02]. Das führt bei Anwendungen bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erhöhtem Kriechen des Werkstoffes daher sollte die Bildung von Sinoit vermieden werden. Wöhlerit weist wegen des höheren Stickstoffanteils eine höhere Kristallisationsneigung auf. Das Oxidationsprodukt von Wöhlerit ist das oxidationsstabile Oxosilikat Yb_2SiO_5 , siehe Gleichung (2-3).



Die Eigenschaften innerhalb der Oxonitridosilikate variieren abhängig von ihrem Stickstoff zu Sauerstoff bzw. Silizium zu Ytterbium Verhältnis. Um eine möglichst oxidationsstabile Sekundärphase zu erzeugen sollte das $\text{SiO}_2:\text{Yb}_2\text{O}_3$ Verhältnis möglichst hoch sein, wie es bei den Oxosilikaten bereits der Fall ist. Die (Hochtemperatur)-Festigkeit steigt hingegen mit

zunehmendem Stickstoffanteil an [Bec04] (vgl. Kapitel 2.1.1). Wöhlerit als Sekundärphase stellt somit einen guten Kompromiss dar, da als Oxidationsprodukt das sehr oxidationsresistente Yb-Monosilikat entsteht und wegen des enthaltenen Stickstoffs die Festigkeit im Vergleich zu den Oxosilikaten höher ist.

2.2. BEZIEHUNG ZWISCHEN MIKROSTRUKTUR UND MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON Si_3N_4 -KERAMIK

Bei den mechanischen Eigenschaften von Si_3N_4 -Keramik ist nicht nur Art und Menge sowie Verteilung der Sekundärphasen von Bedeutung, vgl. Kapitel 2.1, sondern auch Größe, Form und aspect-ratio sowie die Orientierung der β - Si_3N_4 Kristalle, wie es in der schematischen Darstellung in Abbildung 1-1 gezeigt ist. Hinzu kommen noch alle Einflüsse von Defekten, wie Fehlstellen, Versetzungen oder Fremdatomen in den Kristallstrukturen, als auch Korngrenzen, Einschlüssen bzw. Ausscheidungen sowie von Rissen und Poren im Werkstück.

Die besonderen mechanischen Eigenschaften von Si_3N_4 resultieren aus der „in-situ“ oder Whiskerverstärkung durch die stängelförmigen β - Si_3N_4 Kristalle. Die Mechanismen, welche zur Verstärkung des Werkstücks durch diese Whisker führen sind die selben Mechanismen, die von kurzfaserverstärkten Keramiken, so genannten CMCs (Ceramic Matrix Composites) her bekannt sind. Nachfolgend werden die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften in Si_3N_4 kurz dargestellt und die Verstärkungsmechanismen durch Faser oder Whiskerverstärkung werden erläutert. Genauere Informationen zur linear-elastischen Bruchmechanik und Verstärkungsmechanismen finden sich unter anderem in [Gri21][Kre03][Pet02][Wat09][Sal06][She99][Guo82][Hof95][Zie87][Yos95].

Wird eine Keramik im Biegeversuch mit einer mechanischen Spannung σ belastet, so dehnt sich die Probe. Diese Ausdehnung ε ist direkt proportional zur mechanischen Spannung und kann durch das Hooksche Gesetz (2-4) mit der Proportionalitätskonstante E, dem Elastizitätsmodul, beschrieben werden.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2-4)$$

Wird die Spannung weiter erhöht, tritt bei spröden Werkstoffen, wie Keramiken, keine plastische Verformung auf, sondern bei Erreichen der Bruchfestigkeit σ_f der Bruch des Werkstücks ein.

Die Bruchfestigkeit σ_f nimmt mit abnehmender Defektgröße a im belasteten Volumen im Werkstück gemäß der Griffithgleichung (2-5) zu (Y = Geometriefaktor, k_{Ic} = Bruchzähigkeit, Index I bezeichnet den Bruchmodus: I= opening mode, II= sliding mode, III= tearing mode). Das

bedeutet, die Festigkeit σ_f des Werkstücks kann durch eine Reduktion der Defektgröße erhöht werden. Die Bruchfestigkeit ist leicht zu messen aber sie entspricht keinem echten Materialparameter, da sie auch von äußeren Bedingungen, wie der Probengeometrie und dem Bearbeitungszustand, z.B. der Oberflächenbeschaffenheit der Probe, abhängt. Der Elastizitätsmodul E und die Risszähigkeit K_{Ic} zählen hingegen als echte Materialparameter.

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{a}} \quad (2-5)$$

Die Bruchzähigkeit K_{Ic} ist das Maß der Spannungsintensität in der Nähe einer Risspitze, ab der sich der Riss im Werkstück ausbreiten kann. Eine Verstärkung der Keramik, also Erhöhung der Risszähigkeit K_{Ic} , kann durch Zugabe von Whiskern oder Fasern erreicht werden, wenn sich die Risse intergranular entlang von Kornphasengrenzen ausbreiten. Das bedeutet, es darf nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den verstärkenden Fasern bzw. Whiskern und der sie umgebenden Matrix geben. Nur so können Risse an der Grenzfläche Faser-Matrix abgelenkt oder verzweigt werden, was dem Rissfortschritt Energie entzieht und somit K_{Ic} erhöht. Fasern können Risse auch überbrücken und durch Riss-schließkräfte das Weiterlaufen der Risse erschweren. Der „pull-out Effekt“ führt durch Abscheren der Fasern aus der Matrix zur Bildung neuer Oberflächen, was dem Riss ebenfalls Energie entzieht. Eine Lastübertragung auf die Fasern kann die Matrix vor Riss-spitzen entlasten und so das Weiterlaufen der Risse ebenfalls verhindern. In Abbildung 2-6 sind diese Verstärkungsmechanismen graphisch zusammengefasst.

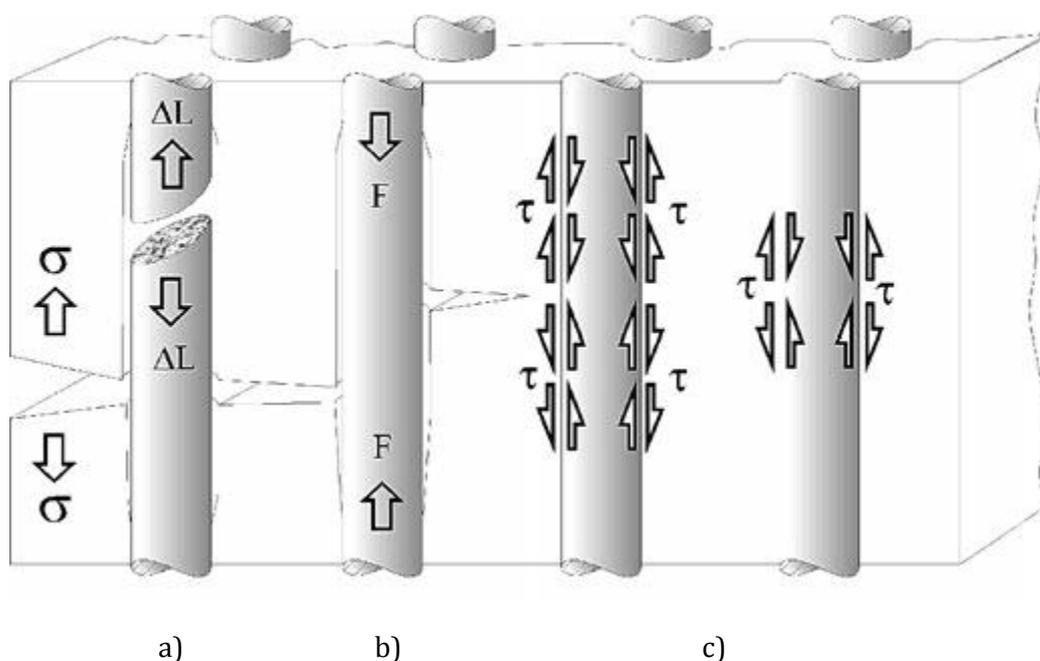


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Verstärkungsmechanismen durch Faserzugabe in Keramiken: a) Pull-out Effekt und Rissüberbrückung b) Rissablenkung bzw. Verzweigung und Riss-schließkräfte c) Abschirmung der Riss-spitzen durch Lastübertragung auf die Fasern [Sal06].

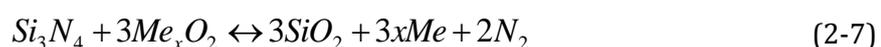
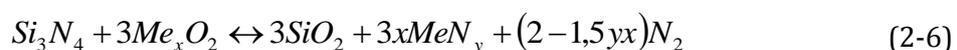
In Si_3N_4 dominiert der Verstärkungsmechanismus durch den „pull-out“ Effekt bei Kristalliten, die dünner als $1\mu\text{m}$ sind. Für dickere Kristallite dominiert hingegen die „crack deflection“. Eine Verstärkung durch Rissüberbrückung tritt für alle langen Kristallite mit hohem aspect-ratio auf.

Um hohe Bruchfestigkeit σ_f zu erreichen muss daher eine Keramik mit geringer Defektgröße und Defektdichte hergestellt werden. Dazu sind feine β -Kristalle mit hohen aspect-ratios und einer möglichst engen Größenverteilung nötig. Vereinzelte, größere Kristallite wirken als „Defekte“ und reduzieren die Festigkeit. Für Festigkeiten im Bereich bis zu 1500MPa liegt die Defektgröße bei ca. $10\mu\text{m}$, d.h. die β - Si_3N_4 -Kristallitgröße sollte kleiner als dieser Wert sein. Die Risszähigkeit K_c kann durch größere β -Kristalle mit hohem aspect ratio (> 4) erhöht werden. Eine Möglichkeit diesen scheinbaren Widerspruch zu umgehen, wäre, eine bimodale Größenverteilung der β - Si_3N_4 Whisker anzustreben. Allerdings ist es schwierig sowohl feine, langgestreckte β - Si_3N_4 Kristalle mit enger Größenverteilung als auch gleichzeitig große langgestreckte β -Kristallite in der Mikrostruktur zu erzeugen. Daher könnte die „ex-situ“ Verstärkung durch beschichtete Kohlenstofffasern helfen diese gewünschte Mikrostruktur einzustellen. Außerdem könnte mit Hilfe von beschichteten Kohlenstofffasern nicht nur Länge und aspect-ratio variiert werden, sondern auch ein beliebiger Anteil an verstärkenden Fasern in der Keramik eingestellt werden, wobei eine Verstärkungswirkung von CMC Werkstoffen in der Regel erst ab einem Fasergehalt von ca. 20 vol% eintritt.

2.3. FLÜSSIGPHASENSINTERN ZUM HERSTELLEN VON Si_3N_4 -KERAMIK

Wie bereits erwähnt, ist die chemische Bindung zwischen Silizium und Stickstoff so stark, dass keine nennenswerte Eigendiffusion der Ionen bei erhöhten Temperaturen zu beobachten ist. Um dennoch Umlagerungsprozesse im Si_3N_4 zu erreichen, wird eine flüssige Phase benötigt, in der sich die Si_3N_4 Partikel lösen und transportiert werden können, gemäß einem Flüssigphasensintermechanismus, der von Kingery beschrieben wurde [Kin59].

Dies erreicht man mit Hilfe der Sinteradditive, die bei Sintertemperaturen mit Si_3N_4 und SiO_2 (SiO_2 ist immer in gewisser Konzentration auf der Si_3N_4 Oberfläche vorhanden) eine eutektische Schmelze bilden. Um jedoch eine unnötige Zersetzung (Oxidation) von Si_3N_4 während der Sinterung zu vermeiden, dürfen keine Additive verwendet werden, die zur Bildung von Nitriden, Siliziden oder den reinen Elementen neigen, wie es beispielsweise bei den d-Elementen der 5. bis 8. Gruppe der Fall ist [Neg85].



Das Flüssigphasensintern kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden, wie es in Abbildung 2-7 dargestellt ist.

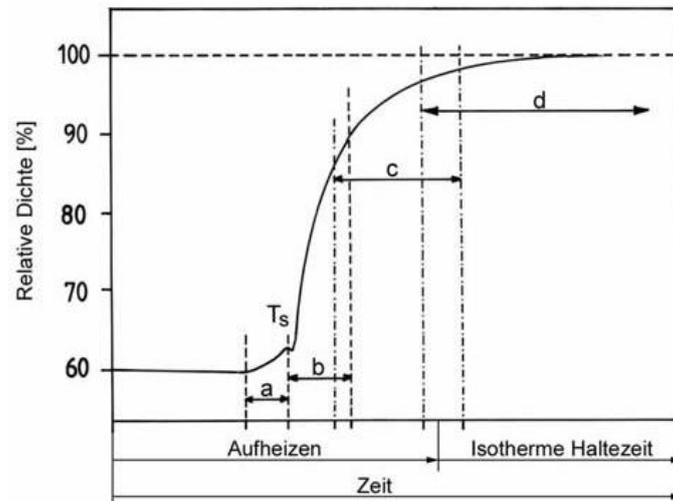


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der während des Flüssigphasensinterns ablaufenden Verdichtungs Vorgänge. Beginn der eutektischen Schmelzbildung und Erhöhung der Packungsdichte a). Beginn der Lösungs- und wieder Ausscheidungsprozesse b) und c) und anschließendes Kornwachstum d) [Sal06].

Erreicht die Ausgangsmischung, bestehend aus α - und β - Si_3N_4 und den Sinteradditiven, im ersten Abschnitt die eutektische Temperatur, so beginnt sich eine Schmelze zu bilden. Diese Schmelze benetzt die Si_3N_4 Partikel und wird aufgrund von Kapillarkräften in die Kornzwischenräume gezogen. Dadurch werden die Si_3N_4 Partikel beweglich und ordnen sich um. Die Triebkraft dazu ist die Verringerung der Summe aller Grenz- und Oberflächenenergien. Kurzzeitig stellt man eine hohe Verdichtungsrate fest, bis die maximale Packungsdichte erreicht ist (Abbildung 2-7 Abschnitt a).

Der zweite Abschnitt stellt einen weiteren Temperaturanstieg bis zur maximalen Sintertemperatur dar, wobei sich die (temperaturabhängige) Viskosität der flüssigen Phase erniedrigt und die Löslichkeit von Si_3N_4 in der flüssigen Phase erhöht. Unterkritische β - Si_3N_4 und metastabile α - Si_3N_4 Keime lösen sich in der flüssigen Phase auf und wachsen an überkritischen β - Si_3N_4 Keimen auf. Durch das Wachstum der β - Si_3N_4 Keime reduziert sich die Gesamtoberfläche der Keime was zu einer Verringerung der freien Enthalpie G führt. Während dieses Schrittes ist die Verdichtungsgeschwindigkeit am höchsten, bis die Auflösung von α - Si_3N_4 abgeschlossen ist (Abbildung 2-7 Abschnitte b und c). Als Triebkraft für die α zu β Umwandlung wird oftmals die Minimierung der freien Enthalpie G genannt. Liang et al. konnten jedoch zeigen, dass die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von reinem α - Si_3N_4 $-850,9 \pm 22,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und von β - Si_3N_4 $-852,0 \pm 8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt und somit nahezu identisch sind. Die Instabilität der α -Modifikation wird auf gelöste Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen im α - Si_3N_4 Gitter zurückgeführt [Lia99].

Im dritten Abschnitt findet die so genannte Ostwald Reifung statt, in der große β - Si_3N_4 Kristalle auf Kosten kleiner Kristalle wachsen. Dieser Schritt verläuft jedoch langsam und die Verdichtung dabei ist gering (Abbildung 2-7 d). Während des Abkühlens verringert sich die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Schmelze und die Viskosität erhöht sich sukzessiv. Noch in der Schmelze gelöstes Si_3N_4 , wird vollständig ausgeschieden, bis sich unterhalb der eutektischen Temperatur ein Gefüge, bestehend aus β - Si_3N_4 und Sekundärphase, ausbildet. Zur Erhöhung der Hochtemperatureigenschaften wird abschließend meist noch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur, zum Kristallisieren der Sekundärphase durchgeführt. Eine vollständige Kristallisation ist jedoch aus thermodynamischen Gründen nicht möglich [Pet02].

Die bevorzugte Wachstumsrichtung der hexagonalen β - Si_3N_4 Keime ist senkrecht zu den (001) Basalfächen, was zur Bildung stängelförmiger Kristalle führt. Als Triebkraft für dieses anisotrope Wachstum wird die Oberflächenbeschaffenheit der β - Si_3N_4 Kristalle gesehen, welche atomar flach an den (100) Flächen, jedoch atomar rau an den (001) Basalflächen sind, siehe auch Abbildung 1-2 in der die Kristallstruktur dargestellt ist. Das Wachstum ist daher an den Basalflächen diffusionslimitiert und an den (100) Flächen durch die Keimbildungsenergie limitiert. Ist die Viskosität der flüssigen Phase jedoch sehr hoch und die Diffusion der Teilchen gering, so wachsen auch die (100) Flächen schnell genug, wodurch die β - Si_3N_4 Kristalle keinen stark ausgeprägten aspect-ratio aufweisen [Kit00]. Zunehmende Ionenradien der RE-Ionen führen dabei nicht nur zu einer Erniedrigung der Viskosität und damit veränderter Wachstumsgeschwindigkeit, sondern diese Ionen lagern sich auch bevorzugt an den (100) Prismenflächen der Si_3N_4 Keime an und führen so ebenfalls zu einem stärker bevorzugten Wachstum der Keime in [001]-Richtung [Sat06][Bec06][Wan96].

Die Mikrostruktur, die sich während des Flüssigphasensinterns einstellt, hängt somit entscheidend vom Si_3N_4 Ausgangspulver, der Additivzusammensetzung und der Sintertemperatur und -Zeit ab.

Um die in Kapitel 2.2 beschriebene Mikrostruktur zu erhalten, ist daher ein α - Si_3N_4 reiches Ausgangspulver nötig. Die β - Si_3N_4 Keime im Ausgangspulver sollten nach Möglichkeit klein sein und mit einer engen Größenverteilung vorliegen, um die Bildung feiner β - Si_3N_4 Whisker mit enger Größenverteilung in der Mikrostruktur zu erhalten. Je niedriger die Viskosität der flüssigen Phase ist, desto höher fällt der aspect-ratio von β - Si_3N_4 aus, weshalb bei möglichst hohen Temperaturen bis 1700°C gesintert wird. Bei Temperaturen oberhalb von 1700°C kann jedoch Kohlenstoff (von der Pressmatrize, siehe Kapitel 2.4) mit Si_3N_4 zu SiC unter Freisetzung von N_2 reagieren, was durch ein Nichtüberschreiten dieser Temperatur oder durch erhöhten N_2 Partialdruck (Gasdrucksintern) vermieden werden muss [Sei01][Sei98].



Die Sinterzeit muss so gewählt werden, dass eine vollständige α - zu β - Si_3N_4 Umwandlung und Verdichtung, jedoch keine Ostwald Reifung stattfindet, die zu einer Vergrößerung des feinen β - Si_3N_4 Gefüges führt. Bildet sich eine hochviskose eutektische Schmelze erst bei einer Sintertemperatur von $1700^\circ C$, so erreicht man keine vollständige Verdichtung der Probe bei sinnvollen Sinterzeiten, weshalb die Proben mit Heißpressverfahren (HP oder FAST) oder unter erhöhten Gasdrücken (Gasdrucksintern) gesintert werden müssen.

2.4. FIELD ASSISTED SINTERING, FAS UND SPARK PLASMA SINTERING, SPS

Bei klassischen Sinteröfen wird Wärme von außen über Heizelemente in die Probenkörper durch Wärmestrahlung eingebracht, was zum einen nur langsame Heizraten erlaubt und damit lange Sinterzeiten benötigt und zum anderen zu Temperaturgradienten innerhalb der Sinterkörper führt. In neuartigen Sinteröfen ist es möglich, Pulver über direkten elektrischen Stromfluss durch die Probe zu heizen, daher der Begriff „Field Assisted Sintering Technique“, kurz FAST. Als weitere gebräuchliche Bezeichnungen finden sich auch „Field Activated Sintering Technology“, „Pulsed Electric Current Sintering“ und „Spark Plasma Sintering Technique“, kurz SPS, wobei in dieser Arbeit ausschließlich die Begriffe FAST und SPS verwendet werden. Der allgemeine Aufbau einer SPS Sinteranlage ist in Abbildung 2-8 gezeigt.

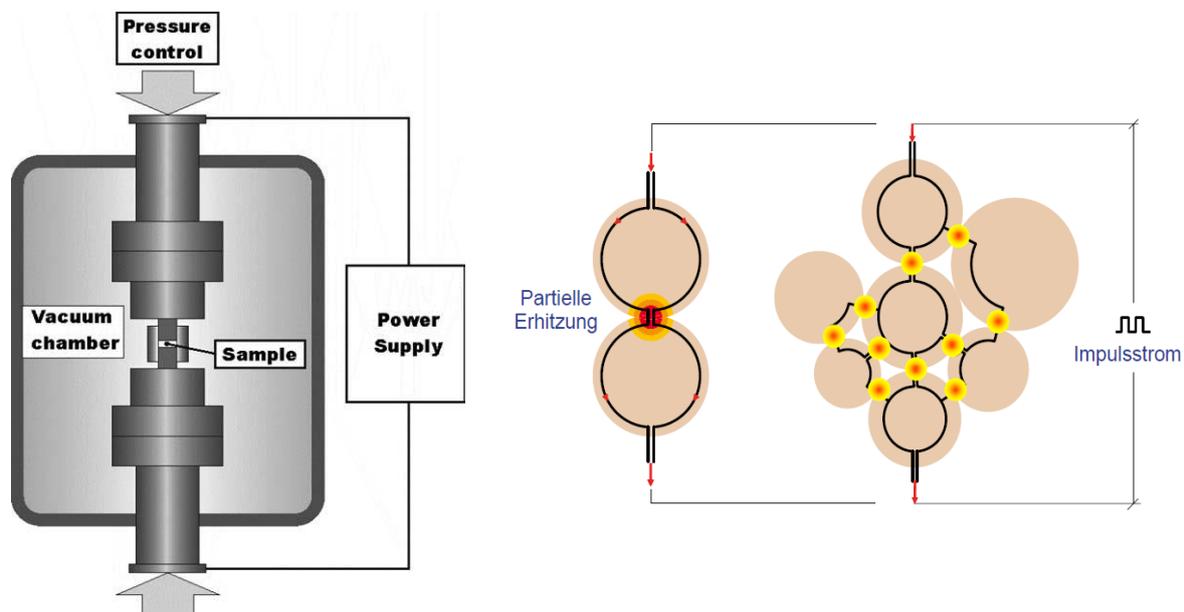


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines SPS Ofens (links) [Mun06] und schematische Darstellung der Erwärmung des Pulvers, entweder durch Joulsche Wärme oder durch Zündung eines Plasmas aufgrund eines Funkenüberschlags zwischen den Partikeln (rechts) [Kes06].

Das zu sinternde Pulver befindet sich in einer Graphitmatrize, in der es vor dem eigentlichen Sinterprozess uniaxial vorverdichtet wird. Die gewünschte Gasart sowie der Kammerdruck wird eingestellt und zum Sintern ein gepulster Gleichstrom von mehreren Kiloampere durch die Graphitmatrize geleitet. Gleichzeitig kann das Pulver über die Graphitstempel mit uniaxialem Druck verdichtet werden, weshalb SPS zu den Heißpressverfahren zählt.

In Folge des elektrischen Feldes kommt es zu einem Stromfluss durch die Matrize und je nach Pulverart, leitend oder nichtleitend, fließt der Strom auch durch das Pulver. Wegen des Ohmschen Widerstandes entsteht dabei Joulesche Wärme, was zum Aufheizen des Sinterkörpers führt. In einigen Veröffentlichungen geht man auch davon aus, dass wegen einer Spannungsüberhöhung ein Plasma zünden kann, so dass Funken zwischen den einzelnen Pulverteilchen überspringen, daher der Begriff „Spark Plasma Sintering“, siehe auch Abbildung 2-8. Neben diesen Effekten wird auch beobachtet, dass das elektrische Feld direkt Auswirkungen auf den Materialtransport während der Sinterung haben kann, was durch die Theorie der „Elektromigration“ erklärt werden kann. Die genauen Prozesse während des FAST sind jedoch nach wie vor umstritten und nicht endgültig geklärt. Eine Übersicht über FAST bzw. SPS findet sich z.B. in den Arbeiten von [Mun06][Tok93][Kes06][Bel10][Pen04].

Wegen der direkten resistiven Heizung des Pulvers durch den elektrischen Strom werden sehr hohe Heizraten von bis zu 1000Kmin^{-1} erreicht, was die Sinterzeiten auf wenige Minuten verkürzen kann. Dadurch wird eine Vergrößerung der Mikrostruktur durch Reifen der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Stängelkristalle reduziert, was zur Ausbildung sehr feiner Mikrostrukturen führt. Wegen der extrem kurzen Sinterzeiten während des FAST reduzieren sich auch mögliche Reaktionen zwischen den verwendeten Materialien und es lassen sich auch Nicht-Gleichgewichts-Zustände einstellen, was die Herstellung völlig neuartiger Verbindungen und Verwirklichung neuer Materialkonzepte erlaubt.

Bei den Heißpressverfahren ist jedoch zu berücksichtigen, dass der zur Verdichtung aufgewendete Druck die Isotropie der Eigenschaften beeinflusst. Während $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristalle unter isostatischen Bedingungen statistisch wachsen, kann bei Heißpressverfahren ein bevorzugtes Wachstum senkrecht zur Kräfteinwirkung beobachtet werden.

2.5. OXIDATIONSVERHALTEN NICHTOXIDISCHER MATERIALIEN (GASKORROSION)

Unter Oxidation oder Gaskorrosion versteht man Reaktionen und Diffusionsvorgänge im Werkstück, die durch ein umgebendes Gas bei hohen Temperaturen stattfinden und die zu irreversiblen Veränderungen des Bauteils bzw. der Bauteiloberfläche und schließlich zu dessen

Zerstörung führen [Bür01]. In Abbildung 2-9 sind die Vorgänge, die während der Oxidation von Si_3N_4 mit einer $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sekundärphase ablaufen können, schematisch dargestellt [Kle03].

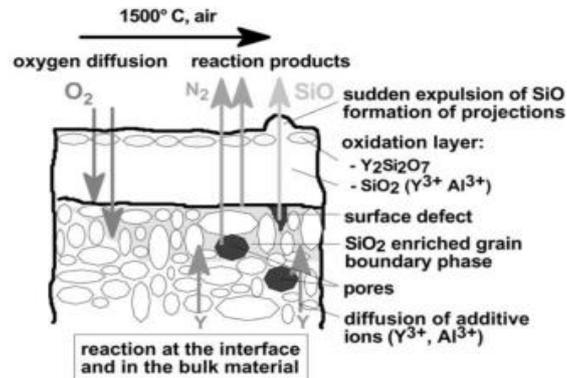


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Oxidationsverhalten von Si_3N_4 mit einer RE-Oxid haltigen Korngrenzphase (RE= Y) [Kle03].

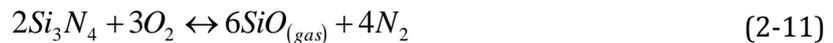
Das Oxidationsverhalten von Si_3N_4 variiert abhängig von der Temperatur, dem Partialdruck und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Die Triebkraft für die ablaufenden Oxidationsreaktionen und Diffusionsprozesse ist die Minimierung der freien Enthalpie, wobei manche dieser Prozesse so langsam ablaufen können, dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wird. Der langsamste Prozessschritt bestimmt dabei die Kinetik und hemmt die Oxidation. Die während der Oxidation im Wesentlichen ablaufenden Schritte sind:

- Gastransport zur Oberfläche und Adsorption der Gasmoleküle
- Reaktion mit dem Material des Probenkörpers unter Bildung eines Oxids, bzw. Lösen der Gasmoleküle in diesem Oxid
- Diffusion der Gasmoleküle, bzw. von Silizium oder Additiven durch die Oxidschicht zum Reaktionsort
- Desorption gasförmiger Oxidationsprodukte

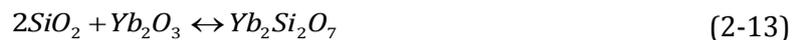
Im Allgemeinen wird bei der Untersuchung der Oxidation die Massenbilanz der Ausgangs- und Endprodukte beobachtet, bzw. das Wachstum einer Oxidschicht in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei kann jedoch meist nicht zwischen den einzelnen Prozessen unterschieden, sondern nur der Gesamtverlauf der Korrosion wiedergegeben werden.

Man unterscheidet bei Si_3N_4 zwischen passiver Oxidation, die eher bei niedrigeren Temperaturen stattfindet und aktiver Oxidation, die bei höheren Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auftritt. Bei der passiven Oxidation „passiviert“ die Oberfläche indem sich feste oder flüssige Oxidationsprodukte auf der Bauteiloberfläche bilden. Dadurch hat das Gas keinen direkten Zugang zu Si_3N_4 , sondern muss, wie bereits beschrieben, durch die

Oxidschicht zum Reaktionsort diffundieren bzw. Ionen aus dem Material müssen durch die Oxidschicht zur Bauteiloberfläche diffundieren. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen durch diese Oxidschicht ist meist der langsamste Schritt während der Oxidation und bestimmt in den meisten Fällen die Oxidationskinetik [Lut91][But96]. Dieser Fall wird im nächsten Abschnitt 2.5.2 näher beschrieben. Passive Oxidation von Si_3N_4 findet ab ca. 750°C statt und führt zur Bildung von SiO_2 auf der Oberfläche, siehe Gleichung (2-9). Bei Temperaturen ab ca. 1400°C weist SiO_2 einen erhöhten Dampfdruck auf, Gleichung (2-10), der gegeben falls hoch genug sein kann, um nach Gleichung (2-11) zu einem deutlichen Materialabtrag zu führen, was als aktive Oxidation bezeichnet wird [Roc96][Luk82][Sal06].



Um die aktive Oxidation von SiO_2 zu verhindern und dadurch die Einsatztemperaturen von Si_3N_4 -Keramiken zu erhöhen, kommt der Sekundärphase eine wichtige Rolle zu. Wie in Abbildung 2-9 gezeigt, diffundieren auch die Seltenen Erd Ionen der Sekundärphase an die Bauteiloberfläche und reagieren dort ab. Dabei bilden sich aus SiO_2 welches aus Si_3N_4 durch Oxidation entsteht (2-9) und Yb_2O_3 Oxosilikate, wie Yb_2SiO_5 und $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ die in Kapitel 2.1.1.2 beschrieben sind, siehe Gleichung (2-12)(2-13).



Bilden diese Oxosilikate eine geschlossene Schicht, so wird die Si_3N_4 -Keramik vor weiterer Oxidation geschützt, da das Abdampfen von SiO_2 verhindert wird und die Oxosilikate selbst eine sehr geringe Korrosionsrate aufweisen [Kle03][Lee05][Lee00][Cho99][Cin92][Kle10].

2.5.1. OXIDATION VON BESCHICHTETEN KOHLENSTOFFFASERN

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Oxidation von Kohlenstofffasern, wurde ein Modell entwickelt, dass die geometrische Schutzwirkung einer Beschichtung berücksichtigt. Im nachfolgenden Abschnitt wird dieses Modell vorgestellt, eine ausführliche Herleitung findet sich im Anhang 9.2.

Die Geschwindigkeit des Umsatzes $u(t)$ von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid während der Oxidationsreaktion (2-14) kann allgemein durch Gleichung (2-15) beschrieben werden, wobei k

die Reaktionskonstante und $f(u)$ das Reaktionsmodell beschreibt. Die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff ist unterhalb von 800°C eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Kohlenstoff, bei der nur gasförmiges CO_2 entsteht, weshalb $f(u) = (1-u)$ gesetzt werden kann [Sim05].



$$\frac{du(t)}{dt} = -kf(u) = -k(1-u(t)) \quad (2-15)$$

Die Reaktionskonstante k ist als eine Arrheniusfunktion (2-16) definiert, die von der absoluten Temperatur T , dem exponentiellen Vorfaktor A und der Aktivierungsenergie E_a abhängt (R = allgemeine Gaskonstante). Während E_a die zur Reaktion nötige Energie pro Teilchen darstellt, gibt der exponentielle Vorfaktor A an, wie viele Teilchen diese Energie besitzen bzw. wie viele Teilchen für die Reaktion zur Verfügung stehen.

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2-16)$$

Bei nichtisothermen Oxidationsversuchen mit konstanter Heizrate h (2-18) wird die temperaturabhängige Massenänderung $m(T)$ gemessen, weshalb eine Umsatzvariable $u(T)$ gemäß Gleichung (2-17) eingeführt wird (m , r , l = Masse, Radius bzw. Länge der Kohlenstofffasern; der Index 0 bezeichnet dabei die Ausgangsbedingungen).

$$u(T) = \frac{m_0 - m(T)}{m_0} = 1 - \frac{m(T)}{m_0} = 1 - \frac{l(T)r^2(T)}{l_0r_0^2} \quad (2-17)$$

$$h = \frac{dT}{dt} \quad (2-18)$$

Damit lässt sich Gleichung (2-15) zu Gleichung (2-19) umformen:

$$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k}{h}(1-u(T)) \quad (2-19)$$

Als Starttemperatur der Oxidation definieren wir T_{00} willkürlich als die Temperatur, bei der ein relativer Massenumsatz von 10% überschritten wird, auch wenn die Oxidation bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt (siehe Anhang 9.2).

Wegen des hohen Längen zu Durchmesser Verhältnisses von Kohlenstofffasern ($l_0 \sim 3\text{mm}$, $r_0 \sim 4\mu\text{m}$) findet die Reaktion mit Sauerstoff bei den unbeschichteten Fasern hauptsächlich an der Mantelfläche ($\sim 2r\pi l$) statt, der Anteil der Stirnflächen zur Oxidation ($\sim r^2\pi$) kann dabei ohne großen Fehler vernachlässigt werden. Nimmt man an, dass während der Oxidation Mantelfläche um Mantelfläche abgetragen wird, bedeutet das, dass nur der Radius der Fasern mit fortschreitender Oxidation abnimmt, während die Faserlänge in erster Näherung unverändert

bleibt ($l = l_0$). Aus dieser rein geometrischen Betrachtung folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit der unbeschichteten Fasern (ausführliche Herleitung siehe Anhang 9.2):

$$\text{unbeschichtete Faser} \quad \frac{du(T)}{dT} = -\frac{4k(1-u(T))}{3h} \quad (2-20)$$

Die Oxidation von Fasern kann durch eine Beschichtung prinzipiell verhindert werden, bzw. die Starttemperatur der Oxidation T_{00} zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Besitzen die Faser und das Beschichtungsmaterial jedoch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Faser}} \neq \alpha_{\text{Beschichtung}}$, so führt das bei erhöhten Temperaturen zu thermomechanischen Spannungen, die sich durch Gleichung (2-21) berechnen lassen (ν = Poissonzahl; σ_f = Bruchfestigkeit; E = E-Modul).

$$\Delta T = \frac{\sigma_{\text{Beschichtung}}(1-\nu_{\text{Beschichtung}})}{E_{\text{Beschichtung}}\Delta\alpha_{\text{Beschichtung-Faser}}} \quad (2-21)$$

Erreicht die thermomechanische Spannung die Bruchfestigkeit des Beschichtungsmaterials, so entstehen Risse oder die Schicht platzt ab und die Kohlenstofffaser kann oxidiert werden. Bleibt die Beschichtung weitgehend erhalten, dann kann angenommen werden, dass die Oxidation wegen der Beschichtung nicht an der Mantelfläche auftreten wird, sondern nur an freigelegten Stirnflächen der Faser selbst. Der Faserradius bleibt in diesem Fall konstant ($r = r_0$), nur die Faserlänge ändert sich mit fortschreitender Oxidation, wobei berücksichtigt werden muss, dass zwei Stirnflächen je Faser gleichzeitig oxidiert werden. Analog zu obiger Herleitung für unbeschichtete Fasern (siehe Anhang 9.2) ergibt sich für beschichtete Fasern Gleichung (2-22), die sich von den unbeschichteten Fasern, Gleichung (2-20), um den Faktor vier unterscheidet.

$$\text{beschichtete Faser:} \quad \frac{du(T)}{dT} = -\frac{k(1-u(T))}{3h} \quad (2-22)$$

Eine Bestimmung der scheinbaren kinetischen Kennwerte E_a und A ist im Fall von Einzelmessungen nicht über eine Arrheniusauftragung, sondern nur durch anfitten der Messkurven möglich. Dazu werden die Gleichungen (2-20) bzw. (2-22) integriert. Die Integration lässt sich unter der Annahme durchführen, dass E_a und A konstant sind, was bei niedrigen Temperaturen in erster Näherung gilt und der Anfangsbedingung $u(T=0) = 0$. Zusätzlich wird zur Integration der Exponentialfunktion eine Näherung von Coats und Redfern [Coa64][Sim05] verwendet und man erhält die Gleichungen (2-23) bzw. (2-24) für unbeschichtete bzw. beschichtete Fasern, mit denen die Messkurven entsprechend angefitet werden (genaue Herleitung siehe Anhang 9.2).

$$\text{unbeschichtete Faser:} \quad 1 - u(T) = \exp \left[-\frac{4ART^2}{3E_a h} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (2-23)$$

$$\text{beschichtete Faser:} \quad 1 - u(T) = \exp \left[-\frac{ART^2}{3E_a h} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (2-24)$$

2.5.2. OXIDATION VON Si_3N_4 -KERAMIK

Die Oxidationsversuche der Si_3N_4 -Keramiken finden bei isothermen Bedingungen statt und die Massenänderung wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Bildet sich eine oxidische Schicht der Dicke $\xi(t)$ auf der Werkstückoberfläche aus, müssen die Sauerstoff- bzw. Si- und Additiv-Ionen erst durch diese Oxidschicht diffundieren um schließlich an den Phasengrenzen abreagieren zu können, damit die Oxidschicht weiter wächst, siehe auch Abbildung 2-9. Der langsamste Reaktionsschritt limitiert dabei die Geschwindigkeit der gesamten Oxidationsreaktion. In der Regel ist die Diffusion der langsamste Schritt, daher ergibt sich für die Kinetik der Oxidation Gleichung (2-25). Die messbare Massenänderung $m(t)$ ist direkt proportional zur Schichtdicke $\xi(t)$. Integration der Gleichung (2-25) liefert schließlich das bekannte parabolische Oxidationsgesetz (2-26), das typisch ist für diffusionskontrollierte Oxidationsprozesse.

$$\frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{k_p}{\xi(t)} = \frac{A}{\xi(t)} e^{\left(-\frac{Q}{RT} \right)} \quad (2-25)$$

$$\xi^2(t) = k'_p t = A t e^{\left(-\frac{Q}{RT} \right)} \quad (2-26)$$

Dieses Oxidationsmodell behandelt nur den einfachen Fall, dass eine Diffusionslimitierung vorliegt, obwohl Luthra zeigen konnte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ nicht deutlich schneller abläuft als die Diffusion durch die Oxidschicht [Lut91]. Eine reine Reaktionslimitierung wiederum führt zu einem linearen Oxidationsverhalten siehe Gleichung (2-27).

$$\xi(t) = k_l t \quad (2-27)$$

Im Falle von Si_3N_4 liegt nach Luthra eine gemischte Oxidationskinetik vor. Das einfache parabolische Oxidationsgesetz berücksichtigt nicht alle in der Realität ablaufenden Prozesse. Ein Abplatzen oder mögliche Rissbildung in der Oxidschicht wird ebenso wenig berücksichtigt, wie die Bildung neuer Reaktions- und Zwischenprodukte, Kristallisationsvorgänge, Schmelz- und Blasenbildung oder auch selektive Oxidation.

2.6. QUANTITATIVE PHASENANALYSE, RIETVELD METHODE UND SIMULATION DER RÖNTGENSPEKTREN

Zur Analyse von Kristallstrukturen sind Röntgenbeugungsexperimente hervorragend geeignet, denn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung z.B. $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ liegt im Bereich typischer Atomabstände in Festkörpern, so dass es zu Beugungseffekten kommt [Kit96].

Die eingestrahlenen Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen unterschiedlicher Atome, die in regelmäßigen Netzebenen angeordnet sind, elastisch gestreut. Das bedeutet dass die Wellenlänge konstant bleibt und sich nur die Richtung der Strahlen ändert. Es kommt zu einem Gangunterschied $2\delta = 2d\sin\theta$ zwischen den gestreuten Strahlen, siehe Abbildung 2-10.

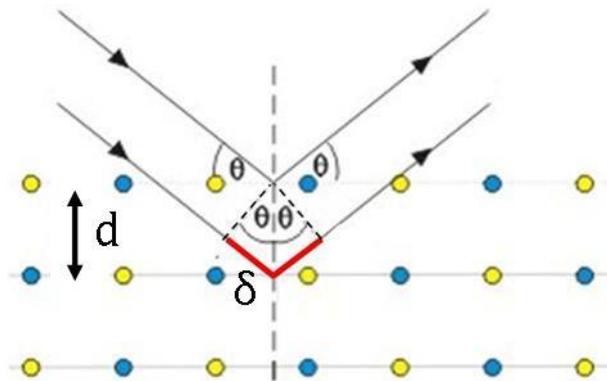


Abbildung 2-10: Beugung von Röntgenstrahlen an einem zweiatomigen Kristallgitter mit dem Gitterabstand d zueinander und dem Gangunterschied der gebeugten Strahlen von 2δ .

Der Gangunterschied 2δ , respektive der Netzebenenabstand d , bestimmt ob unter einem Winkel θ eine konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung stattfindet, nämlich dann, wenn der Gangunterschied gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge $n\lambda$ ist. Diese Bedingung wird als Bragg Gleichung bezeichnet (gleichbedeutend mit der Laue Bedingung) (2-28) [Kit96].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-28)$$

Alle Atome in einem kristallinen Festkörper sind regelmäßig in Netzebenen angeordnet (siehe Abbildung 2-10), die nach Gleichung (2-29) einen festen Netzebenenabstand d_{hkl} zueinander mit den Millerschen Indizes h , k und l haben. Dabei stellen \vec{g}_1 , \vec{g}_2 und \vec{g}_3 die reziproken Basisvektoren des Kristallgitters dar.

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{g}_1 h + \vec{g}_2 k + \vec{g}_3 l|} \quad (2-29)$$

Aus den Gleichungen (2-29) und (2-28) lassen sich allen Beugungsreflexen der Röntgenstrahlung bestimmte Netzebenen eines Kristallgitters zuordnen und so kann jede Kristallstruktur über ein spezifisches Röntgendiffraktogramm identifiziert werden [Kit96]. Genauere Informationen zur Herleitung der Bragg Gleichung finden sich auch in z.B. [Spi09][Bor09].

Aufgrund unterschiedlicher Kristallitgrößen, Gitterverspannungen sowie Mischungen verschiedener Kristallstrukturen bei Pulverproben können einzelne Peaks im Diffraktogramm verschoben sein und sich überlagern, was eine einfache Auswertung von Diffraktogrammen erschwert. Deshalb werden die gemessenen Diffraktogramme in dieser Arbeit mit Hilfe der Rietveldmethode analysiert [Rie67]. Das bedeutet, man fittet das gemessene Diffraktogramm unter Vorgabe der erwarteten Kristallstrukturen in der Probe so lange, an bis keine Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm mehr vorliegt. Der Vorteil der Rietveldverfeinerung ist, dass nicht einzelne Peaks zur Analyse benutzt werden, was wegen möglicher Überlappungen etc. zu Fehlinterpretationen führen könnte, sondern das gesamte Röntgendiffraktogramm. Somit lassen sich nicht nur systematische Fehler, die vom Gerät, vom anisotropen Kristallwachstum oder aus einer Texturierung in der Probe resultieren, verringern, sondern auch weitere Informationen gewinnen, wie beispielsweise eine quantitative Aussage zur Phasenzusammensetzung, zum Ausmaß der Gitterverspannungen und Primärkristallitgrößen.

Es handelt sich bei der Rietveld Verfeinerung, wie bereits erwähnt, um ein Profilanpassungsverfahren, bei dem jeder Messpunkt durch eine analytische Funktion beschrieben wird. Die einzelnen Funktionsparameter werden während der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung simultan an die Messpunkte angepasst. Die wichtigsten Parameter, die verfeinert werden, sind die Gitterparameter der Einheitszelle, welche die Lage der Reflexe bestimmen und die Atomkoordinaten in der Einheitszelle. Zusätzlich können noch die Atomart (welches Element, Ladung, etc.), welche die jeweilige Gitterposition besetzt, was z.B. bei Mischkristallen wichtig ist, und die mittleren Amplituden der thermischen Auslenkungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage variiert werden.

Im folgenden Absatz wird das Grundprinzip der quantitativen Rietveldverfeinerung kurz erläutert. Für weitere Informationen sind noch [Rie67][Hil87][You93][Geß05] zu erwähnen. Zur Rietveldverfeinerung wurde in dieser Arbeit die Software X-Pert HighScore Plus 2.2e von PANalytical verwendet, deren Anleitung ebenfalls eine Übersicht über die Rietveldmethode gibt [XPe09].

Die der Rietveld Verfeinerung zu Grunde liegende Funktion zur Berechnung der Intensität Y_{ic} am Punkt i lautet:

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k \quad (2-30)$$

Dabei ist Y_{ib} die Untergrundintensität, G_{ik} die (auf eine Einheitsfläche) normalisierte Peakprofilfunktion und I_k die Intensität des k -ten Bragg Reflexes. Der Zusatz p repräsentiert die verschiedenen Phasenanteile, die auf 100% normiert werden.

Die Form der gemessenen Peaks kann über Peakprofilfunktionen angepasst werden. Dafür stehen Voigt, Pseudo-Voigt oder Pearson-VII Funktionen zur Verfügung. Bei den Pseudo-Voigt und Pearson-VII Funktionen kann die Form der Peakprofile im Bereich zwischen reiner Gauss- und Lorentzform angepasst werden. Asymmetrische Peaks können mit der Voigt- und Pseudo-Voigt Funktion angepasst werden. Mit der Voigt Funktion kann nicht nur die Peakform zwischen Gauss- oder Lorentzpeakform angepasst werden, sondern diese auch für verschiedene Winkelbereiche variiert werden.

Die Intensität I_k ist durch Gleichung (2-31) gegeben, mit dem Skalierungsfaktor S , der Multiplizität M_k , dem Lorentzpolarisationsfaktor L_k , dem Strukturfaktor F_k , der bevorzugten Orientierung P_k und der Absorptions- und Extinktionskorrektur A_k bzw. E_k .

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k \quad (2-31)$$

Der Röntgenbeugungsquerschnitt ist im Allgemeinen proportional zu N/V , mit der Anzahl der Einheitszellen N und dem Volumen der Einheitszellen V jeder Phase. Somit ist auch der Skalierungsfaktor S direkt proportional zu N/V und der Gewichtsanteil der verschiedenen Phasen lässt sich mit Gleichung (2-32) berechnen, wobei M das Molekulargewicht und Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszellen sind:

$$W_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i} \quad (2-32)$$

Zur Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung sind jedoch die genauen Kristallstrukturdaten aller Phasen notwendig, um eine korrekte Bestimmung der Skalierungsfaktoren aus der Rietveld Verfeinerung zu gewährleisten. Ein Problem stellen somit unbekannte und amorphe Phasen dar, die keine scharfen, sondern sich über einen großen Winkelbereich erstreckende breite „Peaks“ ausbilden. Der Gewichtsanteil W_a der amorphen Phasen kann nur durch Zugabe eines kristallinen internen Standards bestimmt werden, mit bekanntem Gewichtsanteil W_s . Der Anteil der amorphen Phase berechnet sich dann gemäß (2-33).

$$W_a = 1 - \left[W_s + \sum_p W_p \right] = 1 - \left[\sum_p \frac{W_s (SZMV)_p}{(SZMV)_s} \right] \quad (2-33)$$

Manche Kristallite oder Partikel liegen im Gefüge jedoch nicht kubisch, sondern plättchen- oder nadelförmig vor. Daher kann es zu einer bevorzugten Orientierung von Kristallrichtungen im Gefüge kommen, was die Intensität einzelner Peaks im Röntgendiffraktogramm erhöht oder erniedrigt. Eine Vorzugsorientierung kann mit Hilfe von Gleichung (2-34) angepasst werden.

$$P_k = \left(P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_k + \frac{\sin^2 \alpha_k}{P_{MD}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2-34)$$

Der Winkel zwischen bevorzugter Orientierungsrichtung [hkl] und der Probenoberfläche wird durch α_k beschrieben. Den Anteil der Vorzugsorientierung beschreibt der Faktor P_{MD} . Ist $P_{MD} = 1$ so liegt die jeweilige Kristallrichtung [hkl] vollkommen statistisch orientiert vor. Bei $P_{MD} < 1$ (> 1) orientiert sich [hkl] bevorzugt senkrecht (parallel) zur Oberfläche, was zu einer Erhöhung (Erniedrigung) der Peaks führt.

Die Qualität der Rietveld Verfeinerung wird durch so genannte R-Werte, $R_{profile}$, $R_{weighted\ profile}$ und $R_{expected}$ sowie die Güte der Anpassung „GOF“ (goodness of fit) angegeben:

$$R_p = \frac{\sum |Y_{im} - Y_{ic}|}{\sum Y_{im}} \quad (2-35)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (Y_{im} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{im}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-36)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i Y_{im}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-37)$$

$$GOF^2 = \frac{\sum w_i (Y_{im} - Y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (2-38)$$

Dabei bezeichnet der Index m den Messwert, w_i den Gewichtungsfaktor ($w_i = 1/Y_{im}$) und N und P stehen für die Anzahl der Messpunkt bzw. der variierten Parameter. Je kleiner die R-Werte und je kleiner der GOF, desto besser stimmen Messung und Fit überein.

Mit Hilfe der Software Diamond 3.2i (Crystal Impact GbR) können Röntgendiffraktogramme jeder beliebigen Kristallstruktur simuliert werden. Damit kann, auch für noch nicht aus der Literatur verfügbare neue Stoffe eine Rietveld Analyse durchgeführt werden. Als Modell zur Simulation muss lediglich eine Raumgruppe vorgegeben und die entsprechenden

Atompositionen in der Einheitszelle mit der gewünschten Atomsorte besetzt werden. Aus diesen Informationen wird neben dem Diffraktogramm auch ein 3D Modell der jeweiligen Kristallstruktur erstellt und alle Atomabstände und Winkel zueinander berechnet. Alle Variationen der Zellparameter, wie der Winkel zwischen den Achsen oder der Achsenlängen, wie auch die Variation der Atomparameter wie Atomart, Atomposition und Besetzungsfaktor der Position etc. lassen sich mit dieser Software einfach durchführen und deren Auswirkung auf das Diffraktogramm sowie dem 3D-Modell lassen sich simulieren. Weitere Informationen zur Simulation von Kristallstrukturen findet sich z.B. in [Nar83]. Informationen zu Verwendungsmöglichkeiten der Diamond 3.2i Software und deren Eigenschaften finden sich in [Pen99] und [Ber96].

2.7. WEITERE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

2.7.1. MIKROSKOPIE

Die Mikrostruktur wird überwiegend an polierten Schliifflächen betrachtet. Dazu werden die entsprechenden Oberflächen bis zur feinsten Körnung von 1µm poliert. Um die Struktur der Si₃N₄ Körner besser zu erkennen, kann die Sekundärphase durch Ätzungen zwischen 10 bis 20 Sekunden in geschmolzenem Natriumhydroxid bei T~ 380°C entfernt werden, ohne dabei Si₃N₄ Körner aufzulösen. Zum Betrachten von Härteeindrücken wird ein Lichtmikroskop verwendet. Für weitere Untersuchungen steht ein Rasterelektronenmikroskop zur Verfügung, das sowohl mit einem Sekundärelektronen- (SE) als auch einem Rückstreuelektronendetektor (BSE) ausgestattet ist. Zusätzlich kann eine qualitative und quantitative Elementanalyse mit Hilfe eines Energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) durchgeführt werden.

2.7.2. SINTERVERHALTEN

Um den Sintervorgang zu beobachten, werden Dilatometermessungen durchgeführt. Die Probe wird dazu mit geringer Kraft eingespannt und die temperaturabhängige Längenänderung über einen Wegaufnehmer während der Wärmebehandlung aufgenommen. Daraus kann die lineare Schwindung S_l (2-39) und die Wärmeausdehnung der Probe bestimmt werden. Der Massenverlust Δm_s (2-40) der Probe wird durch Wiegen der Proben vor und nach der Wärmebehandlung bestimmt:

$$S_l = \frac{l_0 - l}{l_0} \quad (2-39)$$

$$\Delta m_s = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (2-40)$$

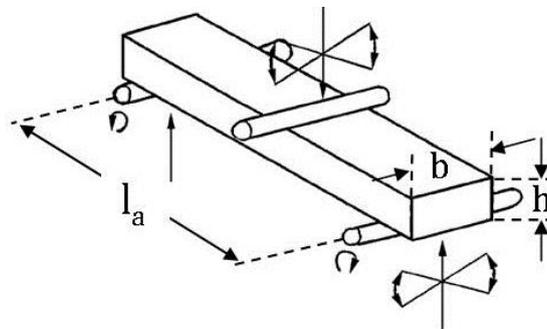
Die offene Porosität P_{offen} und die Rohdichte ρ_{roh} werden durch die Archimedes Methode bestimmt. Dazu wird die Probe, wie in der Vorschrift ASTM C 20 beschrieben, in siedendem Wasser erhitzt und die scheinbare Masse in Wasser $m_{\text{H}_2\text{O}}$, die Masse der mit Wasser getränkten Probe m_{nass} und die trockene Masse an Luft m_{luft} gewogen. Draus kann die offene Porosität (in vol%) und die Rohdichte bestimmt werden (2-41).

$$\rho_{\text{roh}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{(\text{luft})}}{m_{(\text{nass})} - m_{(\text{H}_2\text{O})}} ; P_{\text{offen}} = \frac{m_{(\text{nass})} - m_{(\text{luft})}}{m_{(\text{nass})} - m_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad (2-41)$$

2.7.3. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

2.7.3.1. Bruchfestigkeit und E-Modul

Die Bestimmung des E-Moduls und der Bruchfestigkeit σ_f bei sprödbrechenden Keramiken, wie Si_3N_4 erfolgt in der Regel im 3-Punkt Biegeversuch siehe Abbildung 2-11. Dabei werden Kraft-Weg-Kurven aufgenommen und mit Hilfe der Gleichungen (2-42) in die entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Kurven umgerechnet (h, b= Probenhöhe bzw. Breite, l_a = Auflagerabstand, F= Kraft, s= Verfahr weg des Stempels) [Cal03][Ver03].



	Dehnung ε	Spannung σ	
3-Punkt Biegeversuch	$\varepsilon = \frac{6hs}{l_a^2}$	$\sigma = \frac{3Fl_a}{2bh^2}$	(2-42)

Abbildung 2-11: Anforderungen an die Krafteinleitung und Bewegungsmöglichkeiten der Auflager beim 3-Punkt Biegeversuch und entsprechende Bemaßung des Probekörpers. Die zur Berechnung der Spannung bzw. Dehnung benötigten Formeln sind ebenfalls angegeben [Ver03].

Bei geringen Druckspannungen σ erhält man eine reversible, elastische Verformung ε der Probe, aus der sich der E-Modul nach Gleichung (2-43) bestimmen lässt (Hooksches Gesetz).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2-43)$$

Bei größeren Druckspannungen kommt es zu einer irreversiblen, plastischen Verformung, bzw. bei Erreichen der Bruchfestigkeit σ_f zum Bruch des Werkstücks. Die Bruchfestigkeit kann mit Gleichung (2-42) aus der Bruchkraft $F = F_{\max}$ berechnet werden [Wat09][Cal03].

Während ein ideal elastischer Körper nach Wegnahme der Spannung instantan in seine Ausgangslage zurückkehrt, benötigt ein realer Körper eine gewisse Zeit zur Relaxation. Wird der Körper zyklisch belastet, kommt es zu einer Phasenverschiebung δ zwischen aufgebrachtener Spannung $\sigma(\omega)$ und Dehnung $\varepsilon(\omega)$, siehe Gleichung (2-44) und (2-45) ($i =$ imaginäre Einheit, $t =$ Zeit, $\omega =$ Frequenz) [Tai97].

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2-44)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2-45)$$

Analog zu Gleichung (2-43) kann aus dem Quotienten von komplexer Spannung und Dehnung der komplexe Elastizitätsmodul E^* mit dem realen Speichermodul E' und dem imaginären Verlustmodul E'' bestimmt werden (2-46). Außerdem kann aus dem Speicher- und Verlustmodul der Verlustfaktor $\tan\delta$ bestimmt werden, der die Dämpfungseigenschaften des Materials charakterisiert (2-47) [Tai97][Wat09].

$$E^* = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = E' + E'' \quad (2-46)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2-47)$$

Eine weitere Möglichkeit den Elastizitätsmodul E , zusammen mit der Querkontraktionszahl ν , (Poisson Zahl) zu bestimmen liefert die Puls-Echo-Methode. Dabei werden transversale und longitudinale Ultraschallwellen durch den Probenkörper geschickt und deren Laufzeiten, respektive Schallgeschwindigkeiten bestimmt. Die Schallgeschwindigkeiten in einem Festkörper hängen von den elastischen Materialeigenschaften ab, wie in den Gleichungen (2-48), (2-49) und (2-50) angegeben ist, womit der E -Modul und die Querkontraktionszahl ν bestimmt werden können ($C =$ Schallgeschwindigkeit, $t =$ Laufzeit, $d =$ Probendicke, $\rho =$ Dichte, $G =$ Schubmodul) [Dem05].

$$\text{Longitudinalwelle} \quad C_L = \frac{2d}{t_L} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2-48)$$

$$\text{Transversalwelle} \quad C_T = \frac{2d}{t_T} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}} \quad (2-49)$$

$$\frac{C_L}{C_T} = \sqrt{\frac{2(1-\nu)}{1-2\nu}} \quad (2-50)$$

2.7.3.2. Vickershärte und Risszähigkeit

Die Härte der Proben wird mit Hilfe von Härteeindrücken bestimmt. Je härter die Probe, desto größer ist der Widerstand gegen das Eindringen eines Prüfkörpers, also die plastische Verformung, und desto kleiner fallen die Eindrücke aus. Durch Vermessen des Eindrucks kann die Härte bestimmt werden [Wat09]. In dieser Arbeit wird eine Vickerspyramide aus Diamant mit einem Öffnungswinkel von 136° mit einer festgelegten Prüfkraft von 10kp ($= 98\text{N}$) für mindestens 15 Sekunden in die Probenoberfläche gedrückt und die Diagonalen d des Härteeindrucks vermessen, siehe Abbildung 2-12. Die Vickershärte HV berechnet sich nach Gleichung (2-51) und wird in dieser Arbeit in GPa angegeben, weshalb die Kraft in Newton und die Diagonalenlänge in m angegeben sind.

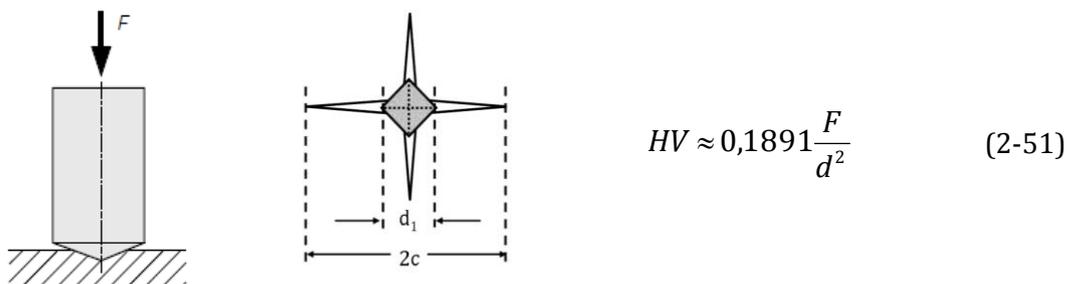


Abbildung 2-12: Messung der Vickershärte und Auswertung des Härteeindrucks [Bar08].

Neben einer elastischen und plastischen Verformung der Probe treten in spröden Werkstoffen Risse um den Härteeindruck auf, aus deren Längen eine Risszähigkeit K_c , die so genannte „indentation toughness“, berechnet werden kann [She99]. Bei geringen Belastungen bilden sich zunächst Medianrisse mit dem Durchmesser D direkt innerhalb der plastischen Zone aus, die sich mit steigender Belastung ausbreiten bis sie schließlich an die Oberfläche treten und als Radialrisse zu erkennen sind (vgl. Abbildung 2-13). Außer Medianrissen entstehen dicht unter der Oberfläche sogenannte „Palmquist Risse“. Diese Palmquist Risse entstehen bei geringen Belastungen an den Diagonalenenden der Vickerspyramide und überlagern sich bei steigender Belastung wiederum mit den Median bzw. Radialrissen. Bei der Entlastung der Probe treten Zugspannungen an der Grenzfläche zwischen Indenter und Probe auf, wodurch Lateralrisse parallel zur Probenoberfläche entstehen können, die jedoch in undurchsichtigen Materialien nicht zu erkennen sind. In Abbildung 2-13 sind die verschiedenen Rissmechanismen graphisch zusammengefasst [She99].

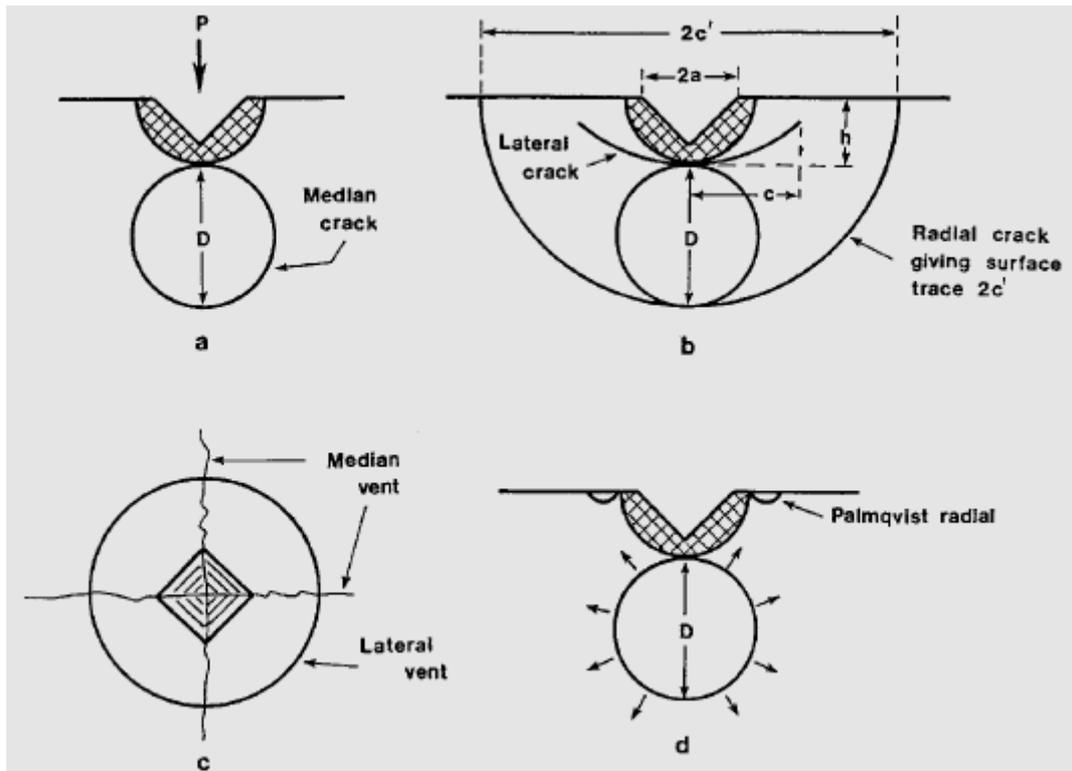


Abbildung 2-13: Zusammenstellung möglicher Rissbildung, die während der Härtemessungen in Keramiken und Hartmetallen entstehen können: a) Medianrisse; b) Radialrisse; c) Lateralrisse; d) Palmqvist Risse [She99].

Neben der Fülle an Rissmechanismen und Variationen der Rissverläufe gibt es auch eine Vielzahl an Formulierungen zur Berechnung der Risszähigkeit K_c . In dieser Arbeit werden daher zwei der am häufigsten verwendeten Formeln, nach Niihara [Nii82] und Anstis [Ans81], verwendet, siehe Gleichung (2-52) und (2-53) (H = Härte, E = E-Modul, F = maximale Indenterkraft, c = Risslänge; $a = d/2$).

$$\text{(Anstis)} \quad K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{F_{\max}}{c^{3/2}} \right) \quad (2-52)$$

$$\text{(Niihara)} \quad K_c = 0,0667 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H} \right)^{2/5} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (2-53)$$

2.7.4. THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

2.7.4.1. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit

Mit Hilfe der Laserflash Methode wird die Temperaturleitfähigkeit a_T bestimmt. Dabei wird eine Probenoberfläche durch einen Laserpuls erhitzt und der Temperaturanstieg auf der Rückseite gemessen. Aus der Zeit $t_{1/2}$, die bis zum Erreichen der halben Maximaltemperatur benötigt wird, und Gleichung (2-54) lässt sich die Temperaturleitfähigkeit einer Probe der Dicke d bestimmen [Par61]. Der Vorfaktor in Gleichung (2-54) ergibt sich aus der Lösung der Differentialgleichung

(2-55), welche die thermische Diffusion durch einen Festkörper beschreibt (∇ = Nablaoperator, λ = Wärmeleitfähigkeit ρ = Dichte c_p = Wärmekapazität). Die Wärmeleitfähigkeit λ kann dann nach (2-56) berechnet werden (ρ = Dichte; c_p = Wärmekapazität).

$$a_T = \frac{1,38}{\pi^2} \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2-54)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_T(T) \nabla^2 T(d, T) = \frac{\lambda(T)}{\rho(T) c_p(T)} \nabla^2 T(d, T) \quad (2-55)$$

$$\lambda = c_p a_T \rho \quad (2-56)$$

2.7.4.1. Wärmeausdehnung

Zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten α_l werden Dilatometermessungen durchgeführt, bei der die temperaturabhängige Längenänderung der Proben gemessen wird. Der Ausdehnungskoeffizient berechnet sich nach (2-57) [Dem05]:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (2-57)$$

Wird ein Körper an einer Stelle erhitzt, so dehnt er sich an dieser Stelle aus und es entstehen Spannungen im Material. Erreichen diese Spannungen die Bruchfestigkeit σ_f , so kommt es zur Rissbildung bzw. dem Bruch der Probe [Sal06]. Die maximale Temperaturdifferenz ΔT_{\max} , die ein Körper bis zum Bruch ertragen kann, nennt man Temperaturwechselbeständigkeit oder ersten Wärmespannungsparameter R (2-58) (ν = Poisson Zahl) [Sch93].

$$R \equiv \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{\alpha E} = \Delta T_{\max} \quad (2-58)$$

Diese Annahme gilt streng genommen nur, wenn die Wärmeleitfähigkeit λ vernachlässigbar klein und die Wärmeübergangskoeffizienten h_t so groß sind, dass sich der Temperaturunterschied innerhalb der Probe nicht schnell ausgleichen kann [Sal06]. Für reale Körper sind die thermischen Spannungen geringer und entsprechen eher dem zweiten Wärmespannungsparameter bzw. der Abschreckfestigkeit R' Gleichung (2-59).

$$R' \equiv \frac{\sigma_f (1 - \nu) \lambda}{\alpha E} = R \lambda \quad (2-59)$$

Der dritte Wärmespannungsparameter R'' (2-60) gibt die maximal zulässige Heiz- oder Abkühlgeschwindigkeit an (c_p = Wärmekapazität, ρ = Dichte).

$$R'' \equiv \frac{\sigma_f (1 - \nu) \lambda}{\alpha E c_p \rho} = R a_T \quad (2-60)$$

2.7.5. ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN

Bei der Impedanzspektroskopie wird das zu untersuchende System mit einer Wechselspannung $U(t) = U_0 e^{i\omega t}$ in einem breiten Frequenzbereich zwischen 0,1Hz und 10MHz angeregt und die um die Phase φ verschobene Stromantwort des Systems $I(t) = I_0 e^{i\omega t - i\varphi}$ gemessen (U_0 bzw. I_0 = Spannungs- bzw. Stromamplitude; $\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz; φ = Phasenverschiebung; i = imaginäre Einheit). Daraus lässt sich die Impedanz $Z(\omega)$, auch Scheinwiderstand oder komplexer Widerstand genannt, nach Gleichung (2-61) mit dem Realteil $Z'(\omega)$ und dem Imaginärteil $Z''(\omega)$ bestimmen [Bar05][Sch02].

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0}{I_0} (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (2-61)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (2-62)$$

Die Auswertung der Spektren erfolgt graphisch, typischerweise durch Auftragung von $\log|Z|$ gegen die Frequenz $\log(f)$ (Bode Plot) oder von $-Z''$ gegen Z' (Nyquist Plot). Die Messkurven werden mit Hilfe von Ersatzschaltbildern, die in der Software ZSimpWin 3.10 von EChem Software eingegeben werden, angefitet und so die entsprechenden Werte der elektrischen Bauelemente Widerstand: R ($Z_R = R$), Kondensator: C ($Z_C = (i\omega C)^{-1}$), Induktivität: L ($Z_L = i\omega L$) oder der Warburgimpedanz: W ($Z_W = W(i\omega)^{-0,5}$) bestimmt. Mit der Warburgimpedanz werden Diffusionsvorgänge beschrieben. Die Interpretation der physikalischen Entsprechungen der Ersatzschaltbilder ist jedoch äußerst schwierig und nicht trivial [Sch02].

Kapitel 3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

3.1. BESCHICHTUNG VON KOHLENSTOFFFASERN

Als Substrat werden zwei kommerziell erhältliche Kohlenstofffasern verwendet. Einerseits lose Sigrafil Kurzfasern, nachfolgend als F1 bezeichnet (Sigrafil C25 S003 EPY, SGL Carbon, die vorhandene ca. 3% Epoxidbeschichtung wurde vor der Verwendung ausgebrannt) sowie zu einem Filz genadelte Sigratherm Endlosfasern, nachfolgend F2 bezeichnet (Sigratherm GFA10, SGL Carbon). Als Beschichtungsmaterialien wurden Si_3N_4 und Yb_2SiO_5 verwendet, die wie nachfolgend beschrieben aufgebracht werden.

Alle Beschichtungen wurden hinsichtlich Ihrer Schutzwirkung vor Oxidation mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Die Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung der Beschichtungen wurden mittels REM-EDX und XRD Messungen untersucht.

3.1.1. Yb_2SiO_5 BESCHICHTUNG

Die Yb_2SiO_5 Beschichtung wird nasschemisch über eine Tauchbeschichtung (dip coating) auf die Fasern aufgebracht. Dazu wird eine 4wt% wässrige Lösung aus $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Chempur) und kolloidalem SiO_2 (Ludox AS-30 colloidal silica, Sigma-Aldrich) verwendet, mit einem molaren Verhältnis von Yb zu Si von 2:1 zur Bildung des Monosilikats Yb_2SiO_5 . Vor der Beschichtung werden die Fasern 24h bei 80°C in einer $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ Lösung mit einem Mischungsverhältnis von 80:20vol% hydrophiliert und anschließend getrocknet ($T < 80^\circ\text{C}$). Die so vorbehandelten Fasern werden 30 bis 60 Sekunden in die $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Lösung gegeben und das überschüssige Lösungsmittel ausgepresst. Zum Sintern der Beschichtung werden die beschichteten Fasern bei 1000°C in N_2 Atmosphäre (20Nl h^{-1}) wärmebehandelt.

3.1.2. Si_3N_4 BESCHICHTUNG

Die Beschichtung der Fasern mit Si_3N_4 geschieht in zwei Schritten. Zuerst wird eine Si Beschichtung in einem Atmosphärendruck Mikrowellenplasma CVD Prozess (AP-MW-CVD) aufgebracht, die anschließend bei Temperaturen zwischen 1300°C und 1400°C in N_2

Atmosphäre ($20\text{Nl}\cdot\text{h}^{-1}$) zu Si_3N_4 nitridiert wird. Der Aufbau der AP-MW-CVD Anlage ist in Abbildung 3-1 dargestellt und in [Ger07] beschrieben.

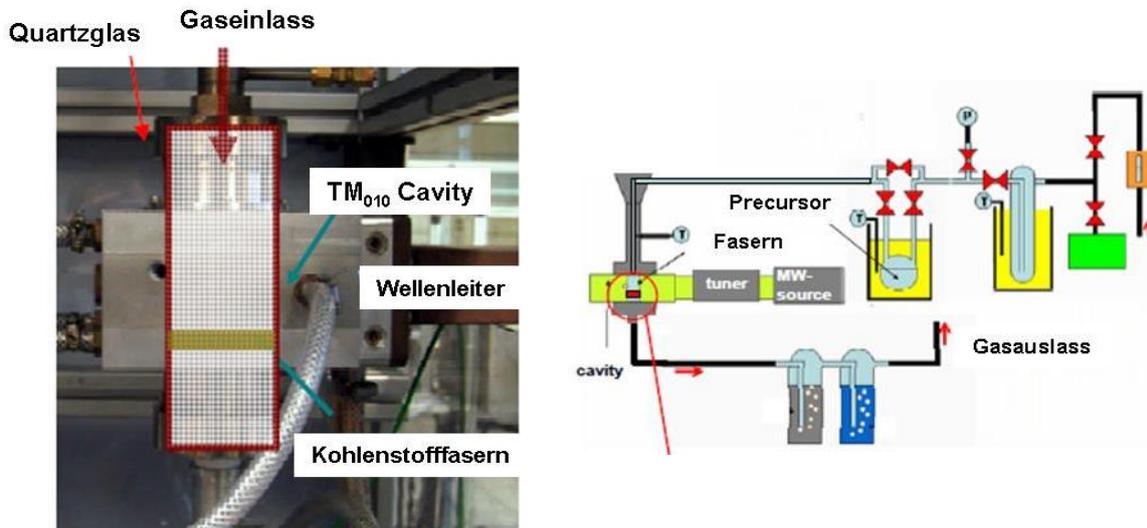


Abbildung 3-1: Aufbau der AP-MW-CVD Anlage zur Abscheidung von Si auf Kohlenstofffasern [Ger07].

Die zu beschichtenden Fasern befinden sich in einem Quarzglasrohr, das von einem Trägergas (N_2 oder $\text{N}_2:\text{H}_2$ -Gemisch) und Trichlorsilan Precursor (TCS, SiHCl_3 , 99%, Sigma-Aldrich) durchspült wird. Das Quarzglasrohr befindet sich im Mikrowellenhohlleiter, wodurch die Kohlenstofffasern direkt durch die Mikrowellenstrahlung auf 600°C bis 1000°C geheizt, bzw. ein Plasma gezündet werden kann. Der TCS Precursor reagiert zu Si an der geheizten Faser Oberfläche bzw. zersetzt sich im Mikrowellenplasma und scheidet sich so an der Faser Oberfläche als metallisches Si ab. Im zweiten Schritt, der Nitridierung, wird Si bei 1300°C bis 1400°C von N_2 umströmt und zu Si_3N_4 umgesetzt.

3.2. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ CARBIDONITRIDOSILIKATEN

Bei der Synthese von Carbido-Nitridosilikaten wird meist von den Seltenen Erdmetallen oder RE-Nitriden ausgegangen und die Silikate in einer Feststoffreaktion in geschlossenen Ampullen synthetisiert [Zeu11]. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch aufbauend auf den Ergebnissen der Oxidations- bzw. Reaktionsversuche (vgl. Kapitel 3.1) eine Synthese über eine CTRN-Route (**C**arbo**t**hermische **R**eduktion und **N**itridierung) entwickelt.

Ausgehend von den Oxiden RE_2O_3 , SiO_2 und einer Kohlenstoffquelle wurde die Synthese nach Formel (3-1) für $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Ce}$ und Nd durchgeführt. Für die Seltenen Erdoxide Sc- und Eu-Oxid sowie von Zr- und Hf-Oxid wurde diese Synthese ebenfalls durchgeführt, was

jedoch nicht zur Bildung der Carbidonitridosilikate führt (vgl. Kapitel 4) (alle RE-Oxide von Chempur, Reinheit mind. 99,9%).



Die Oxidgemische werden in kleinen Chargen von insgesamt bis zu 10g vermahlen und anschließend mit Kohlenstoff (Acetylen black, „ACB“, Cabot) vermischt. Von diesen Mischungen werden ca. 3g. schwere Tabletten (\varnothing 13mm) bei einem Druck von ca. 370MPa verpresst und auf eine Graphitunterlage geschichtet. Die Synthese findet unter strömendem N_2 ($20\text{Nl}\cdot\text{h}^{-1}$) bei 1700°C zwischen 3 und 6 Stunden statt. Anschließend wird auf 1450°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden wärmebehandelt. Die gesamte Haltezeit bei 1700°C und 1450°C betrug maximal 6h.

Die synthetisierten Produkte wurden mittels XRD-Messungen und REM-EDX Aufnahmen untersucht. Von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wurde zusätzlich das Oxidationsverhalten mittels Thermogravimetrie bestimmt. $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wurde außerdem als Sinteradditiv zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik eingesetzt. Die Kristallstruktur von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wurde mit Hilfe der Software Diamond 3.2i simuliert. Wegen der sich ausbildenden Kanalstruktur sowie der guten elektrischen Leitfähigkeit und der Oxidationsstabilität wurde $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Elektrodenwerkstoff in Li-Ionen Batterien untersucht.

Die elektrischen Eigenschaften von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wurden mittels Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich von 0,1Hz bis 10MHz bei Temperaturen zwischen 30°C und 300°C in Stickstoffatmosphäre ermittelt. Dazu werden aus dem synthetisierten $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Pulver Pellets gepresst ($\varnothing = 5\text{mm}$, $h = 0,7\text{mm}$, $p = 500\text{MPa}$) und unter N_2 Atmosphäre bei 1700°C wärmebehandelt. Diese Wärmebehandlung führt zu keiner messbaren Verdichtung, doch erhöht sich die Festigkeit der Presslinge so, dass Impedanzmessungen durchgeführt werden können. Zur Kontaktierung werden Platinplättchen mit einer Platinpaste auf die Oberflächen der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Pellets aufgebracht und bei 300°C in N_2 Atmosphäre getrocknet.

3.3. HERSTELLUNG VON $\text{YB}_2\text{SI}_4\text{CN}_6$ - SI_3N_4 -KERAMIK

Das Sinteradditiv $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben, hergestellt und dem Si_3N_4 Ausgangspulver (α - Si_3N_4 grade M11 lower Oxygen, H.C. Starck) in der gewünschten Menge von 5wt%, 10wt% und 15wt% zugegeben. Zum homogenisieren werden die Pulvermischungen in einem Si_3N_4 Mahlbecher mehrere Stunden in einer Planetenkugelmühle in Ethanol gemahlen. Den getrockneten Pulvern wird 2wt% Polyvinylalkohol als Presshilfsmittel und Binder zugegeben und das Lösungsmittel (H_2O) im Rotationsverdampfer abgezogen. Die so

aufbereiteten Pulver lassen sich mit einem uniaxialen Druck von 330MPa zu Grünlingen mit einer theoretischen Dichte von ca. 60%TD verdichten und anschließend bei 700°C an Luft entbindert.

Das Sintern erfolgt bei 1700°C für 3h bei Heiz- bzw. Kühlraten von 5 bzw. 3Kmin⁻¹. Die Sinterungen unter Atmosphärendruck (→ „APSN“= atmospheric pressure sintered Si₃N₄) werden im N₂ Gasstrom (20Nlh⁻¹) und die Gasdrucksinterungen (→ „GPSN“= gas pressure sintered Si₃N₄) unter stationären Bedingungen bei 30bar N₂ durchgeführt. Der Gasdruck wurde bei den Gasdrucksinterungen nur während der Haltezeit bei maximaler Temperatur aufgegeben, die Heiz- und Kühlraten sind identisch zu den APSN Bedingungen.

Für die SPS Sinterungen (→ „SPSN“= spark plasma sintered Si₃N₄) genügt es, die gemahlene Pulver ohne weitere Zusätze in der Graphitmatrize mit 40MPa Druck in N₂ Atmosphäre zu sintern. Eine Haltezeit von 15 Minuten bei 1700°C konnte wegen der hohen Heiz- und Kühlraten von mehreren 100Kmin⁻¹ realisiert werden. Der Pressdruck wurde während der gesamten Sinterzeit konstant gehalten.

In Tabelle 3-1 sind die Zusammensetzungen der hergestellten Yb₂Si₄CN₆-Si₃N₄-Keramik und der Sinterbedingungen zusammengefasst.

	Yb ₂ Si ₄ CN ₆ : Si ₃ N ₄ Verhältnis [wt%] (ρ_{theo} [gcm ⁻³])			T _{sint} [°C]	t _{sint}	p _{N2} / p _{mech}
APSN	5 : 95 (3,26)	10 : 90 (3,35)	15 : 85 (3,43)	1700	3h	1bar / 0Pa
GPSN	5 : 95 (3,26)	10 : 90 (3,35)	15 : 85 (3,43)	1700	3h	30bar / 0Pa
SPSN	5 : 95 (3,26)	10 : 90 (3,35)	15 : 85 (3,43)	1700	15min	1bar / 40MPa

Tabelle 3-1: Zusammensetzung und Sinterbedingungen der Si₃N₄-Yb₂Si₄CN₆-Keramik für Atmosphärendruckgestintertes- (APSN), Gasdruckgestintertes- (GPSN) und Spark Plasma gestintertes- Si₃N₄ (SPSN). Die theoretischen Dichten werden nach der Mischungsregel bestimmt mit den Dichten $\rho_{Yb_2Si_4CN_6} = 6,2gcm^{-3}$, $\rho_{\alpha-Si_3N_4} = 3,18gcm^{-3}$, $\rho_{\beta-Si_3N_4} = 3,20gcm^{-3}$ und $\rho_{SiO_2} = 2,4gcm^{-3}$ die sich aus den Röntgenstrukturdaten errechnen. Der SiO₂ Gehalt wurde aus dem Sauerstoffanteil von 1,2wt% des Si₃N₄ Pulvers berechnet (α -Si₃N₄ grade M11 lower Oxygen, H.C. Starck).

Die Phasenzusammensetzung und die Mikrostruktur aller APSN, GPSN und SPSN Keramiken wurden mittels REM-EDX und XRD Messungen untersucht. Die APSN und GPSN Proben weisen eine Restporosität von ca. 25vol% (GPSN) und 40vol% (APSN) auf, im Gegensatz zu den dichten SPSN Proben, weshalb alle weiteren Untersuchungen an den SPSN Proben durchgeführt wurden.

Der E-Modul und die Poisson Zahl wurden mittels Puls Echo Methode bestimmt und der temperaturabhängige Speichermodul sowie die Dämpfung bis 600°C gemessen. Die Risszähigkeit und Härte wurden aus Vickershärteeindrücken ermittelt. Die Temperaturleitfähigkeit bis 1500°C wurde mit Laser Flash Messungen und die Wärmeausdehnungskoeffizienten bis 1000°C aus Dilatometermessungen gewonnen. Aus diesen

Materialkennwerten kann die Temperaturwechselbeständigkeit ermittelt werden. Außerdem wurde das Oxidationsverhalten bei 1000°C und 1200°C untersucht.

Kapitel 4 ERGEBNISSE

4.1. BESCHICHTUNG VON KOHLENSTOFFFASERN

4.1.1. THERMISCHE ANALYSE

Die thermische Analyse in synthetischer Luft (20mlmin^{-1}) bei konstanter Heizrate von 5Kmin^{-1} zeigt, dass die Fasersubstrate F1 Kurzfasern und F2 Langfasern unterschiedliches Oxidationsverhalten aufweisen. Die Starttemperaturen der Oxidation T_{00} von F2 Langfasern ist etwa 100°C höher bei 899K im Vergleich zu 814K für F1 Kurzfasern. Die Verschiebung von T_{00} für die Si_3N_4 sowie Yb_2SiO_5 beschichteten Fasern ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Der Anteil der Beschichtung (in wt%) wurde aus dem Verhältnis der Restmasse zur Einwaage aus den thermogravimetrischen Messungen berechnet (siehe Anhang).

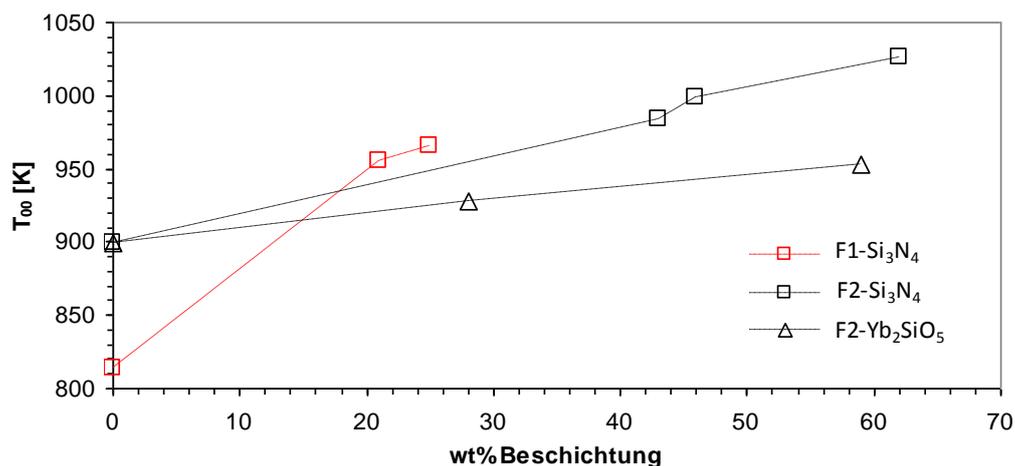


Abbildung 4-1: Starttemperaturen der Oxidation T_{00} der F1 Kurzfasern und der F2 Langfasern mit unterschiedlichen Yb_2SiO_5 und Si_3N_4 Beschichtungsanteilen in synthetischer Luft mit konstanter Heizrate 5Kmin^{-1} .

Alle Beschichtungen verschieben den Startpunkt der Oxidation zu höheren Temperaturen. Die geringste Verschiebung erreicht man bei Yb_2SiO_5 beschichteten F2 Langfasern, die ein Maximum von nur $\Delta T_{00} = 54\text{K}$ bei $60\text{wt}\%$ Beschichtung erreichen. Die Beschichtung der F2 Kurzfasern mit der gleichen Menge von $60\text{wt}\%$ Si_3N_4 verschiebt T_{00} um 127K auf 1026K . Man muss allerdings bedenken, dass $60\text{wt}\%$ Si_3N_4 Beschichtung einer Dicke von ca. $1\mu\text{m}$ im Vergleich zu $0,4\mu\text{m}$ für $60\text{wt}\%$ Yb_2SiO_5 wegen der unterschiedlichen Dichten der Verbindungen ($\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 3\text{gcm}^{-3}$, $\rho_{\text{Yb}_2\text{SiO}_5} \approx 7\text{gcm}^{-3}$) entspricht. Die größte Verschiebung von $\Delta T_{00} = 151\text{K}$ erreicht man für F1 Kurzfasern, die mit $25\text{wt}\%$ Si_3N_4 beschichtet sind.

In Abbildung 4-2 sind die Oxidationsgeschwindigkeiten du/dT gegen den Massenumsatz $u(T)$ für repräsentative Oxidationsversuche gezeigt. Nach dem Erreichen von T_{00} beginnt die

Oxidation und zeigt zu Beginn einen linearen Anstieg der Geschwindigkeit. Die Reaktionskonstante k_1 für den linearen Bereich der Oxidation lässt sich aus der Steigung der Geraden ermitteln und ist in den Diagrammen sowie Tabelle 4-1 für alle Proben zusammengefasst. Bei einem Massenumsatz von ca. 50% für unbeschichtete Fasern bzw. 75% für die beschichteten Fasern erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum und fällt anschließend auf null wenn 100% Massenumsatz erreicht wird. Die Reaktionskonstante für F1 Kurzfasern beträgt $k_1 = 0,036\text{K}^{-1}$ und ist kleiner als $k_1 = 0,057\text{K}^{-1}$ für die F2 Langfasern.

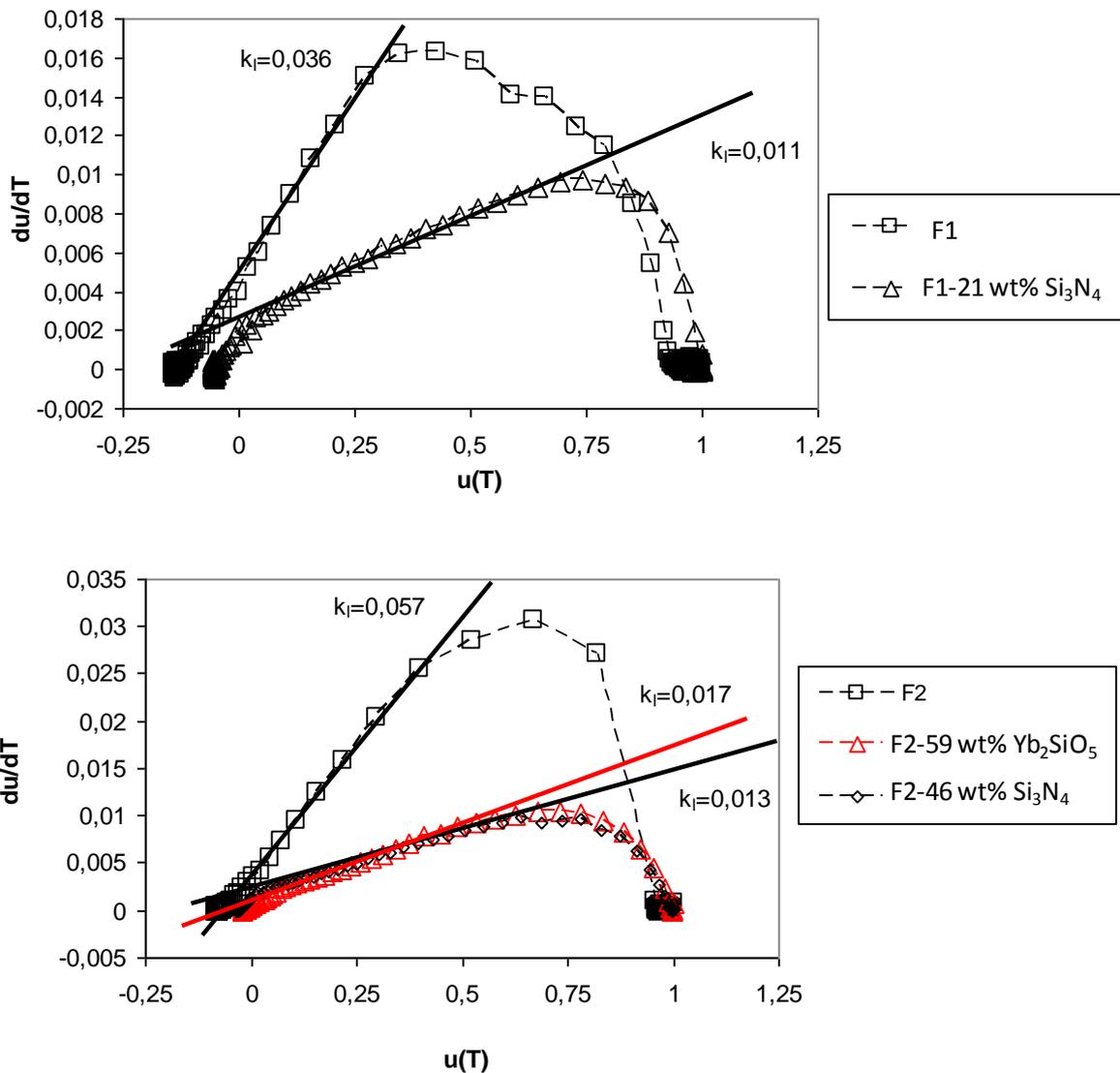


Abbildung 4-2: Oxidationsgeschwindigkeit der F1 Kurzfasern (oben) und der F2 Langfasern (unten), sowie der Si_3N_4 und Yb_2SiO_5 beschichteten Fasern aufgetragen gegen den Massenumsatz $u(T)$. (synthetische Luft, Heizrate 5Kmin^{-1})

Alle beschichteten Fasern zeigen geringere Reaktionskonstanten als die unbeschichteten Fasern. Die Yb_2SiO_5 Beschichtungen der F2 Langfasern reduzieren die Oxidationsgeschwindigkeit auf maximal $k_1 = 0,017\text{K}^{-1}$. Eine weitere Erhöhung der Yb_2SiO_5 Beschichtung von 28wt% auf 59wt% zeigt jedoch keine weitere Reduktion der Oxidationsgeschwindigkeit. Die Si_3N_4 Beschichtung der

F2 Langfasern von 46wt% reduziert k_1 auf $0,013\text{K}^{-1}$, was die geringste gemessene Reaktionskonstante aller Versuche darstellt. Bei den beschichteten F1 Kurzfasern zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Reaktionskonstanten k_1 nehmen von $0,036\text{K}^{-1}$ für 0wt% auf $0,020\text{K}^{-1}$ für 25wt% auf $0,011\text{K}^{-1}$ für 21wt% Si_3N_4 Beschichtung ab.

Wie in Kapitel 2.5.1 hergeleitet, werden alle Oxidationskurven mit Gleichung (2-23) bzw. (2-24) angefitet, um die scheinbaren kinetischen Parameter $E_{a,\text{app}}$ und A_{app} zu bestimmen. In Abbildung 4-3 sind repräsentative Oxidationskurven mit den zugehörigen Fits gezeigt. Die kinetischen Parameter $E_{a,\text{app}}$ und A_{app} sind in Tabelle 4-1 für alle Messungen zusammengefasst.

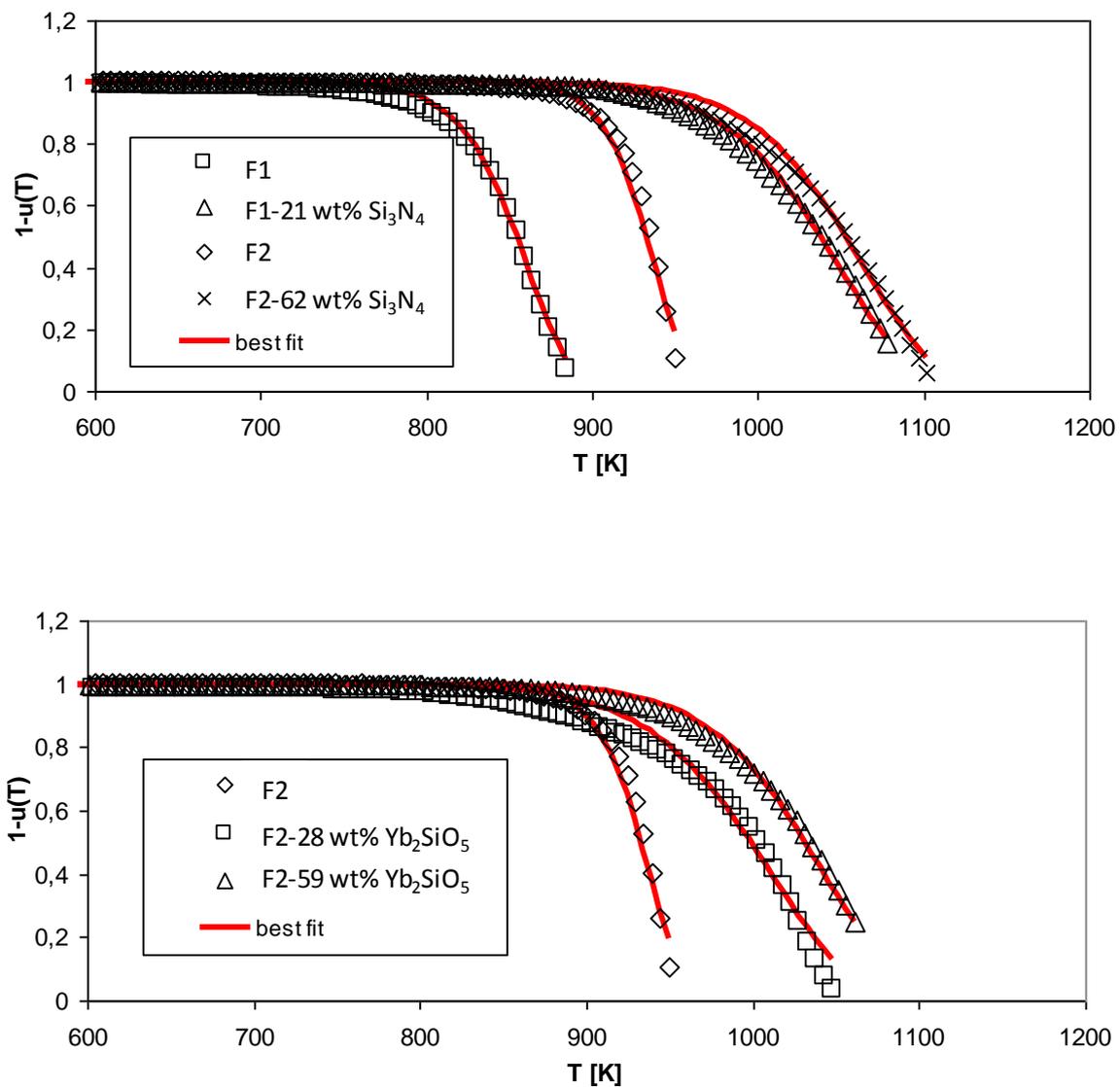


Abbildung 4-3: Massenumsatz $1-u(T)$ aufgetragen gegen die absolute Temperatur von Si_3N_4 beschichteten F1 Kurz- und F2 Langfasern (oben) sowie von Yb_2SiO_5 beschichteten F2 Langfasern (unten). Die besten fits sind ebenfalls eingezeichnet und die Werte für $E_{a,\text{app}}$ und A_{app} sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. (synthetische Luft, Heizrate 5Kmin^{-1})

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Oxidation von F1 Kurzfasern ist 85kJmol^{-1} und damit kleiner im Vergleich zu 108kJmol^{-1} für die F2 Langfasern. Die Aktivierungsenergien der Si_3N_4 beschichteten F1 Kurzfasern sind höher und liegen zwischen 190kJmol^{-1} und 117kJmol^{-1} . Die scheinbaren Aktivierungsenergien der Yb_2SiO_5 beschichteten F2 Langfasern steigen mit steigender Beschichtungsdicke auf 162kJmol^{-1} für 59wt% an. Die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergien für Si_3N_4 beschichtete F2 Langfasern steigen ebenfalls mit steigender Schichtdicke auf bis zu 206kJmol^{-1} an. Die scheinbaren exponentiellen Vorfaktoren A_{app} sind in Tabelle 4-1 ebenfalls angegeben, variieren aber in einem großen Bereich zwischen $\ln A_{\text{app}}=10\text{s}^{-1}$ und 18s^{-1} . Die Schwierigkeiten, den exponentiellen Vorfaktor A exakt zu bestimmen, sind bereits von den Arrheniusauftragungen her bekannt. Auch bei diesem Verfahren bei dem die Daten aus Einzelmessungen angefitet werden, führt zu großen Fehlern.

Substrat	Beschichtung	$E_{a,\text{app}}$ [kJmol^{-1}]	$\ln A_{\text{app}}$ [s^{-1}]	k_1 [K^{-1}]	T_{00} [K]
F1		85 ± 5	13	$0,036 \pm 4,67\text{E-}04$	814 ± 5
F1	21wt% Si_3N_4	190 ± 7	17	$0,011 \pm 2,34\text{E-}04$	955 ± 5
F1	25wt% Si_3N_4	117 ± 9	15	$0,020 \pm 5,06\text{E-}04$	965 ± 5
F2		108 ± 12	17	$0,057 \pm 6,56\text{E-}04$	899 ± 5
F2	43wt% Si_3N_4	206 ± 13	18	$0,017 \pm 3,10\text{E-}04$	984 ± 5
F2	46wt% Si_3N_4	183 ± 5	17	$0,013 \pm 1,34\text{E-}04$	999 ± 5
F2	62wt% Si_3N_4	187 ± 11	18	$0,014 \pm 3,42\text{E-}04$	1026 ± 5
F2	28wt% Yb_2SiO_5	115 ± 18	10	$0,017 \pm 1,52\text{E-}04$	928 ± 5
F2	59wt% Yb_2SiO_5	162 ± 5	15	$0,017 \pm 1,52\text{E-}04$	953 ± 5

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der kinetischen Parameter $E_{a,\text{app}}$ und $\ln A_{\text{app}}$ für alle gemessenen Proben, sowie die Starttemperaturen der Oxidation T_{00} und die jeweiligen linearen Reaktionskonstanten k_1 .

4.1.2. MIKROSTRUKTURANALYSE

Die F1 Kurz- und die F2 Langfasern zeigen unterschiedliche Oberflächenstrukturen, wie in Abbildung 4-4 zu sehen ist, in der die Oberfläche der F2 Langfasern glatter erscheint. Kleine Partikel haften auf der Oberfläche, bestehen jedoch laut EDX Analyse nur aus Kohlenstoff.

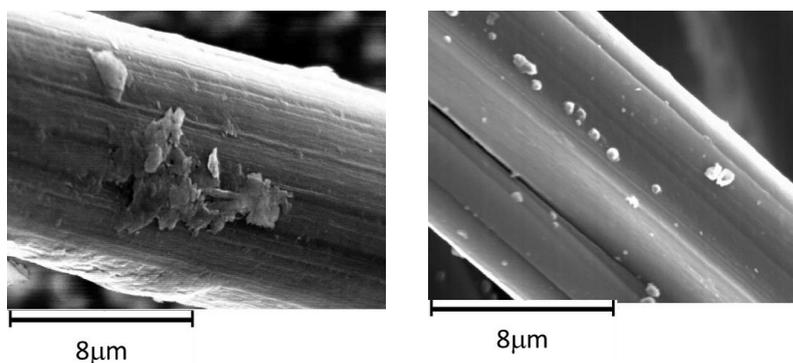
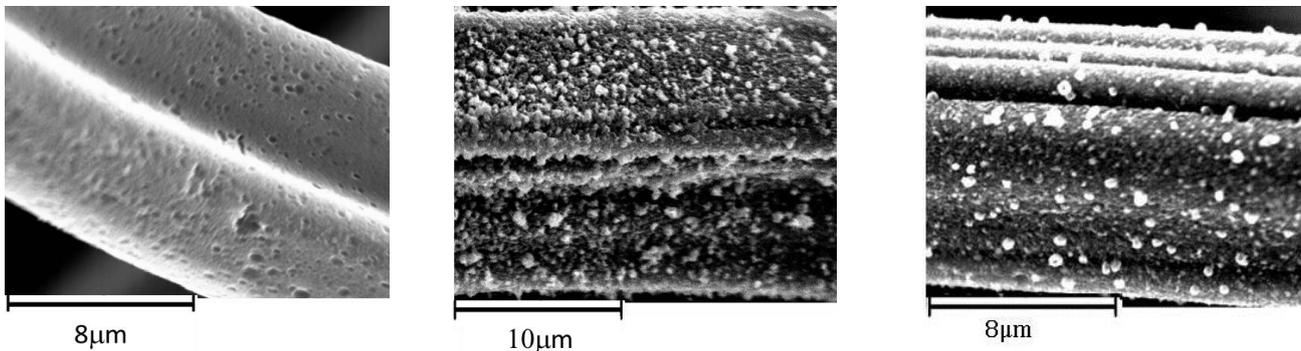


Abbildung 4-4: REM Aufnahme der unbehandelten F1 Kurzfasern (links) und der F2 Langfasern (rechts).

Eine Mikrowellen-Plasmabehandlung vor der Si Abscheidung entfernt diese Partikel und raut die Oberflächen deutlich auf, wie in Abbildung 4-5 (links) zu sehen ist. Während der Beschichtung wächst Si inselförmig auf der aufgerauten Faseroberfläche auf und mit zunehmender Beschichtungsdauer bildet sich eine geschlossene Si Schicht aus, sobald die einzelnen Si Inseln sich zu berühren und zu überwachsen beginnen, siehe Abbildung 4-5 (Mitte). Die EDX Analyse zeigt, dass sich geringe Mengen an Chlor in der Schicht befinden, was auf Rückstände des TCS Precursors zurückzuführen ist. Die Nitridierung der Si-Schicht zu Si_3N_4 (siehe Abbildung 4-5, rechts) ändert bzw. glättet die Oberfläche der Beschichtung nur geringfügig, der Stickstoffanteil erhöht sich laut EDX Analyse jedoch und nähert sich dem stöchiometrischen Verhältnis für Si_3N_4 . Geringe Verunreinigungen an Sauerstoff können nach wie vor detektiert werden, jedoch kein Chlor.



C [at%]	O [at%]	Si [at%]	Cl [at%]
82,7	3,9	12,0	1,4

C [at%]	N [at%]	O [at%]	Si [at%]
87,2	7,0	1,5	4,3

Abbildung 4-5: F2 Langfasern nach der Plasmabehandlung (links) und nach der Si Beschichtung (mitte). Die Si_3N_4 Beschichtung nach der Nitridierung der Si-Schicht ist rechts dargestellt. Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.

Man erkennt nach den Oxidationsversuchen, siehe Abbildung 4-6 (links), dass die größten Teile der Beschichtungen intakt bleiben und sich hohle Si_3N_4 tubes ausbilden, ohne die jeweiligen Enden. In den Schichten lassen sich keine ausgeprägten Poren, Risse, o. Ä. erkennen.

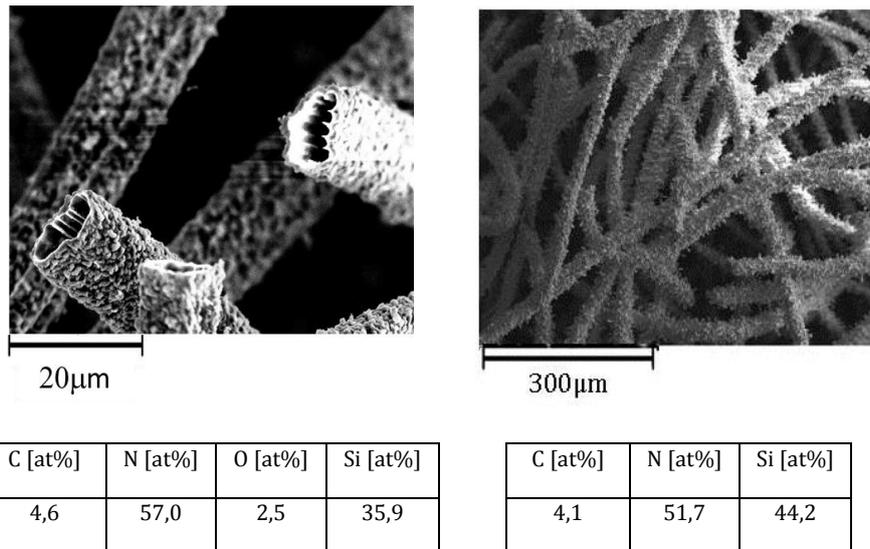
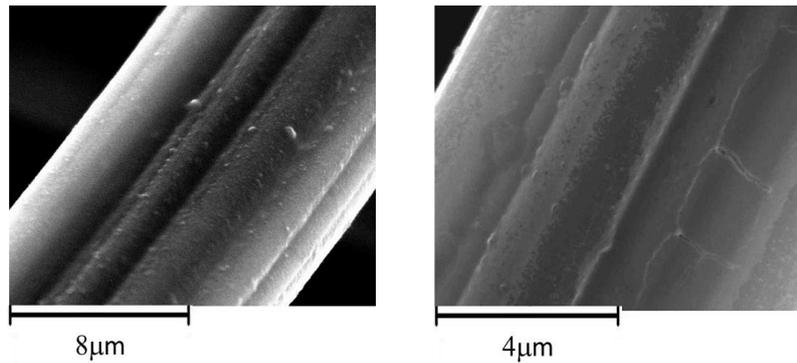


Abbildung 4-6: Si_3N_4 Hohlrohre nach dem Ausbrennen der Kohlenstofffasern während der Oxidation (links) und nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß den EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.

Die Schichtdicke bei ca. 50wt% Si_3N_4 beträgt ca. $1\mu\text{m}$ und korreliert sehr gut mit der aus dem Massenanteil der Beschichtung abgeschätzten Wert der Schichtdicke. Im Vergleich zur Faserdicke von ca. $8\mu\text{m}$ handelt es sich um eine recht dicke Schicht. Die Beschichtungsdauer beträgt 10 Minuten, was einer typischen Beschichtungsgeschwindigkeit für CVD Prozesse in der Größenordnung von $0,1\mu\text{mmin}^{-1}$ entspricht. Gemäß der EDX Analyse lassen sich Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff in den Si_3N_4 Hohlrohren nachweisen. Der Sauerstoffanteil steigt leicht von 1,5at% auf 2,5at% an, was auf SiO_2 Bildung aufgrund der Oxidation von Si_3N_4 zurückgeführt werden kann. Nach der Oxidation kann Kohlenstoff in der Beschichtung nachgewiesen werden, was auf die Bildung von SiC zurückzuführen ist, das sich im Grenzbereich Faser-Beschichtung während der Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 1200°C aus der Carbothermischen Reduktion von SiO_2 bilden kann [Sal06]. Um Reaktionen zwischen den Beschichtungen und den Fasern zu untersuchen, wurde eine Wärmebehandlung in N_2 bei Temperaturen bis zu 1700°C durchgeführt, siehe Abbildung 4-6 (rechts). Man sieht keine signifikante Änderung der Oberflächenbeschaffenheit, sondern durchwegs intakte Beschichtungen und in der EDX Analyse lassen sich nur Stickstoff, Silizium und Kohlenstoff nachweisen.

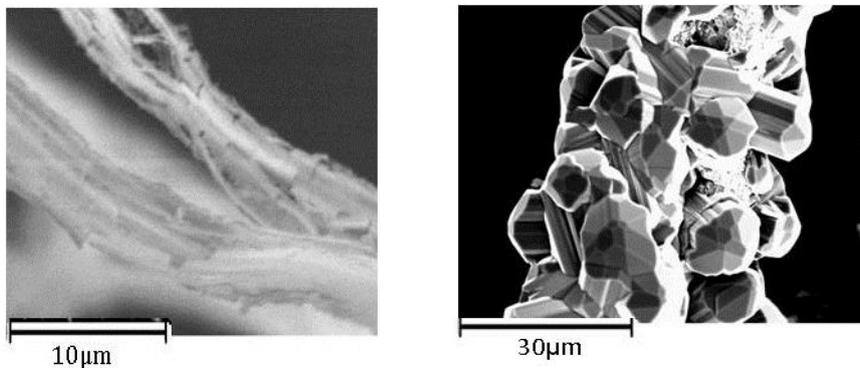
Die nasschemisch aufgetragenen Yb_2SiO_5 Beschichtungen zeigen direkt nach dem dip coating eine sehr gleichmäßig und homogene Struktur, siehe Abbildung 4-7 (links), sind jedoch deutlich dünner als die CVD- Si_3N_4 Beschichtungen. Direkt nach dem dip coating sind keine Risse erkennbar, aber nach dem Sintern bzw. Trocknen der Beschichtung bei 1000°C in N_2 entstehen deutlich sichtbare Risse, siehe Abbildung 4-7 (rechts).



C [at%]	N [at%]	O [at%]	Si [at%]	Yb [at%]
85,2	2,7	11,1	0,8	0,3

Abbildung 4-7: Yb_2SiO_5 Beschichtung der F2 Langfasersubstrate direkt nach dem dip coating (links) und nach der Fixierung bzw. Trocknung der Schicht bei 1000°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.

In den EDX Analysen sind Kohlenstoff, Ytterbium, Silizium, Stickstoff und Sauerstoff nachweisbar. Der Stickstoff stammt möglicherweise von YbN , das sich während der Trocknung aus dem $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ bilden kann. Nach den Oxidationsversuchen lassen sich keine Hohlröhren, sondern, wegen der bereits vorhandenen Risse, hohle Yb_2SiO_5 Skelette erkennen, siehe Abbildung 4-8 (links). Der detektierte Kohlenstoff stammt nicht aus der Yb_2SiO_5 Schicht selbst sondern von der Graphitunterlage.



C [at%]	O [at%]	Si [at%]	Yb [at%]
50,0	37,7	8,0	4,3

C [at%]	N [at%]	Si [at%]	Yb [at%]
21,7	40,4	22,9	15,1

Abbildung 4-8: Yb_2SiO_5 beschichtete F2 Langfasern nach der Oxidation (links) und nach der Wärmebehandlung bei 1700°C in N_2 (rechts). Die Elementzusammensetzungen gemäß der EDX Analysen sind ebenfalls angegeben.

Nach der Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C ändert sich die Beschichtung deutlich, siehe Abbildung 4-8 (rechts). Man erkennt, dass sich säulenförmige $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Kristalle bilden, welche radial um den Kohlenstofffaserkern wachsen.

4.1.3. PHASENANALYSE

Die XRD Messungen der Si_3N_4 Beschichtungen sind in Abbildung 4-9 und die XRD Messungen der Yb_2SiO_5 Beschichtungen in Abbildung 4-10 für jeden Prozessschritt dargestellt. Man sieht, dass weder die F1 Kurz- noch die F2 Langfasern aus kristallinem Graphit bestehen, sondern aus amorphen Kohlenstoff, was sich in breiten Peaks bei 25° und 43° 2θ zeigt, obwohl die F2 Langfasern laut Hersteller zumindest teilweise graphitisiert sind.

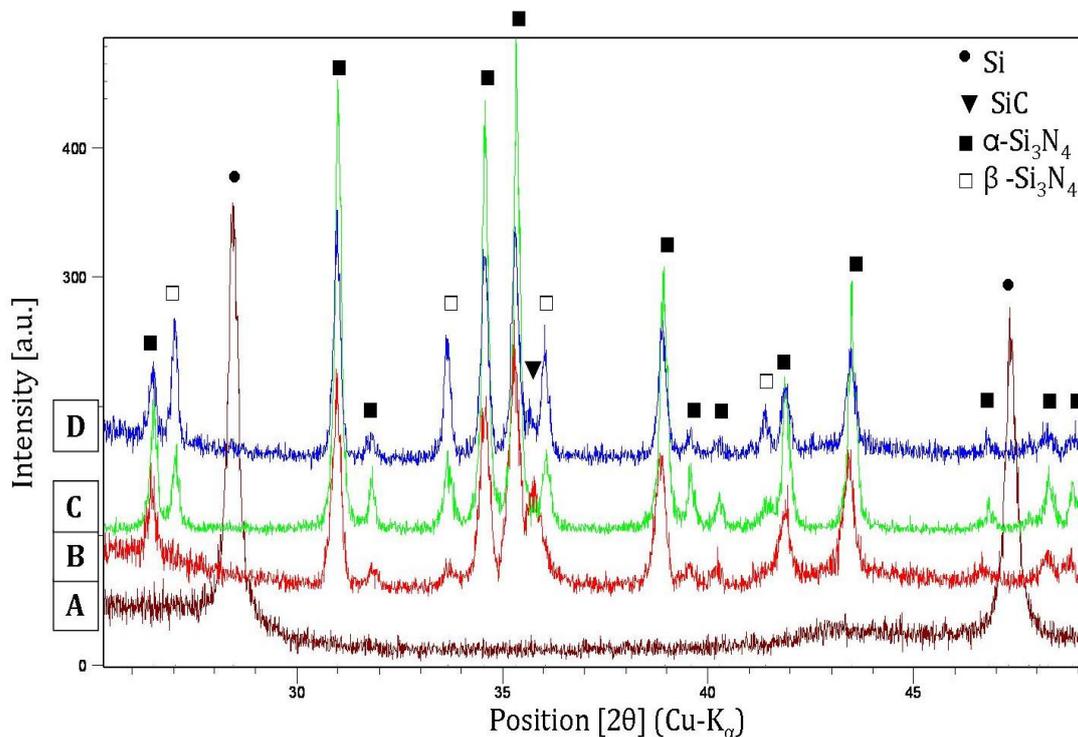


Abbildung 4-9: XRD Messungen von F2 Langfasern nach der Si Beschichtung (A) und nach der Nitridierung zu Si_3N_4 (B). Das XRD Pattern (C) zeigt die Phasenzusammensetzung nach der Oxidation und (D) zeigt die Phasenzusammensetzung nach der Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C .

Nach der Si Abscheidung im AP-MW-CVD Prozess ist Si die einzige kristalline Phase, Abbildung 4-9 (A). Nach der Nitridierung, Abbildung 4-9 (B), reagiert Si vollständig zu Si_3N_4 , welches sowohl in der α - als auch der β -Modifikation auftritt, und SiC. Nach der Oxidation, Abbildung 4-9 (C), finden qualitativ keine deutlichen Änderung statt, außer dass kein amorpher Kohlenstoff mehr erkennbar ist. Der Anteil an SiC hat sich jedoch verringert und amorphes SiO_2 sollte sich, laut EDX Analyse, gebildet haben, kann jedoch mittels XRD Messungen nicht nachgewiesen werden. Nach der Wärmebehandlung in N_2 , siehe Abbildung 4-9 (D), ändert sich die qualitative Phasenzusammensetzung ebenfalls nur gering, außer, dass α - Si_3N_4 teilweise in die Hochtemperaturmodifikation β - Si_3N_4 übergeht.

Die kristallinen Phasen nach dem dip coating von Yb_2SiO_5 mittels Rietveldanalyse exakt zu bestimmen war nicht möglich. Der Grund dafür ist die geringe Dicke der Beschichtung und dass

der Trocknungsschritt bei 1000°C zwar die flüchtigen Bestandteile entfernt, jedoch nicht ausreicht, um die hochschmelzende Yb_2SiO_5 Phase zu kristallisieren, siehe Abbildung 4-10.

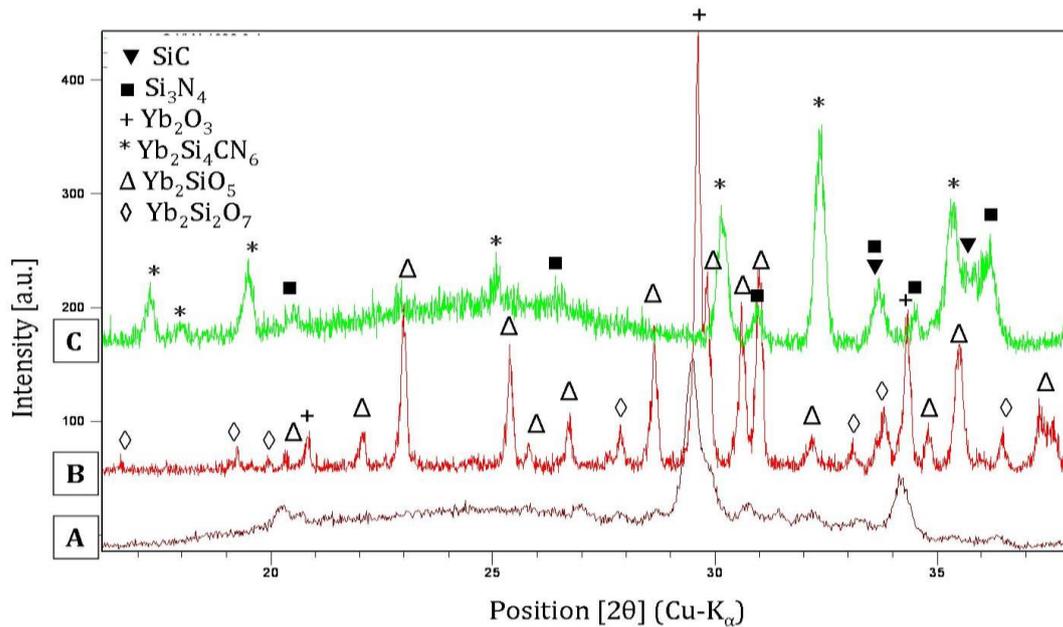


Abbildung 4-10: XRD Messungen von F2 Langfasern direkt nach dem dip coating Prozess von Yb_2SiO_5 (A). Das Röntgendiffraktogramm nach dem Oxidationsversuch der Yb_2SiO_5 beschichteten Fasern ist in (B) und das Röntgendiffraktogramm nach der Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C ist in (C) dargestellt.

Die Oxidation der beschichteten C-Fasern in synthetischer Luft entfernt den Kohlenstoff und lässt Yb_2SiO_5 bei höheren Temperaturen kristallisieren, siehe Abbildung 4-10 (B). Es bilden sich auch geringe Mengen an $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und freiem Yb_2O_3 aus. Die Wärmebehandlung in N_2 bei 1700°C führt zur Ausbildung des Nitridosilikats $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ sowie geringer Mengen an α - bzw. β - Si_3N_4 und SiC.

4.2. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ CARBIDONITRIDOSILIKATEN

4.2.1. SYNTHESE VON $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$

Aufgrund der gezeigten Reaktivität von Kohlenstofffasern mit der Yb_2SiO_5 Beschichtung (Kapitel 4.1.) wurde zuerst das Reaktionsverhalten von Kohlenstoff und den ytterbiumhaltigen Silikaten Yb_2SiO_5 und $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ untersucht. Dazu werden Presslinge aus den jeweiligen Silikaten und unterschiedlichen Gewichtsanteilen Kohlenstoff hergestellt und bei 1700°C in N_2 Atmosphäre wärmebehandelt. Die qualitativen und quantitativen Phasenanteile wurden mittels XRD-Rietveldanalyse ermittelt und sind in Abbildung 4-11 für Yb_2SiO_5 (oben) und $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (unten) dargestellt. Die jeweiligen Einzelspektren sind in Kapitel 9.3 angehängt.

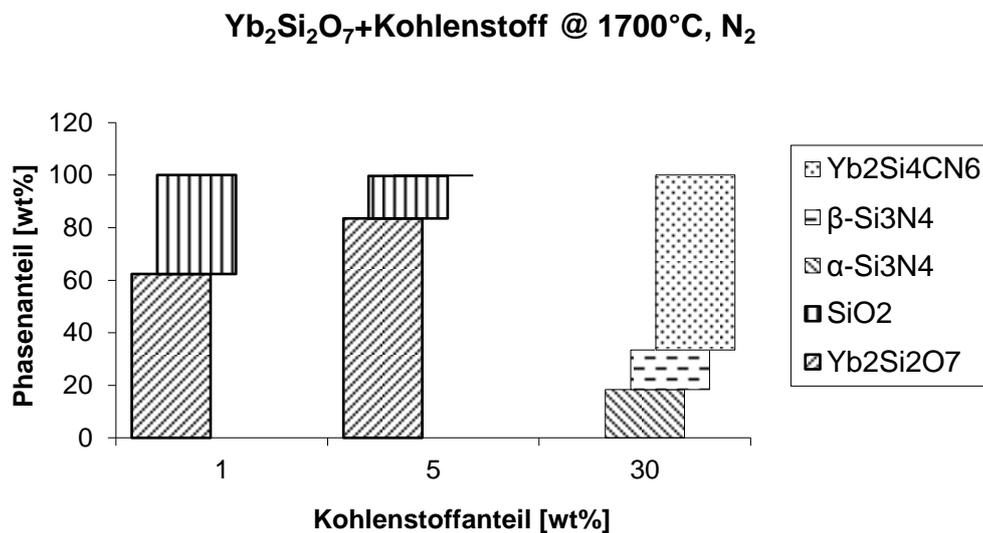
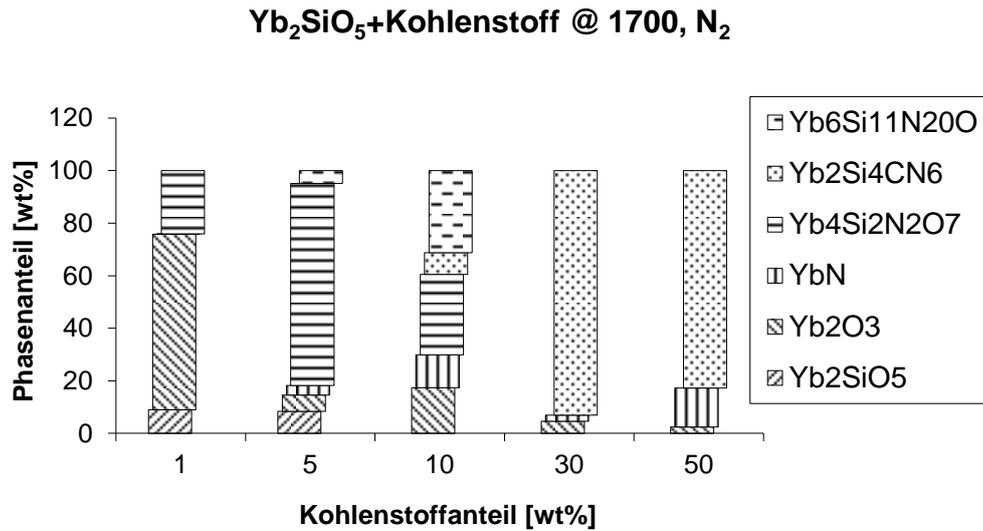


Abbildung 4-11: Qualitative und Quantitative Analyse der Reaktionsprodukte von Yb₂SiO₅ (oben) Yb₂Si₂O₇ (unten) mit unterschiedlichen Anteilen an Kohlenstoff nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N₂ Atmosphäre. Alle Werte wurden mittels XRD-Rietveldanalyse bestimmt (siehe Anhang 9.3).

Es zeigt sich, dass das Yb-Monosilikat schon bei geringen Mengen an Kohlenstoff von 1wt% instabil ist und Wöhlerit (Yb₄Si₂N₂O₇), YbN und Yb₂O₃ bildet (Abbildung 4-11, oben). Erst ab einer Zugabe von mehr als 10wt% Kohlenstoff bildet sich Yb₂Si₄CN₆ zusammen mit einer weiteren bisher ebenfalls wenig untersuchten stickstoffreichen Oxynitridphase Yb₆Si₁₁N₂₀O. Erst bei einem Kohlenstoffanteil von 30wt% und 50wt% lässt sich Yb₂SiO₅ vollständig umsetzen und es bilden sich größere Anteile von Yb₂Si₄CN₆, jedoch stets zusammen mit Yb₂O₃ bzw. YbN, da der Si-Gehalt in den Pellets scheinbar nicht ausreichend ist um YbN und Yb₂O₃ zu Yb₂Si₄CN₆ umzusetzen. Des Weiteren sieht man bei einem Kohlenstoffanteil größer als 30wt% bereits deutlich die amorphen Peaks von unreaktiertem Kohlenstoff.

Bei den Reaktionspaaren von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und Kohlenstoff (Abbildung 4-11, unten) sieht man keine starke Reaktion des Yb-Disilikats unterhalb von 5wt% Kohlenstoffanteil. Es bilden sich lediglich SiO_2 und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ aus. Bei einem Kohlenstoffanteil von 30wt% bildet sich $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zusammen mit $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Das $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ scheint sehr stabil zu sein und zeigt eine geringe Reaktivität, so dass der SiO_2 -Gehalt in den Pellets zu groß ist, wodurch SiO_2 carbothermisch zu Si_3N_4 umgesetzt werden kann.

Da die Yb-Silikate, vor allem das Yb-Disilikat, sehr unreaktiv sind, kann das $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Produkt nur durch deutlichen Überschuss an Kohlenstoff gewonnen werden und enthält entweder Si_3N_4 oder Yb_2O_3 bzw. YbN Verunreinigungen. Daher wurden Reaktionspaare bestehend aus den reinen Oxiden Yb_2O_3 und SiO_2 in verschiedenen molaren Verhältnissen von 1:1 bis 1:4 (Abbildung 4-12 oben) und verschiedenen Kohlenstoffanteilen (Abbildung 4-12 unten) wärmebehandelt und die Phasenentwicklung mit Hilfe von XRD Messungen untersucht.

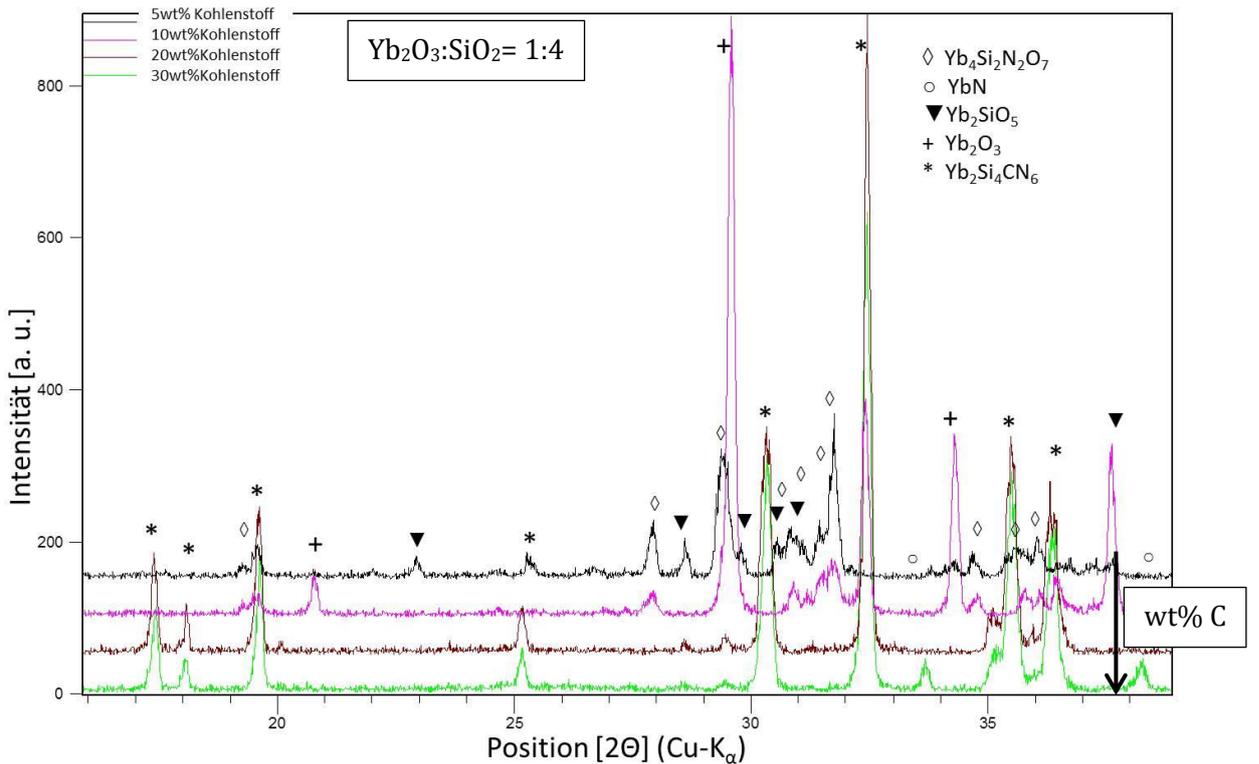
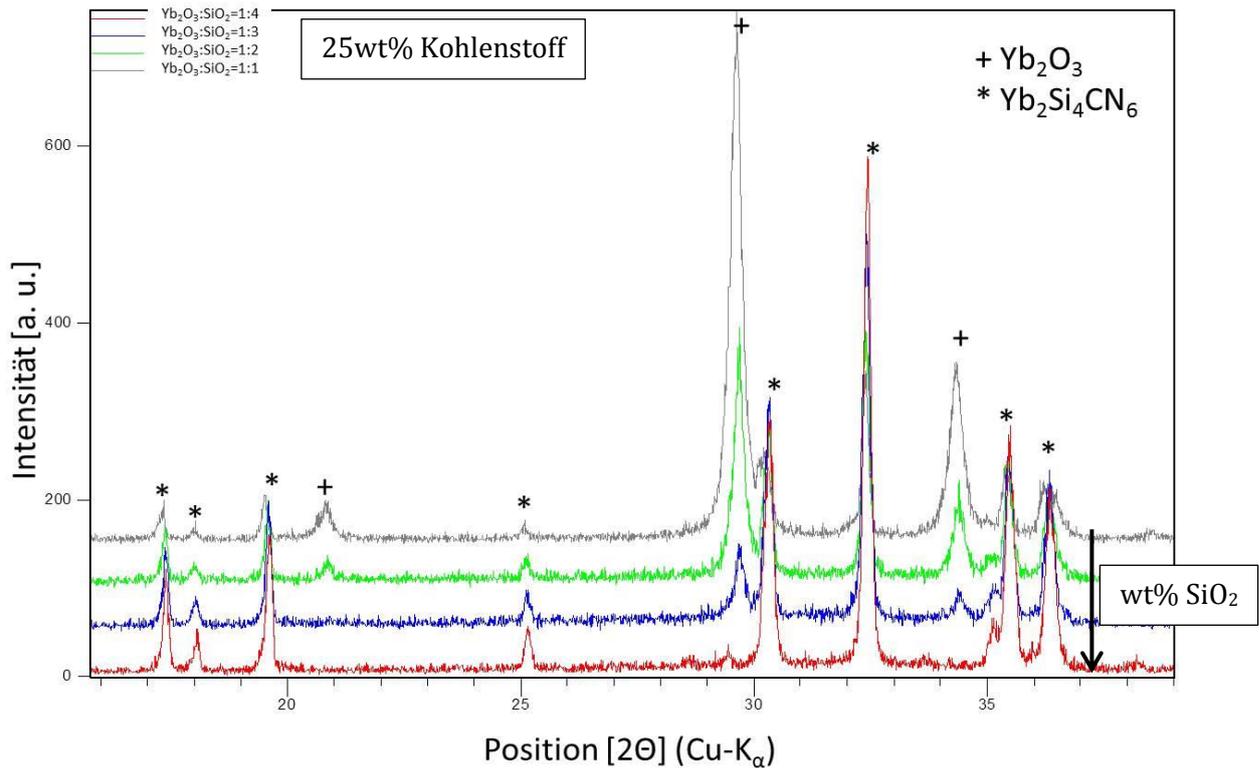
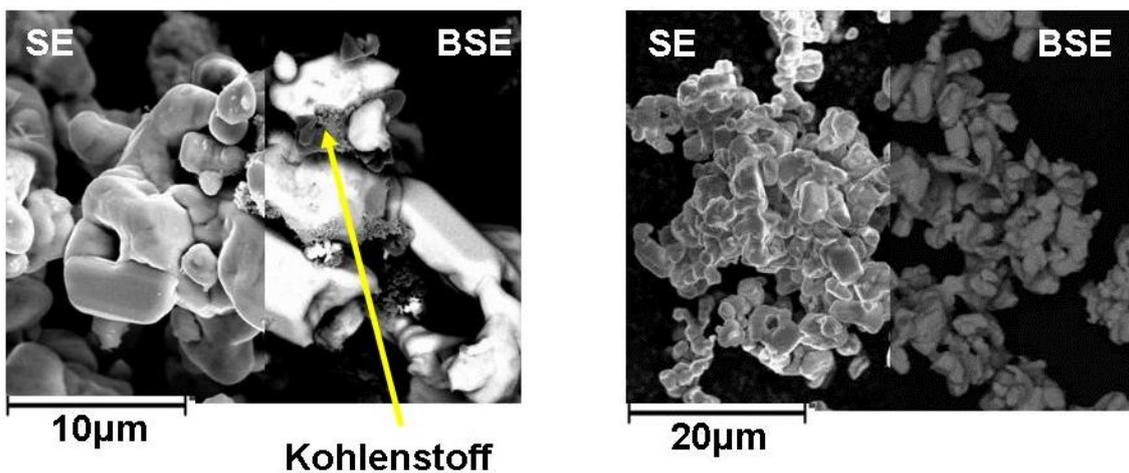


Abbildung 4-12: Röntgenspektren der Reaktionspaare Yb₂O₃ und SiO₂ mit steigendem molarem Verhältnis von 1:1 bis 4:1 mit 25wt% Kohlenstoffanteil (oben) und Yb₂O₃:SiO₂= 1:4 mit verschiedenen Kohlenstoffanteilen (unten) nach einer Wärmebehandlung bei 1700°C in N₂ [Hac13].

Bei Verwendung der Oxide (Abbildung 4-12 oben) erkennt man, dass zur vollständigen Umsetzung zu Yb₂Si₄CN₆ ein molares Verhältnis zwischen Yb₂O₃ und SiO₂ von 1:4 nötig ist. Um

einen Überschuss an Kohlenstoff zu vermeiden, jedoch eine vollständige Umsetzung gewährleisten zu können (Abbildung 4-12 oben und unten), benötigt man zwischen 20wt% und 25wt% Kohlenstoff. Ab 30wt% beginnt YbN Bildung und unreaktierter Kohlenstoff bleibt im Produkt zurück. Mit diesen Ergebnissen lässt sich Gleichung (3-1) sehr gut nachvollziehen und wurde somit für die Herstellung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ verwendet.

In Abbildung 4-13 sind repräsentative REM Aufnahmen zweier so hergestellter $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Chargen mit 30wt% Kohlenstoff (links) und 20wt% Kohlenstoff (rechts) dargestellt. In Abbildung 4-13 (links) finden sich wegen des Kohlenstoffüberschusses bei 30wt% Kohlenstoffzugabe noch unreaktierte Kohlenstoffpartikel, um die herum sich das Carbidonitridosilikat gebildet hat. In Abbildung 4-13 (rechts) sind phasenreine, durchschnittlich $5\mu\text{m}$ große $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Kristalle zu erkennen, die eine sehr enge Partikelgrößenverteilung aufweisen. Die EDX Analyse der Kristalle spiegelt, im Rahmen der Messgenauigkeit der EDX Analyse für leichte Elemente (N und C), die $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Zusammensetzung sehr gut wieder.



C [at%]	N [at%]	O [at%]	Si [at%]	Yb [at%]
5,8	55,1	3,7	21,0	14,4

Abbildung 4-13: REM Aufnahmen des synthetisierten $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ mit Kohlenstoffüberschuss bei 30wt% Kohlenstoffzugabe (links) und ohne Kohlenstoffüberschuss bei 20wt% Kohlenstoffzugabe (rechts). Die Elementzusammensetzung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ist ebenfalls angegeben [Hac13].

Um sicher zu stellen, dass dieser Syntheseweg keinen Spezialfall für Ytterbium darstellt, wurde diese CTRN-Syntheseroute auch für die Seltenen Erden RE= Y, Sm, Gd, Er, Sc, La, Ce, Nd, Eu, Hf und Zr durchgeführt. Für RE= Y, Sm, Gd, Er, La, Ce, Nd und Yb kann die Bildung von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ bestätigt werden, siehe Abbildung 4-14, jedoch nicht für RE= Sc, Eu, Hf und Zr.

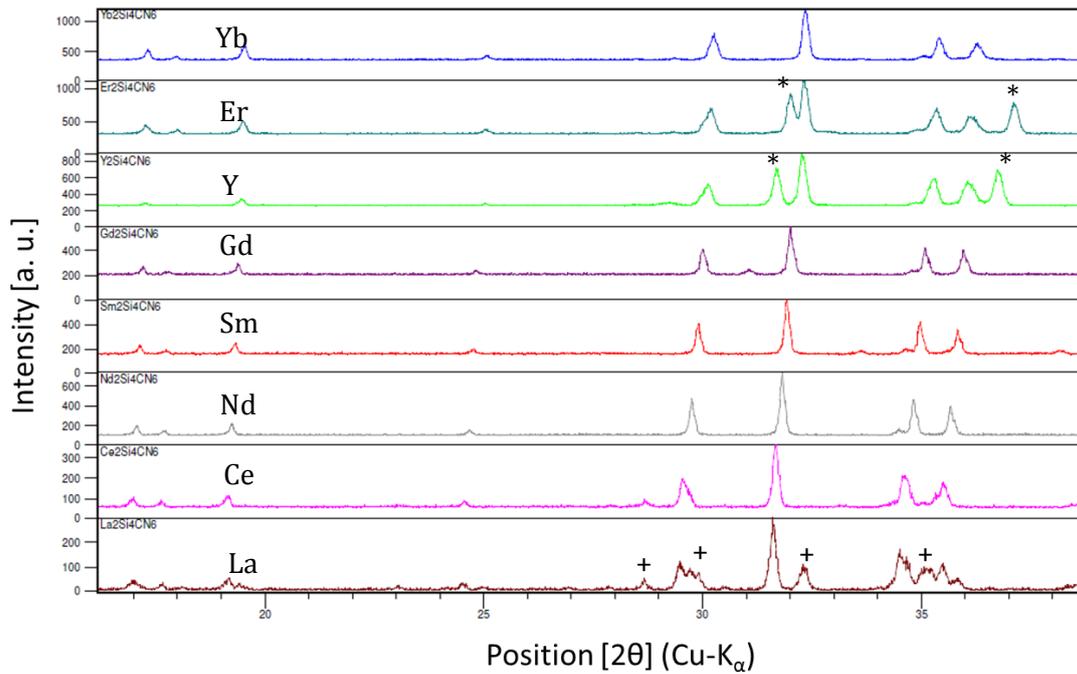


Abbildung 4-14: Synthese von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ce}$ und La , nach der CTRN-route. In den Röntgenspektren von $\text{RE} = \text{Er}, \text{Y}$ und La sind zusätzlich noch Peaks der RE-nitrid (*) bzw. RE-oxid Phase (+) zu sehen.

In Abbildung 4-15 ist die thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ dargestellt. Die Messung wurde mit konstanter Heizrate von 5Kmin^{-1} in synthetischer Luft (20mlmin^{-1}) bis zu einer maximalen Temperatur von 1500°C durchgeführt.

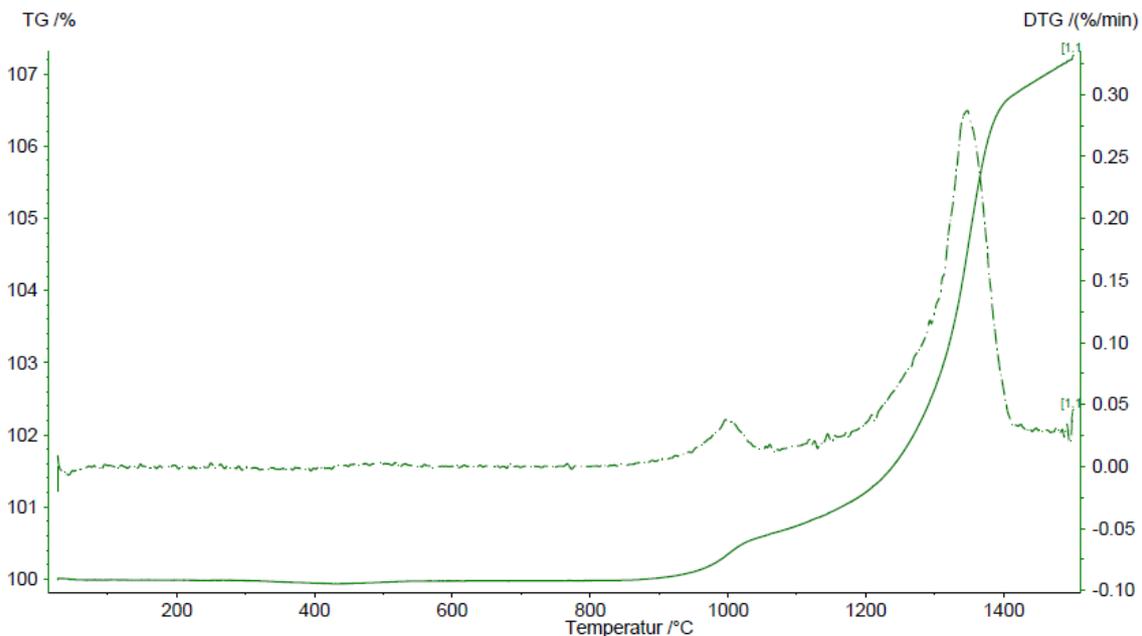


Abbildung 4-15: Thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ in synthetischer Luft, bei konstanter Heizrate von 5Kmin^{-1} bis 1500°C .

Die Oxidation beginnt bei einer Temperatur von ca. 900°C und die Oxidationsrate erreicht bei 1000°C ein erstes Maximum. Ein zweites Maximum der Oxidationsrate wird bei einer

Temperatur von ca. 1300°C erreicht und ab ca. 1400°C verläuft die Oxidation mit konstanter Rate, bis zur maximalen Temperatur von 1500°C. Die festen Oxidationsprodukte wurden anhand von Röntgenspektren ermittelt, und bestehen ausschließlich aus $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 siehe Gleichung (4-1).



4.2.2. KRISTALLSTRUKTURANALYSE UND SIMULATION VON $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$

Ausgehend von der Kristallstruktur von $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ und $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ [Höp01] kann die Kristallstruktur für $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ bzw. $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ mit $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{La}, \text{Ce}$ und Nd analysiert werden. In Abbildung 4-16 ist das Röntgendiffraktogramm sowie Rietveldverfeinerung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ dargestellt. In Tabelle 4-2 sind die Kristallstrukturdaten der Rietveldanalyse von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zusammengefasst, die zur Simulation des Kristallstrukturmodells notwendig sind.

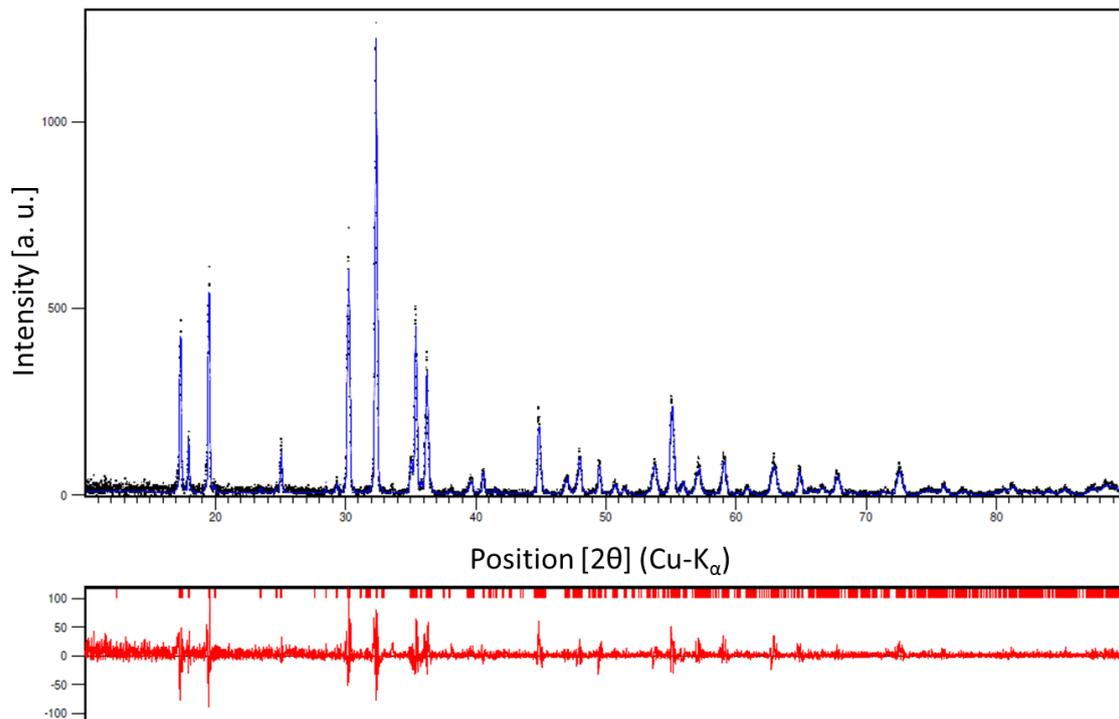


Abbildung 4-16: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (GOF= 1,55; $R_{\text{exp}}= 22,49$, $R_{\text{profile}}=20,81$, $R_{\text{w-pr}}= 27,93$).

Kristallstrukturdaten	Raumgruppe	P 2 ₁ /c (No. 14) (monoklin)			
	Formelmasse [g mol ⁻¹]	554,4725			
	Dichte [g cm ⁻³]	6,19			
	Volumen [Å ³]	594,7477			
Einheitszelle	a [Å]	5,8892			
	b [Å]	9,84632			
	c [Å]	11,80928			
	alpha [°]	90			
	beta [°]	119,7132			
	gamma [°]	90			
Atompositionen	Element	Wyckoffkoeffizienten	Atomkoordinaten		
			x	y	z
	Yb1	4e	0,33162	0,56439	0,09506
	Yb2	4e	0,66039	0,41486	0,41946
	Si1	4e	0,0051	0,4804	0,2492
	Si2	4e	0,1654	0,2137	0,4207
	Si3	4e	0,2018	0,2059	0,1763
	Si4	4e	0,6767	0,2281	0,159
	N1	4e	0,043	0,211	0,0089
	N2	4e	0,059	0,0456	0,3995
	N3	4e	0,241	0,0356	0,2234
	N4	4e	0,507	0,291	0,0016
	N5	4e	0,517	0,2646	0,2452
	N6	4e	0,699	0,0532	0,1373
C1	4e	0,022	0,2916	0,2519	

Tabelle 4-2: Kristallstruktur- und Atompositions-Daten für Yb₂Si₄CN₆ nach der Rietveldverfeinerung.

Mit Hilfe der mittels Rietveldverfeinerung ermittelten Kristallstrukturdaten lässt sich ein 3D-Modell der Kristallstruktur von Yb₂Si₄CN₆ simulieren, das in Abbildung 4-17 für die drei Raumrichtungen [100], [010] und [001] dargestellt ist. Die [SiCN₃] Tetraeder sind im 3D-Modell von Yb₂Si₄CN₆ grau schattiert dargestellt und die unterschiedlichen Elemente farblich codiert.

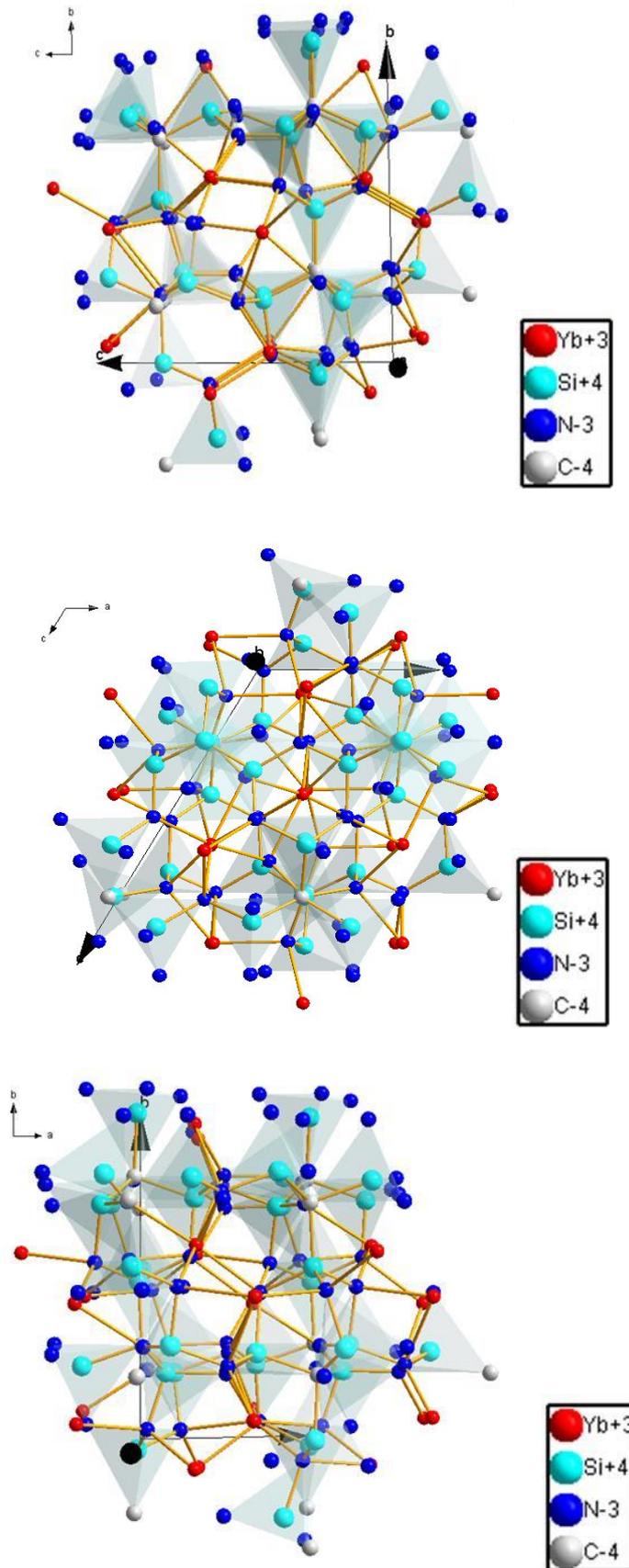


Abbildung 4-17: Dreidimensionale Kristallstruktur von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ entlang der Kristallrichtungen [100] (oben) [010] (mitte) und [001] (unten) simuliert mit der Software Diamond 3.2i.

Die $[\text{SiCN}_3]$ Tetraeder sind über Ecken miteinander verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk, wobei die Kohlenstoffatome vier und die Stickstoffatome drei Si-Tetraederzentren verknüpfen. Die Yb-Ionen lagern sich, wie in Abbildung 4-17 zu erkennen ist, in Kanälen entlang der $[100]$ und $[010]$ Richtungen an und sind dabei abwechselnd 6- und 5-fach koordiniert, was bedeutet, dass die Yb-Ionen auf verzerrten Oktaederlücken oder im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide sitzen. Die Yb-Kanäle sind miteinander verbunden und bilden eine zweidimensionale Kanalstruktur in der a-b-Ebene.

In den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 4-14 der Carbidonitridosilikate für RE= Yb³⁺ (87pm), Er³⁺ (89pm), Y³⁺ (90pm), Gd³⁺ (94pm), Sm³⁺ (96pm), Nd³⁺ (98pm), Ce³⁺ (101pm) und La³⁺ (103pm) (in Klammern ist der Ionenradius angegeben [Mor03]) sieht man für alle Verbindungen, das typische Röntgenspektrum der RE₂Si₄CN₆-Kristallstruktur (für RE= Er, Y und La zusätzlich noch Peaks der Nitride und Oxide). Eine Zunahme des Ionenradius von z.B. Yb³⁺ zu Sm³⁺ ($\Delta r/r_0 = 10\%$) führt zu einer Verschiebung der Peaks ($\Delta\theta/\theta_0$) von 1% zu kleineren Winkeln, was laut Bragg Gleichung (2-28) eine Ausdehnung des Kristallgitters bedeutet. Setzt man in der Simulation die Ionenradien der entsprechenden RE-Ionen ein, so kann das Röntgenspektrum der entsprechenden Verbindung simuliert werden, wenn dabei die a- und b-Achsen der Einheitszelle um ca. 0,15% und die c-Achse um ca. 0,25% pro Ionenradiendifferenz in Prozent angepasst wird. So ergibt sich z.B. für die Simulation von Y₂Si₄CN₆ mit Y³⁺= 90pm eine Einheitszelle von a= 5,92Å b= 9,89Å und c= 11,87Å, was mit Werten aus der Literatur a= 5,9295Å, b= 9,8957Å und c= 11,8800Å [Zha06] übereinstimmt.

4.2.3. ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN VON YB₂SI₄CN₆

In Abbildung 4-18 sind die Impedanzspektren von Yb₂Si₄CN₆ von Raumtemperatur bis 300°C zusammengestellt. Dabei ist der negative Imaginärteil $-Z''$ gegen den Realteil Z' der Impedanz in der Nyquist Darstellung aufgetragen.

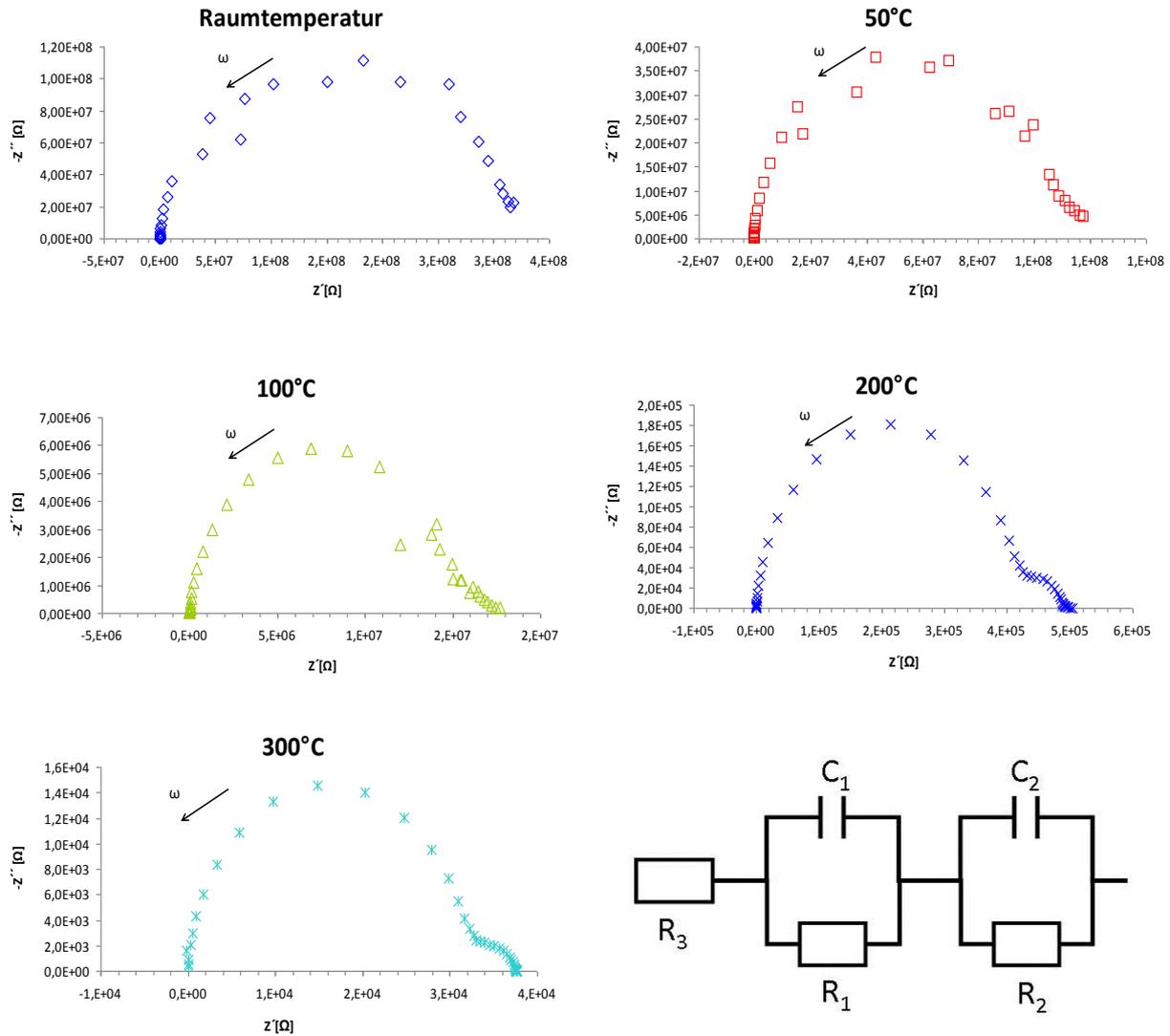


Abbildung 4-18: Nyquistdarstellung der Impedanzspektren von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ von Raumtemperatur bis 300°C im Frequenzbereich von 0,1Hz bis 10MHz. Das zum fitten der Spektren verwendete Ersatzschaltbild ist mit angegeben.

Alle Spektren beschreiben einen Halbkreis, der bei der maximalen Messfrequenz von 20MHz die reale Z' -Achse erreicht. Von diesem Punkt ausgehend, hin zu kleineren Frequenzen, erreicht der Halbkreis die reale Z' -Achse nicht bei den Messungen bei Raumtemperatur sowie 50°C und weicht, zu kleineren Frequenzen hin, von der idealen Halbkreisform ab. Ab einer höheren Temperatur von 100°C erreichen die Messpunkte bei niedrigen Frequenzen die reale Z' -Achse. Bei den Impedanzspektren bei Temperaturen von 200°C und 300°C schließt sich bei kleineren Frequenzen ein weiterer Halbkreis an und die Messpunkte nähern sich bei der minimalen Messfrequenz von 0,1Hz der realen Z' -Achse an.

Das elektrische Ersatzschaltbild zur Erzeugung von Halbkreisen in der Nyquistdarstellung ist ein Widerstand R , der zu einer Kapazität C parallel geschaltet ist. Der Halbkreisdurchmesser entspricht dabei dem Betrag des Widerstands R . Dieses so genannte RC-Glied entspricht dem

Messaufbau, der aus einem Plattenkondensator besteht in dem sich das $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Pellet befindet.

Die Frequenz des maximalen Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ des Halbkreises entspricht der Frequenz ω_c und ergibt sich entsprechend aus dem Widerstand R und der Kapazität C:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \quad (4-2)$$

Befinden sich in der Probe mehrere Phasen, so kann jede Phase einen Halbkreis erzeugen, was einem weiteren in Serie geschalteten RC Glied im Ersatzschaltbild entspricht. Diese Halbkreise überlagern sich und können nur dann voneinander unterschieden werden, wenn sich die jeweiligen Frequenzen ω_c der Halbkreise stark genug voneinander unterscheiden, was bei den Impedanzmessungen von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ erst bei höheren Temperaturen von 200°C und 300°C der Fall ist. Zusammen mit dem Widerstand R der Zuleitungen, Kontakte, etc., ergibt sich das in Abbildung 4-18 dargestellte Ersatzschaltbild mit dem die Impedanzspektren der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Pellets angefügt werden. Zum Fitten der Impedanzspektren wird die Software ZSimpWin 3.10 verwendet und die Werte der elektrischen Bauelemente sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt.

	R_1 [Ωcm^2]	R_2 [Ωcm^2]	R_3 [Ωcm^2]	C_1 [Fcm^{-2}]	C_2 [Fcm^{-2}]
Raumtemperatur	$2,2 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$
50°C	$7,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
100°C	$1,2 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-11}$
200°C	$4,0 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$
300°C	$3,1 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 4-3: Werte der elektrischen Bauelemente die für das in Abbildung 4-18 dargestellte Ersatzschaltbild mit Hilfe der Software ZSimpWin 3.10 ermittelt wurden.

In Abbildung 4-19 (oben) sind die Impedanzspektren im Bode Diagramm dargestellt. Dabei ist der Betrag der Impedanz $|Z|$ gegen die Frequenz logarithmisch für die jeweiligen Temperaturen aufgetragen. Zusätzlich ist in Abbildung 4-19 (unten) der Phasenwinkel φ gegen die Frequenz aufgetragen.

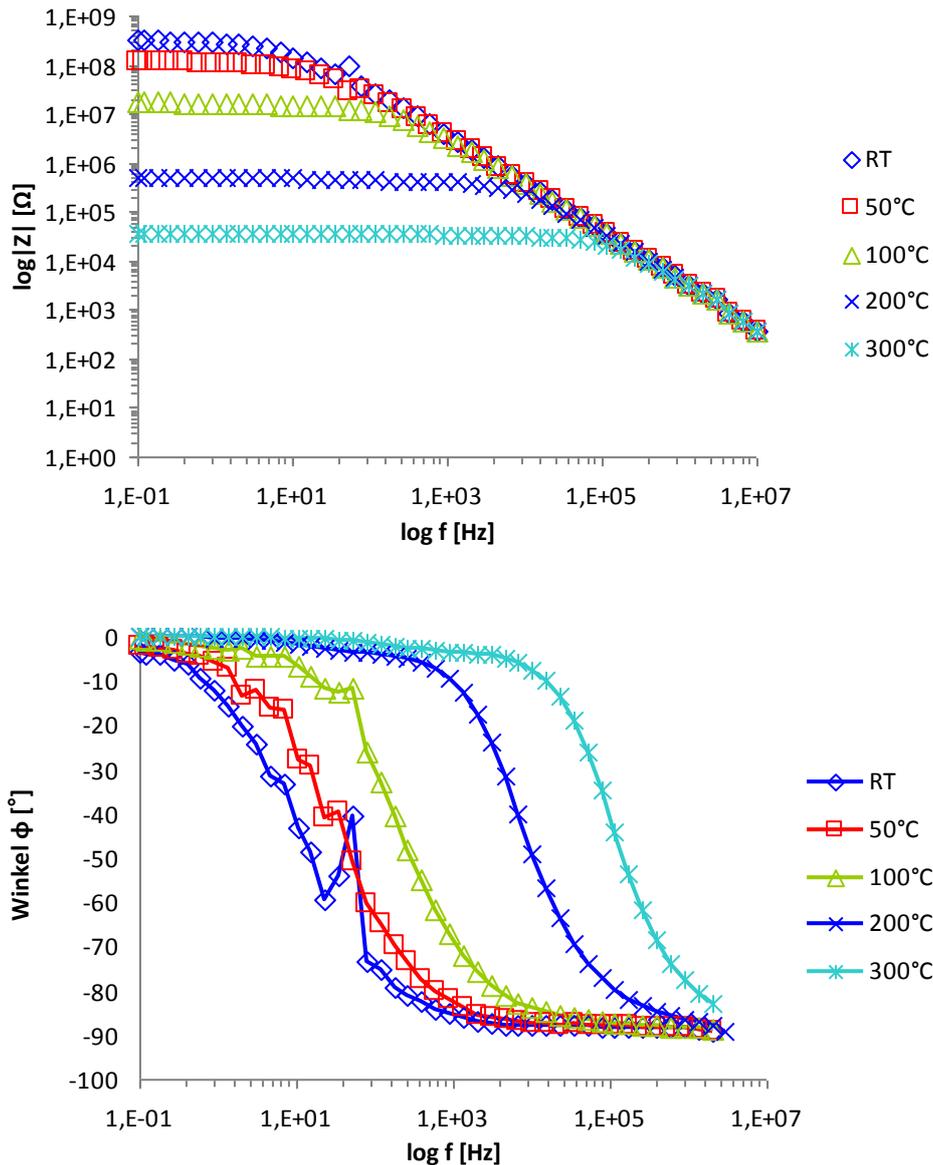


Abbildung 4-19: Impedanzspektren von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für Raumtemperatur bis 300°C dargestellt im Bodediagramm.

Bei niedrigen Frequenzen nähern sich die Messwerte im Bode Plot für den Grenzwert $f=0\text{Hz}$ dem Gleichstrom- oder DC-Widerstand an. Die Impedanz zeigt dabei ein reines ohmsches Verhalten, was sich am mehr oder weniger stark ausgeprägten waagrechten Plateau von $|Z|$, bei gleichzeitigem Phasenwinkel von 0° ablesen lässt. Der Betrag der Impedanz bei der minimalen Frequenz von $0,1\text{Hz}$ sinkt von $2,8 \cdot 10^8 \Omega$ bei Raumtemperatur auf $3,7 \cdot 10^4 \Omega$ bei 300°C um vier Größenordnungen. Die Impedanz von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ weist also einen negativen Temperaturkoeffizienten auf, der typisch für halbleitende Materialien ist.

Bei höheren Frequenzen geht die Impedanzkurve in eine linear fallende Gerade über und der Phasenwinkel ϕ sinkt auf -90° , was dem Verhalten einer Kapazität entspricht. Die Frequenz am Wendepunkt der Impedanz entspricht dabei ω_c des jeweiligen RC Glieds. Daher lassen sich bei

den Impedanzspektren bei 200°C und 300°C zwei Wendepunkte erkennen. Beim Phasenwinkel φ bildet sich bei Erreichen von ω_c ein lokales Minimum aus, das jedoch, ähnlich wie die Wendepunkte, sehr schwach ausgeprägt ist.

Für den Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ kann der spezifische Gesamtwiderstand ρ_{ges} von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ aus der Summe der Widerstände R_1 und R_2 und den Abmessungen der Pellets berechnet werden. Der spezifische Widerstand von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ bei 30°C beträgt $\rho_{30^\circ\text{C}} = 7,7 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$ und bei 300°C $\rho_{300^\circ\text{C}} = 8,3 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$. Durch eine Arrheniusauftragung der spezifischen Leitfähigkeit σ_{ges} gegen die inverse Temperatur kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ist gering und beträgt $E_a = 0,49\text{eV} = 47\text{kJmol}^{-1}$.

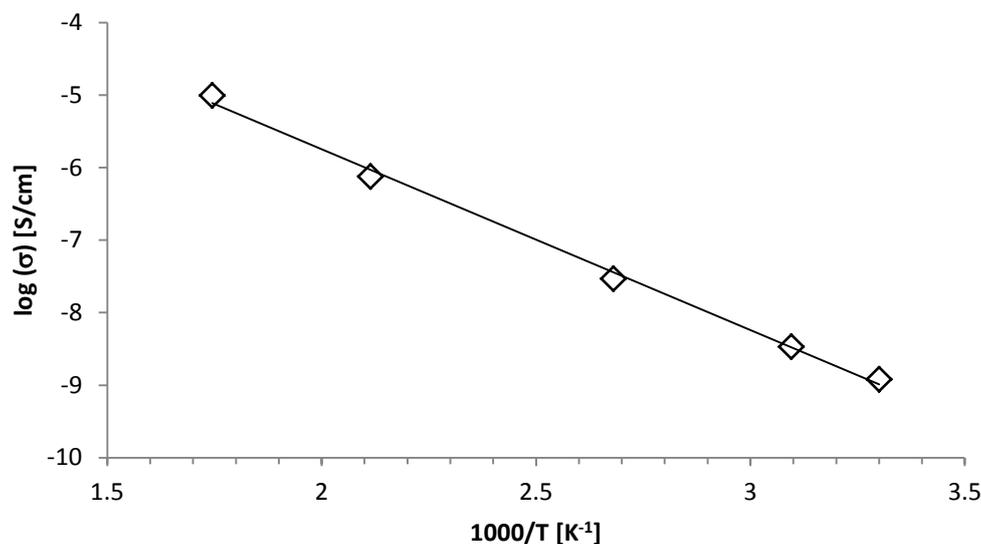


Abbildung 4-20: Arrheniusauftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ gegen die inverse Temperatur.

Ein starkes Rauschen der Messsignale, vor allem beim Phasenwinkel, ist bei einer Frequenz nahe 50Hz zu erkennen, was auf Rückkopplungen mit der Netzfrequenz zurückzuführen ist. Außerdem schwankt die Impedanz bei niedrigen Frequenzen, was auf thermische Schwankungen des Ofens zurückgeführt werden kann und wegen der langen Messzeiten bei kleinen Frequenzen stärker ausgeprägt ist.

4.3. HERSTELLUNG VON $\text{YB}_2\text{SI}_4\text{CN}_6\text{-SI}_3\text{N}_4\text{-KERAMIK}$

4.3.1. SINTERVERHALTEN

Um das Verdichtungsverhalten der keramischen Grünkörper zu charakterisieren, werden Dilatometermessungen unter N_2 Atmosphärendruck von Raumtemperatur bis 1600°C durchgeführt, siehe Abbildung 4-21.

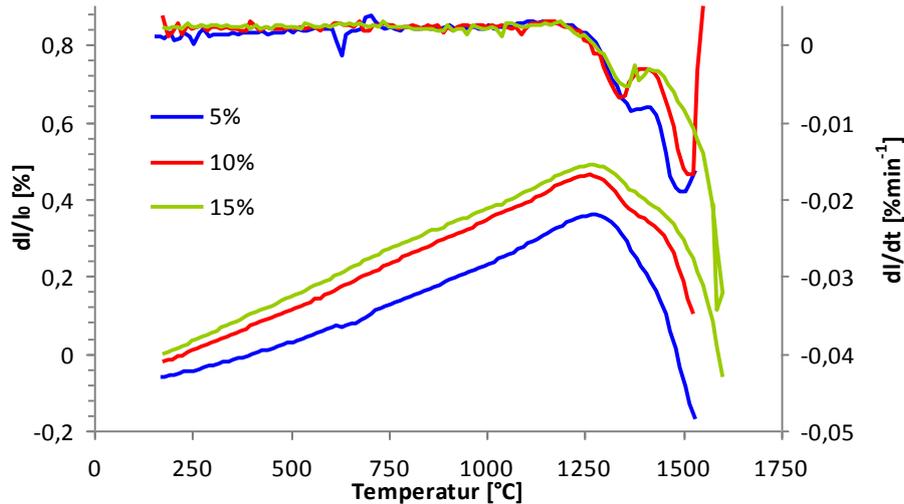


Abbildung 4-21: Dilatometermessungen unter Atmosphärendruck (APSN) für Si_3N_4 mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt von Raumtemperatur bis 1600°C.

Während der Aufheizphase zeigen die Grünkörper ein lineares Ausdehnungsverhalten. Die erste Schwindungsphase setzt bei allen Additivgehalten bei ca. 1225°C ein und erreicht zwischen 1325°C (10wt%), 1337°C (15wt%) und 1392°C (5wt%) die jeweils höchste Verdichtungsrate. Bei diesen Temperaturen bildet sich eine hochviskose Flüssigphase, die dazu führt dass sich die keramischen Partikel zu einer höheren Packungsdichte umordnen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur sinkt die Viskosität, die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Flüssigphase steigt und es bildet sich ein zweites Verdichtungsmaximum aus. Bei 5wt% und 10wt% wird dieses Maximum zwischen 1480°C und 1500°C, bei 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ erst bei 1575°C erreicht.

Die lineare Schrumpfung sowie die Massenverluste der APSN und der GPSN Proben sind in Abbildung 4-22 dargestellt.

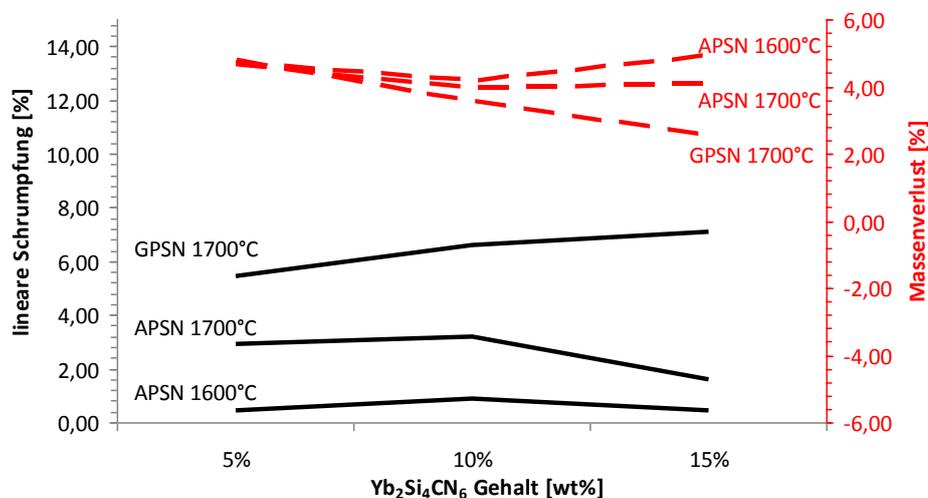


Abbildung 4-22: Lineare Schrumpfung und Massenverlust für APSN und GPSN Proben nach 3h Haltezeit.

Obwohl bei Temperaturen von 1600°C laut Dilatometermessungen die zweite Verdichtungsphase erreicht ist, schrumpfen die APSN Proben selbst nach 3h Haltezeit bei 1600°C nur gering um ca. 1% und bei 1700°C um ca. 3%. Diese Schwindung ist von der eingesetzten Additivmenge relativ unabhängig. Die GPSN Proben schrumpfen wegen des höheren N₂ Drucks um 6% bei 5wt% Yb₂Si₄CN₆ und bis zu 7% bei 15wt% Yb₂Si₄CN₆.

Der Massenverlust (Abbildung 4-22 rechte Achse) ist bei allen APSN Proben äußerst gering und ebenfalls unabhängig von der Additivmenge, der Massenverlust liegt zwischen 4% und 6%. Bei Gasdrucksinterungen sinkt der Massenverlust mit steigendem Yb₂Si₄CN₆ Gehalt von 5% auf 3% ab.

Die Rohdichte sowie die Porosität wurden mit Hilfe der Archimedes Methode bestimmt und sind in Abbildung 4-23 für alle Si₃N₄-Yb₂Si₄CN₆-Keramiken dargestellt.

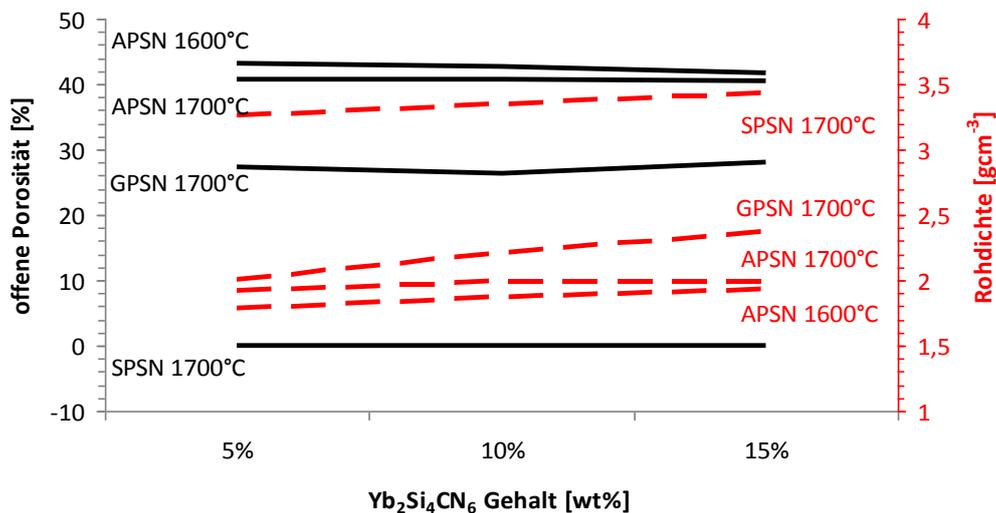


Abbildung 4-23: Offene Porosität und Rohdichte aller hergestellten Si₃N₄-Yb₂Si₄CN₆-Keramiken.

Die offene Porosität der APSN Proben beträgt nach dem Sintern bei 1600°C rund 40% und kann durch eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1700°C nur geringfügig verringert werden. Die Porosität zeigt keine deutliche Abhängigkeit vom Yb₂Si₄CN₆ Gehalt. Für die APSN Proben findet also nahezu keine Verdichtung und keine Reduktion des Porenvolumens statt („Sintern“), da die Grünkörper bereits bis ca. 60% theoretischer Dichte verdichtet waren. Die Rohdichten der APSN Proben zeigen ebenfalls sehr geringe Werte zwischen 1,8 und 2,0gcm⁻³.

Die GPSN Proben sintern stärker und können bis auf rund 27% Restporosität verdichtet werden, während die Rohdichten mit steigendem Yb₂Si₄CN₆ Gehalt von 2,0 auf 2,3gcm⁻³ ansteigen.

Die SPSN Proben verdichten vollständig, und erreichen Rohdichten zwischen 3,3 und 3,4gcm⁻³ was im Rahmen der Messgenauigkeit den theoretisch berechneten Dichten entspricht, siehe Tabelle 3-1.

4.3.2. MIKROSTRUKTUR

In Abbildung 4-24 sind zunächst die Makrostrukturen repräsentativ für die 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken nach den jeweiligen Sinterungen gezeigt.

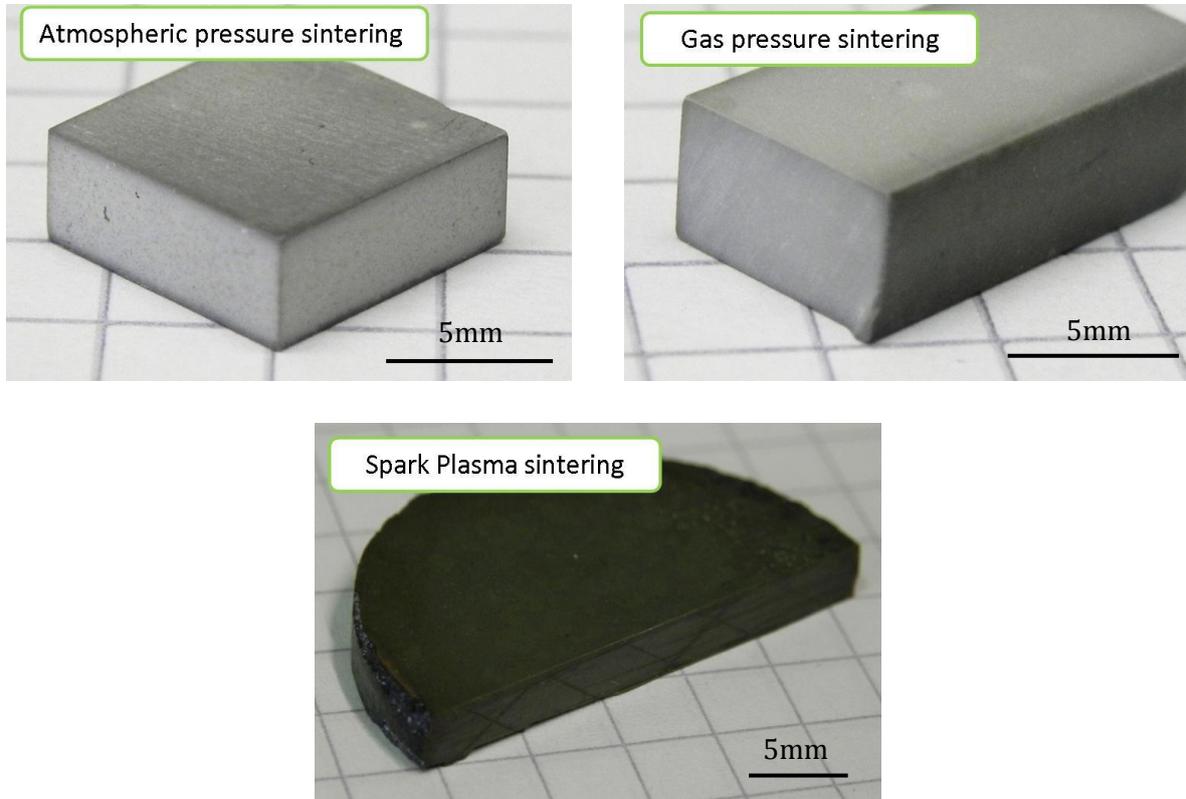


Abbildung 4-24: Fotos von 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken hergestellt nach den unterschiedlichen Sinterbedingungen.

Die unter Atmosphärendruck gesinterten Proben (APSN) zeigen einen inhomogenen Aufbau mit einer wenige μm dicken gräulichen Sinterhaut und einem deutlich helleren Probeninneren. Diese gräuliche Probenoberfläche erscheint dichter als das Probeninnere. Die unter 30bar gesinterten GPSN sowie die mit 40MPa verdichteten SPSN Proben besitzen hingegen keine ausgeprägte Sinterhaut und erscheinen durchgehend homogen. Die Färbung der Proben selbst wird mit zunehmender Verdichtung dunkler und erreicht eine schwärzliche Färbung für die vollständig verdichteten SPSN Proben.

In den REM Aufnahmen von Abbildung 4-25 sind die Mikrostrukturen der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken repräsentativ für 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für die jeweiligen Sinterbedingungen dargestellt.

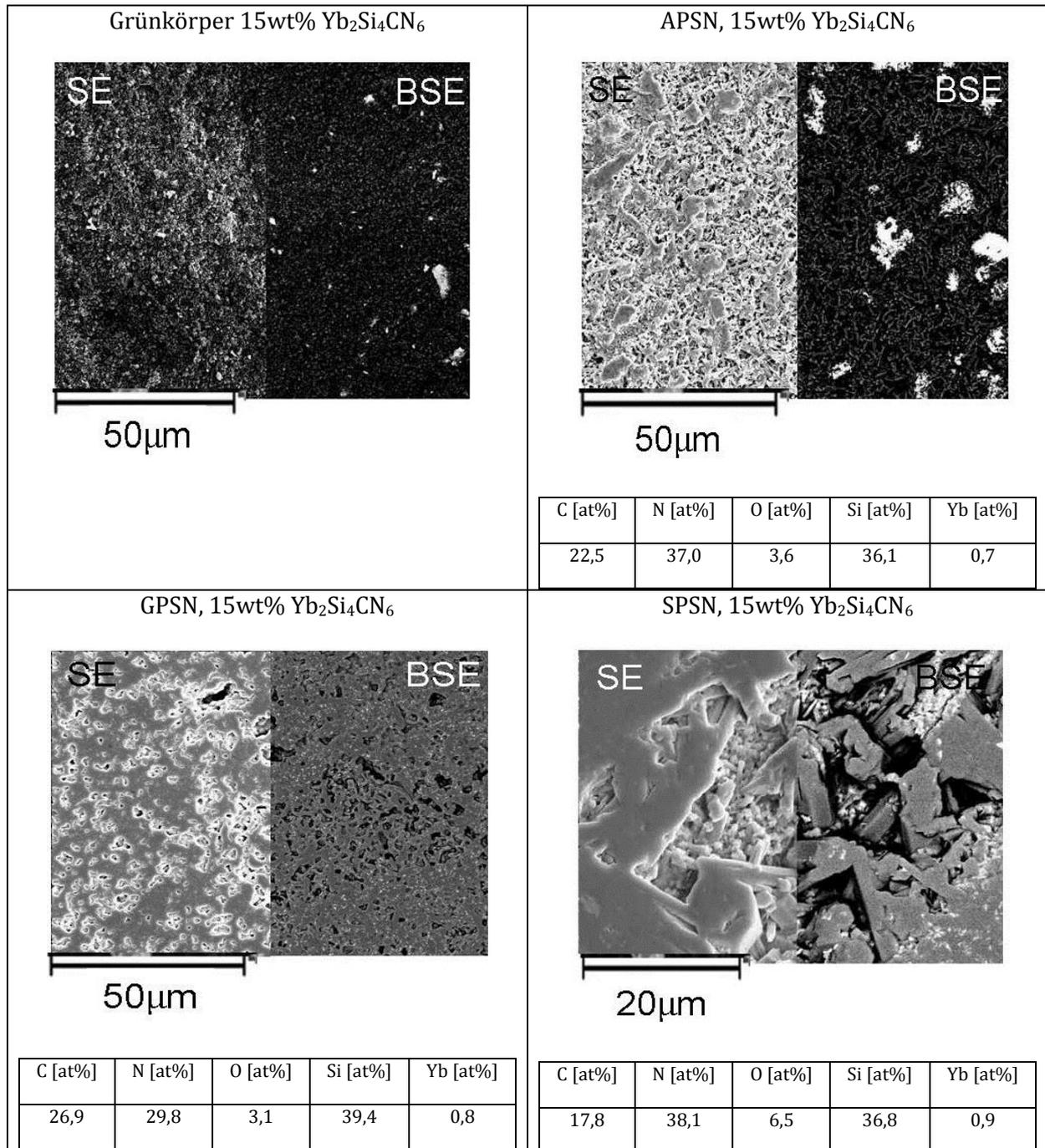


Abbildung 4-25: REM Bilder von 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -Keramiken nach den jeweils angegebenen Sinterbedingungen. Es ist jeweils das SE sowie das BSE Bild gezeigt.

Die Präparation der Grünkörper zum Betrachten im REM ist wegen der geringen Festigkeit der Grünlinge schwierig, weshalb die Oberflächen nicht poliert werden können und nur unbehandelte Bruchkanten betrachtet werden. Die $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Partikel sind in den Grünkörpern homogen verteilt. Es befinden sich jedoch auch größere Carbidnitridosilikat Agglomerate in den Grünkörpern, welche während des Mahlvorgangs nicht ausreichend zerkleinert wurden.

Die Mikrostruktur der unter Atmosphärendruck gesinterten Proben (APSN) weist, wie bereits beschrieben, eine hohe Porosität auf. Auffällig ist, dass sich die Yb-haltigen Partikel im Vergleich zum Grünkörper vergrößert haben bzw. dass sich kleine Partikel zu größeren Clustern

zusammengeschlossen haben. Unabhängig von der Verteilung dieser Sekundärphasencluster finden sich jedoch im gesamten Sinterkörper, neben globularem α - Si_3N_4 überwiegend ca. 3 bis $4\mu\text{m}$ lange β - Si_3N_4 Stängelkristalle mit einem aspect ratio von 7,0 (ca. $0,5\mu\text{m}$ Durchmesser).

Der Querschnitt von polierten GPSN Proben weist eine deutlich dichtere Mikrostruktur im Vergleich zu den APSN Proben auf. Im Gegensatz zur porösen APSN Keramik verteilt sich die Yb-haltige Sekundärphase sehr homogen zwischen den β - Si_3N_4 Stängelkristallen und bildet keine Cluster. Die länglichen β - Si_3N_4 Kristalle sind deutlich zu erkennen und im Vergleich zu den APSN Proben dichter gepackt. Globulare α - Si_3N_4 Kristalle sind nicht mehr zu erkennen. Die Länge der β - Si_3N_4 Kristalle beträgt ca. $5,5\mu\text{m}$ mit einem aspect ratio von 7,1 ($0,7\mu\text{m}$ Durchmesser) und ist damit nur unwesentlich größer im Vergleich zu den APSN Proben.

Bei den SPSN Proben sind keine Poren mehr zu erkennen und die Yb-haltige Sekundärphase ist wie in den GPSN Proben zwischen den β - Si_3N_4 Kristallen sehr homogen verteilt. Mittels XRD Messungen kann kein α - Si_3N_4 mehr nachgewiesen werden. Wegen der kurzen Sinterzeiten sind jedoch neben größeren β - Si_3N_4 Kristallen auch kleinere globulare β - Si_3N_4 Kristalle zu erkennen.

4.3.3. PHASENENTWICKLUNG

Mit Hilfe der Rietveld Verfeinerung werden die Phasenzusammensetzungen aller gesinterten Proben aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-26 zusammengefasst. (Weitere Informationen zu den Rietveld Analysen sind im Anhang angefügt)

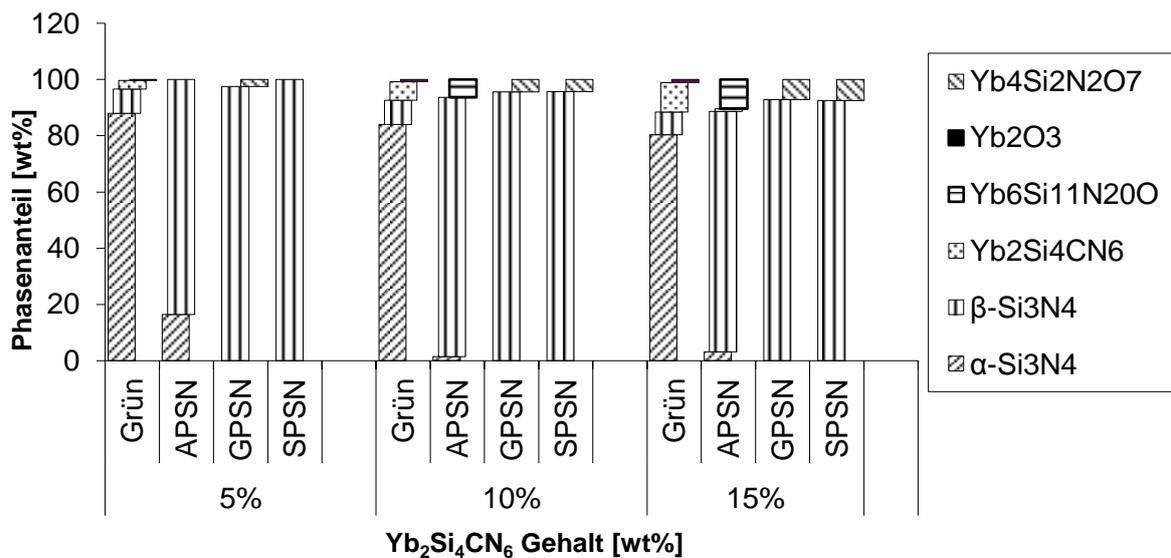


Abbildung 4-26: Quantitative Phasenzusammensetzung der gesinterten Si_3N_4 -Keramiken bestimmt mit der Rietveld Methode (siehe Anhang 9.3).

Die Si_3N_4 Zusammensetzung der Grünkörper besteht zu ca. 90% aus der Niedertemperatur α - und zu 10% aus der β -Phase. Laut Herstellerangaben enthält das Pulver zusätzlich noch bis zu 1,2% Sauerstoff, das sich als amorphes SiO_2 auf der Partikeloberfläche befindet. Das $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additiv enthält noch ca. 1wt% Yb_2O_3 und evtl. amorphen Kohlenstoff sowie Yb-haltige Glasphasen, die jedoch nicht mit XRD Messungen detektiert werden können.

Während der Sinterung bei Atmosphärendruck (APSN) finden Phasenumwandlungen, wie in Abbildung 4-26 dargestellt ist, statt. Das α - Si_3N_4 wandelt sich zum Großteil, jedoch nicht vollständig, in die β -Modifikation um und das $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ wird nahezu vollständig in $\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ umgesetzt. Der Anteil dieser stickstoffreichen Nitridosilikatphase $\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ nimmt mit steigendem $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Gehalt ähnlich wie der β - Si_3N_4 Anteil, zu. Die in Abbildung 4-24 erkennbare Sinterhaut der APSN Proben besteht ausschließlich aus dichtem β - Si_3N_4 .

Bei den Sinterungen unter 30bar N_2 Gasdruck (GPSN) wandelt α - Si_3N_4 vollständig in die β -Modifikation um, als Yb-haltige Sekundärphase kann ausschließlich Wöhlerit ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$) nachgewiesen werden, dessen relativer Anteil mit steigendem $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Gehalt zunimmt.

Bei den SPS Sinterungen (SPSN) wandelt Si_3N_4 ebenfalls vollständig in die β -Modifikation um, wobei Wöhlerit die einzige kristalline Yb-haltige Sekundärphase ist. Der Phasenanteil des Wöhlerits ist im Vergleich zu den GPSN Proben stets geringer, was darauf hindeuten könnte, dass bei den kurzen Sinterzeiten der SPSN Proben das Wöhlerit nicht kristallisieren kann und amorph vorliegt.

In Abbildung 4-27 ist ein kleiner Ausschnitt der Röntgenspektren der 10wt% Proben nach den unterschiedlichen Sinterbedingungen dargestellt. Die entsprechenden Sekundärphasen können Abbildung 4-26 entnommen werden. Man erkennt, dass bei den SPSN Proben der β - Si_3N_4 (101) Peak bei ca. $33,7^\circ 2\theta$ deutlich kleiner ist, im Vergleich zu den APSN bzw. GPSN Proben, was mit Hilfe der Rietveld Analyse auf ein bevorzugtes Wachstum entlang der [001] Richtung hindeutet und einem hohen aspect-ratio der β - Si_3N_4 -Stängelkristalle entspricht. Der March-Dollase Faktor ist größer 1, weshalb die Ausrichtung dieser Stängelkristalle bevorzugt parallel zur Oberfläche ist, also senkrecht zur Pressrichtung.

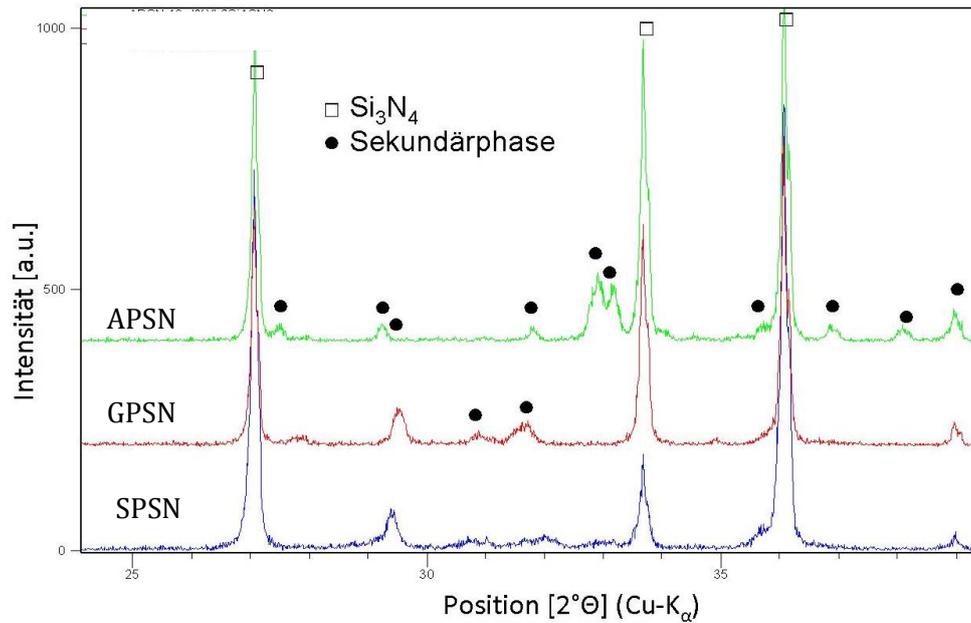


Abbildung 4-27: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von APSN (grün) GPSN (rot) und SPSN (blau) Proben mit 10wt% Yb₂Si₄CN₆. Der (101)-Peak von β-Si₃N₄ bei 33,7° 2θ der SPSN Probe ist deutlich kleiner, im Vergleich zu den GPSN und APSN Proben, was auf ein bevorzugtes Wachstum der β-Si₃N₄ Stängelkristalle in [001]-Richtung und einer Ausrichtung dieser Kristalle parallel zur Oberfläche zurückzuführen ist.

4.3.4. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Mit Hilfe der Puls Echo Methode werden der E-Modul und die Poisson Zahl ν der gesinterten SPSN Proben ermittelt. Die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) erlaubt die Bestimmung des Speichermoduls E' sowie der Dämpfung $\tan\delta$ bis zu Temperaturen von 600°C. Die ermittelten Werte bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4-28 graphisch dargestellt und in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

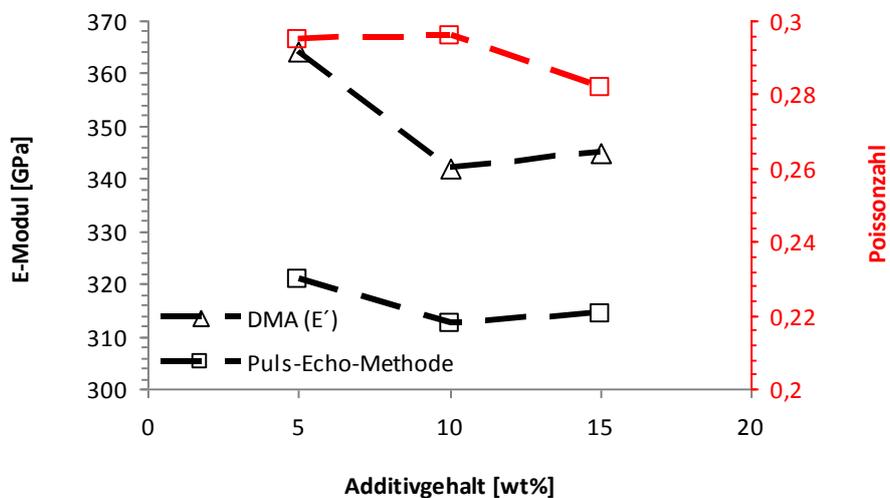
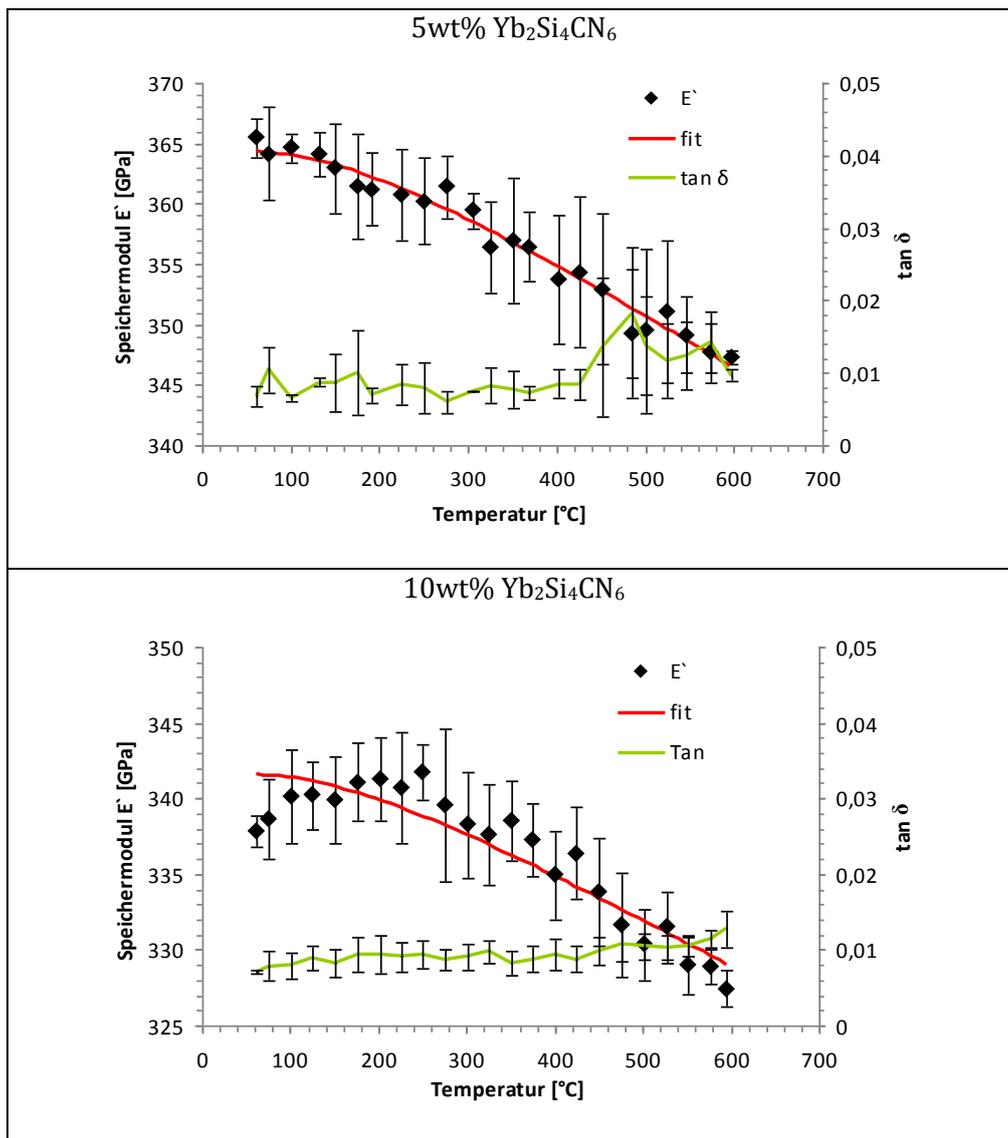


Abbildung 4-28: E-Modul und Poissonzahl der SPSN Proben bestimmt mit Hilfe der Puls-Echo-Methode, sowie der Speichermodul E' bei Raumtemperatur aus den DMA Untersuchungen.

Die E-Moduli aus der Puls-Echo Methode betragen zwischen 320GPa und 314GPa und die Poissonzahlen liegen zwischen 0,29 und 0,28. Die Speichermoduli E' aus der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) liefert Werte die mit 364GPa und 345GPa bei ca. 10% höheren Werten liegen. Qualitativ zeigen die Werte aus den unterschiedlichen Messmethoden den gleichen Verlauf. Den höchsten E-Modul weist jeweils die 5wt% SPSN Probe auf, wobei die Probe mit 10wt% Additiv den niedrigsten Wert darstellt.

In Abbildung 4-29 sind die Speichermodule sowie die Dämpfung der SPSN Proben von Raumtemperatur bis 600°C dargestellt.



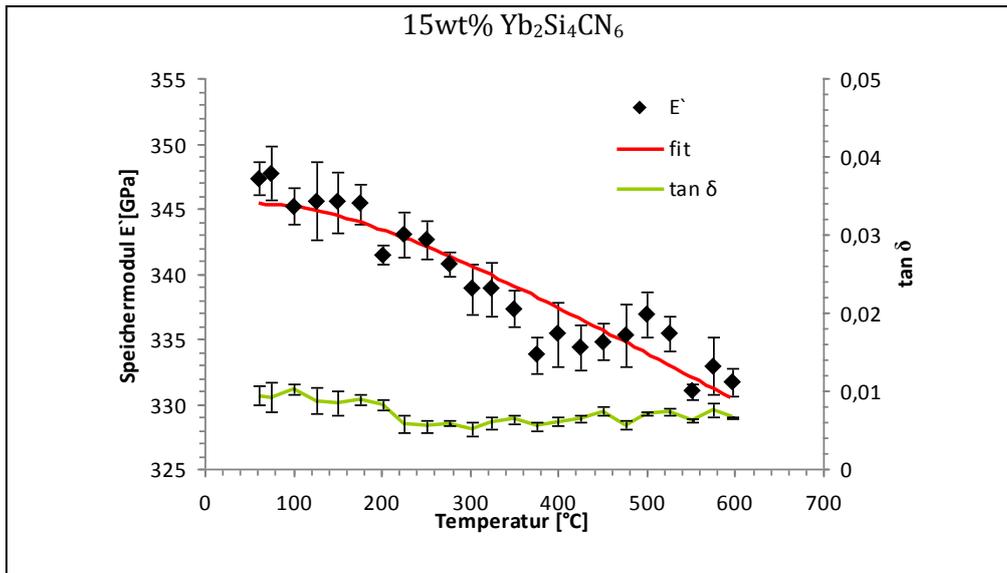


Abbildung 4-29: Dynamisch mechanische Analyse der SPSN Proben mit 5wt%, 10wt% und 15wt% Yb₂Si₄CN₆ zwischen 30°C und 600°C. Gemessen in einem 3-Punkt Biegeversuch. Aufgetragen sind der Speichermodul E' und die Dämpfung tan δ (Frequenz= 5Hz, Amplitude= 2,5µm, Statische Kraft= 6N). Alle Messpunkte wurden aus 6 Messungen gemittelt.

Die optimalen Versuchsparameter für die DMA Analysen sind eine Amplitude von 2,5µm bei einer geringen Frequenz von 5Hz. Dazu ist eine Vorspannung von 6N nötig, um sicher zu stellen, dass sich die Proben bei der eingestellten Amplitude nicht vollständig entlasten können. Die verwendete Frequenz wird mit 5Hz konstant gehalten und liegt damit weit unterhalb der Resonanzfrequenz f_{res} . Messungen nahe der Resonanzfrequenz führen in den Versuchen jeweils zum Bruch der Proben, da sich die Amplitude dabei über die Bruchdehnung ϵ_f der Si₃N₄-Keramik erhöht ($\epsilon_{f-Si_3N_4} \sim 0,2 - 0,3\%$ [Ver03]). Die Resonanzfrequenz lässt sich für den 3-Punkt Aufbau mit Gleichung (4-3) [She99] [Roe02] berechnen und ergibt für die verwendeten Proben und typischen Materialkennwerten von Si₃N₄ ca. $f_{res} = 100\text{Hz}$ ($E = 300\text{GPa}$ E-Modul; $F = 6\text{N}$ Lastkraft; $l = 20\text{mm}$ Auflagerabstand; f_{res} = Resonanzfrequenz; $d = 1\text{mm}$ Probendicke; $b = 3\text{mm}$ Probenbreite; g = Erdbeschleunigung).

$$E = \frac{16 Fl^3 f_{res}^2 \pi}{3 bd^3 g} \quad (4-3)$$

Die Dämpfung, tan δ der SPSN Proben bleibt bis 600°C auf einem nahezu konstanten Wert von ca. 0,01 und zeigt keine ausgesprochenen Peaks mit Ausnahme der 5wt% SPSN Probe. Der Speichermodul E' sinkt pro 100°C steigender Temperatur um 1% ab [Wat09]. Watchman et al gibt für den Temperaturverlauf des E-Moduls Gleichung (4-4) an, mit der die Messwerte angefitet werden (E_0 = E-Modul bei 0K; b = empirische Konstante; T = Temperatur; θ_D = Debye Temperatur).

$$E = E_0 - bT \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right); \quad T_0 \approx \frac{1}{2}\theta_D \quad (4-4)$$

Die Fits sind jeweils in Abbildung 4-29 mit eingezeichnet und die ermittelten Parameter E_0 und b sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Die aus den Fits für E_0 ermittelten Werte sind innerhalb des Fehlerbereichs mit den Werten der Speichermoduli E' bei Raumtemperatur nahezu identisch. Nur das Temperaturverhalten des Speichermoduls der 10wt% SPSN Probe zeigt ein abweichendes Verhalten, da E' bis ca. 250°C zu- und erst anschließend abnimmt.

Yb ₂ Si ₄ CN ₆ Gehalt	Dynamisch-Mechanische Analyse				Puls-Echo Methode	
	E'_{RT} [GPa]	E_0 [GPa]	b [MPaK ⁻¹]	θ_D [K]	E [GPa]	ν
5wt%	365,5 ± 1,6	364,4 ± 0,3	47 ± 2	1100	320,9	0,295
10wt%	337,9 ± 1,0	341,6 ± 0,6	34 ± 3	1100	312,3	0,296
15wt%	347,3 ± 1,2	345,4 ± 0,6	40 ± 3	1100	314,3	0,282

Tabelle 4-4: Gemessene Speichermoduli E' bei Raumtemperatur sowie die Parameter der angefitzten Speichermoduli E_0 und b der DMA Messungen ($\theta_D=1100\text{K}$ [Wat99]) für 5, 10 und 15wt% SPSN Proben von Raumtemperatur bis 600°C (vgl. Abbildung 4-29). Die Ergebnisse für E und ν aus der Puls-Echo Methode sind ebenfalls mit angegeben.

Die lichtmikroskopische Aufnahme eines Härteeindrucks der Vickerspyramide, zusammen mit den sich ausbildenden Rissen, ist in Abbildung 4-30 beispielhaft für die 15wt% SPSN Probe dargestellt.

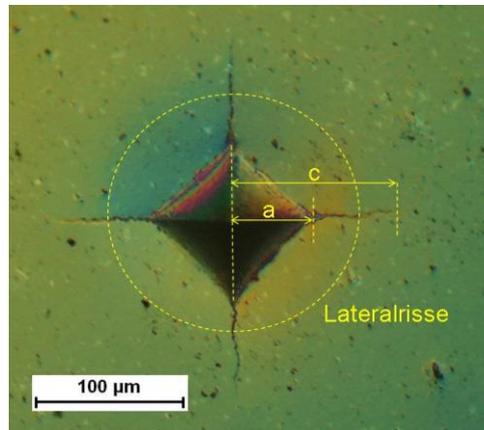


Abbildung 4-30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Vickers Härteeindrucks in einer 15wt% SPSN Probe.

Mit Hilfe des differentiellen Interferenzkontrasts nach Nomarski erkennt man eine leichte Anhebung der Probenoberfläche aufgrund lateraler Risse unterhalb des Härteeindrucks (vgl. dazu auch Abbildung 2-13). Die Median bzw. Radialrisse der Länge c können, wie in obiger Darstellung, zusammen mit der Diagonalenlänge $d=2a$ des Härteeindrucks vermessen werden. Die aus jeweils fünf Eindrücken gemittelten Werte der Härte sind in Abbildung 4-31 für die SPSN Proben eingetragen. Die Härte nimmt mit steigendem Additivgehalt nur wenig von rund 16 auf 15GPa ab und liegt damit in der typischen Größenordnung von Si₃N₄-Keramiken.

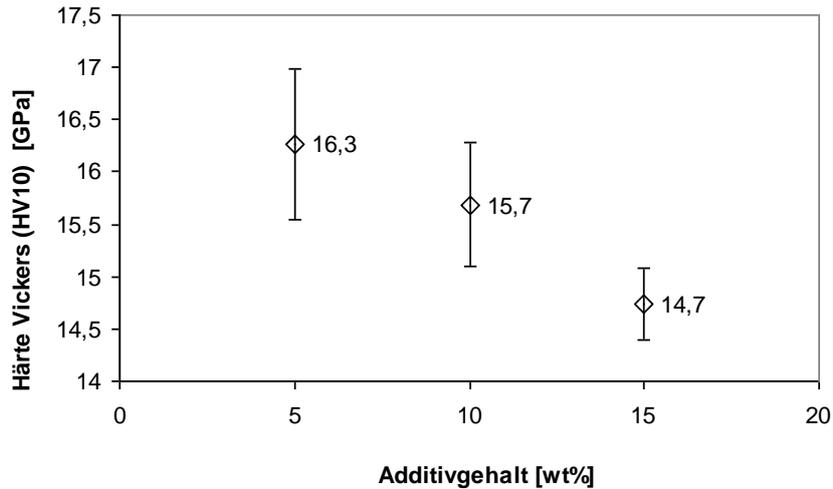


Abbildung 4-31: Vickershärte (HV10) der SPSN Proben mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt. Jeder Wert wurde aus dem Mittelwert von mindestens fünf Härteeindrücken gemittelt.

Aus den Risslängen c kann ausgehend von den Härteeindrücken die Risszähigkeit K_c bestimmt werden. Wie bereits in Kapitel 2.7.3 erwähnt, gibt es eine Vielzahl an Rissmechanismen und daher auch mehrere unterschiedliche Gleichungen zu deren Auswertung. In Abbildung 4-32 sind die Werte nach der Methode von Niihara sowie nach Anstis dargestellt, wodurch man sieht, dass die Ergebnisse um einen konstanten Wert von 30% voneinander abweichen. Die Werte nach Anstis liegen im Bereich von 4,5 bis 5,4 $\text{MPam}^{0,5}$, während die Werte nach Niihara höher, zwischen 6,4 und 7,7 $\text{MPam}^{0,5}$ liegen. Qualitativ zeigen beide Kurven den gleichen Verlauf, wodurch die Risszähigkeit mit steigendem Additivgehalt zunimmt.

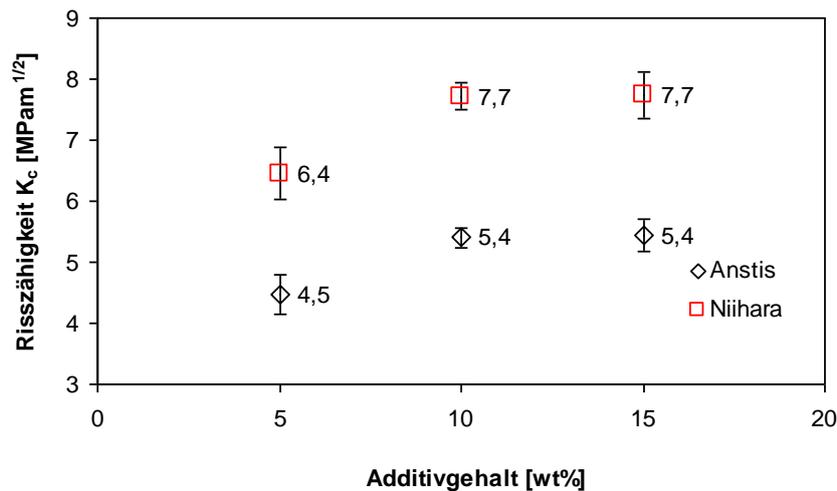


Abbildung 4-32: Nach Anstis und Niihara [Ans81][Nii82] berechnete Risszähigkeit K_c der SPSN Proben mit 5, 10 und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt. Jeder Wert wurde aus dem Mittelwert von mindestens fünf Härteeindrücken gemittelt.

Eine genauere Betrachtung der Rissverläufe und Bruchflächen im Elektronenmikroskop ist in Abbildung 4-33 dargestellt. In der linken Darstellung ist eine Bruchfläche zu sehen und in der rechten ein vergrößerter Ausschnitt eines Risses an der Oberfläche.

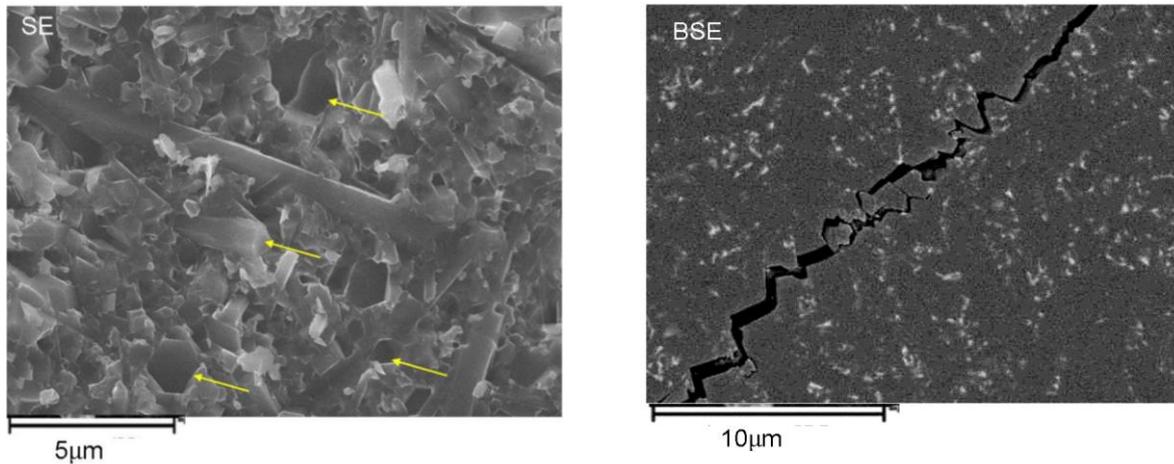


Abbildung 4-33: REM Aufnahmen einer Bruchfläche (links, SE-Bild) und Rissverlauf an der Oberfläche (rechts, BSE).

Die äußerst raue Bruchoberfläche in Abbildung 4-33 weist auf eine intergranulare Rissausbreitung hin. Die mit den Pfeilen markierten Stellen zeigen Bereiche an, an denen einzelne, hexagonale β - Si_3N_4 -Whisker aus der Matrix herausgezogen wurden (\rightarrow pull-out Effekt). Der im rechten Bild gezeigte Rissverlauf zeigt eine starke Ablenkung des Risses entlang der Korngrenzphase (\rightarrow crack deflection) sowie eine Verzweigung des Risses an einem β - Si_3N_4 Korn (\rightarrow crack branching) an. Größeren β - Si_3N_4 Körner ($>10\mu\text{m}$) brechen auch transgranular, wie in Abbildung 4-33 zu sehen ist, wenn der Riss nahezu senkrecht auf das jeweilige Korn trifft. Zwischen β - Si_3N_4 und der Sekundärphase liegt daher eine starke Bindung vor und doch sind die E-Moduli der Yb-Wöhlerit Sekundärphase und von β - Si_3N_4 stark unterschiedlich, weshalb es hauptsächlich zu einer intergranularen Rissausbreitung kommt. Der E-Modul von Yb-Wöhlerit ist nicht bekannt jedoch von isostrukturellem Lu- und Y-Wöhlerit, deren Werte nahezu identisch bei $E \approx 186\text{GPa}$ liegen [Sun13] und damit deutlich kleiner sind als von β - Si_3N_4 .

4.3.5. THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Temperaturleitfähigkeit der SPSN Proben wird mit Hilfe der Laser Flash Methode bestimmt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4-34 sowie in Tabelle 4-5 zusammengestellt. Jeder Messpunkt bildet den aus mindestens drei Einzelmessungen gebildeten Mittelwert.

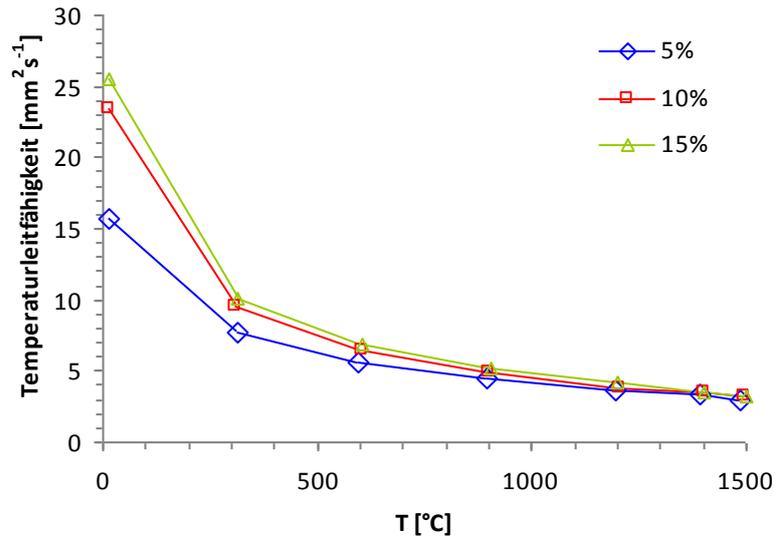


Abbildung 4-34: Temperaturleitfähigkeit der SPSN Proben mit 5wt%, 10wt% und 15wt% Additivgehalt von 30°C bis 1500°C.

Die Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur steigt mit zunehmendem $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivgehalt von ca. $16\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ für 5wt% auf ca. $26\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ für 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Gehalt an. Mit steigender Temperatur nimmt die Temperaturleitfähigkeit kontinuierlich ab und erreicht für alle Proben einen Wert von ca. $5\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 1500°C. Die Wärmeleitfähigkeit λ bei 30°C lässt sich nach Gleichung (2-56) mit den jeweiligen Dichten und der Wärmekapazität berechnen. Die Wärmekapazität wurde nicht explizit ermittelt, daher wird ein Wert für Si_3N_4 von $c_p = 0,75\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Ver03] verwendet.

SPSN	Wärmekapazität c_p [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Dichte ρ [gcm^{-3}]	Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{30^\circ\text{C}}$ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Temperaturleitfähigkeit $a_{30^\circ\text{C}}$ [mm^2s^{-1}]
5wt%	0,75	$3,263 \pm 0,002$	$38,1 \pm 0,5$	$15,6 \pm 0,2$
10wt%	0,75	$3,350 \pm 0,002$	$60,5 \pm 0,5$	$23,4 \pm 0,2$
15wt%	0,75	$3,431 \pm 0,002$	$65,9 \pm 0,6$	$25,6 \pm 0,2$

Tabelle 4-5: Thermische Parameter der SPSN Proben bei 30°C.

Zusätzlich zur Temperaturleitfähigkeit wurde die Wärmeausdehnung der dichten SPSN Proben an Luft im Bereich zwischen 100°C und 1000°C mehrmals gemessen und daraus der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{100-1000^\circ\text{C}}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-35 zusammengefasst.

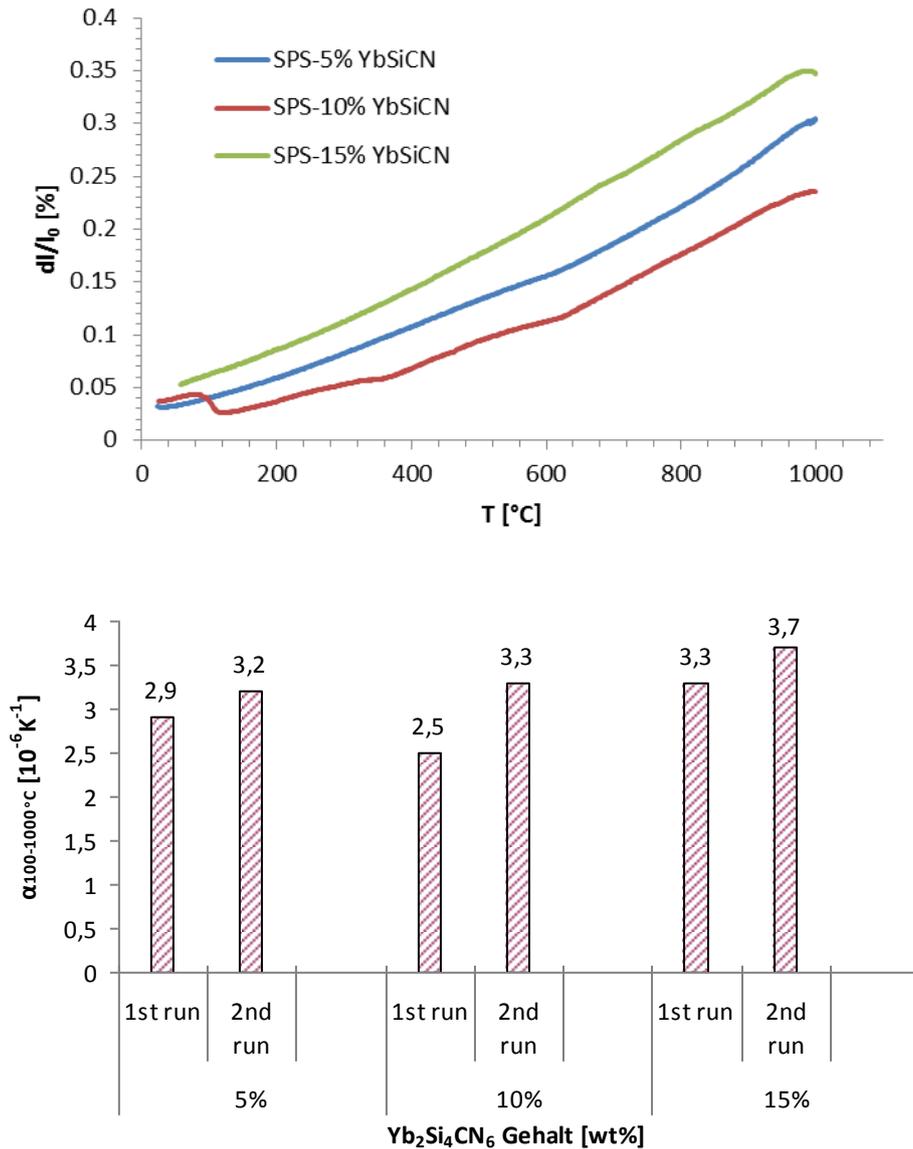


Abbildung 4-35: Relative Wärmeausdehnung der SPSN Proben von RT bis 1000°C (oben) und die daraus ermittelten linearen Wärmeausdehnungskoeffizient (unten). In der oberen Darstellung ist jeweils der zweite Durchlauf gezeigt. In der unteren Darstellung sind jeweils die erste und die zweite Messung dargestellt.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der ersten Durchläufe sind stets kleiner als die des zweiten Durchlaufs und ändern sich für alle weiteren Wiederholungen nicht mehr. Die Wärmeausdehnung nimmt mit steigendem Additivgehalt von $3,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf $3,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ zu.

Mit den mechanischen Kennwerten aus Kapitel 4.3.4 und den Formeln (2-58), (2-59) sowie (2-60) lassen sich die Wärmespannungsparameter R , R' und R'' berechnen. Sie sind in Tabelle 4-6 zusammengestellt. Da die Bruchfestigkeiten σ_f nicht experimentell bestimmt wurde, wird der Berechnung eine Bruchfestigkeit von 700MPa zu Grunde gelegt, was einer gesinterten Si₃N₄-Keramik mit geringer Festigkeit entspricht [Ver03]. In Abbildung 4-36 sind die Abschreckfestigkeiten R' gegen R'' der SPSN Proben aufgetragen. Zusätzlich sind die Wärmespannungsparameter typischer Hochleistungskeramiken eingezeichnet [Ver03]. Dabei

zeigt sich, dass die SPSN Proben den Bereich, in dem die sehr temperaturwechselbeständigen Keramiken SiC und Si₃N₄ liegen erweitern. Die höchste Temperaturwechselbeständigkeit weist die SPSN Probe mit 10wt% Additivgehalt auf.

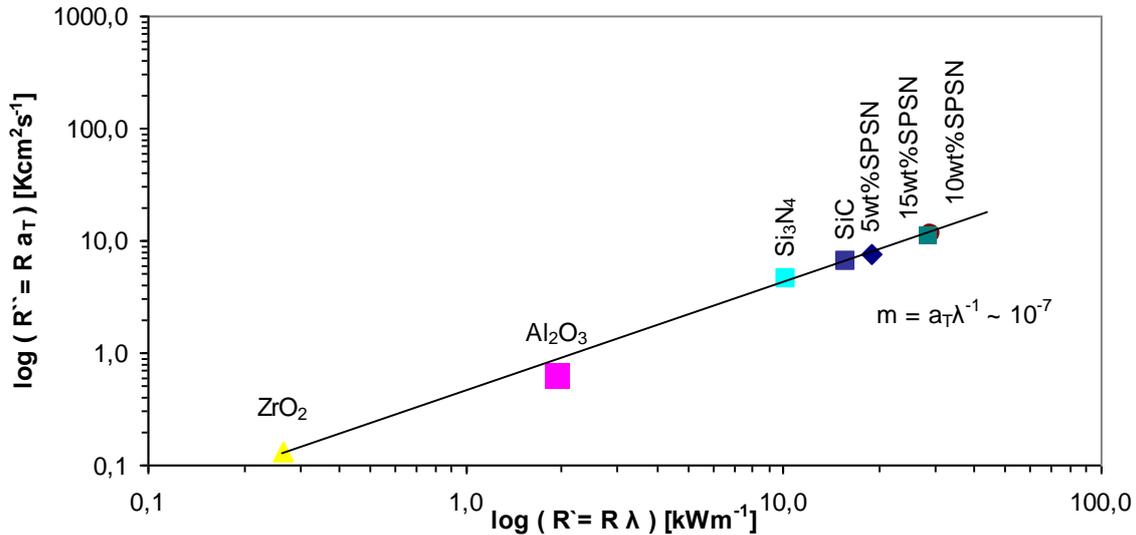


Abbildung 4-36: Auftragung des zweiten Wärmespannungsparameters R'' gegen den dritten Wärmespannungsparameter R' für die SPSN Proben mit unterschiedlichem Additivgehalt. Zusätzlich sind noch die Werte für typische Hochleistungskeramiken eingefügt [Ver03].

SPSN	R [K]	R' [kWm ⁻¹]	R'' [Kcm ² s ⁻¹]
5wt%	497,8	19,0	7,7
10wt%	482,7	29,2	11,5
15wt%	433,8	28,6	11,2

Tabelle 4-6: Berechnete Wärmespannungsparameter R , R' und R'' der GPSN Proben mit unterschiedlichen Additivgehalten.

4.3.6. OXIDATIONSVERHALTEN

Für die SPSN Proben wurde das Oxidationsverhalten in synthetischer Luft ($0,3\text{lh}^{-1}$) für 46h bei 1000°C sowie für 33h bei 1200°C untersucht. Die Massenänderungen pro Fläche ($\Delta m \text{A}^{-1}$) wurden thermogravimetrisch aufgenommen und sind in Abbildung 4-37 für die jeweiligen Proben bei den unterschiedlichen Temperaturen gegen die Zeit $h^{0,5}$ dargestellt. Die kinetischen Parameter der parabolischen Oxidation sind, soweit sie bestimmt werden konnten, in Tabelle 4-7 zusammengefasst.

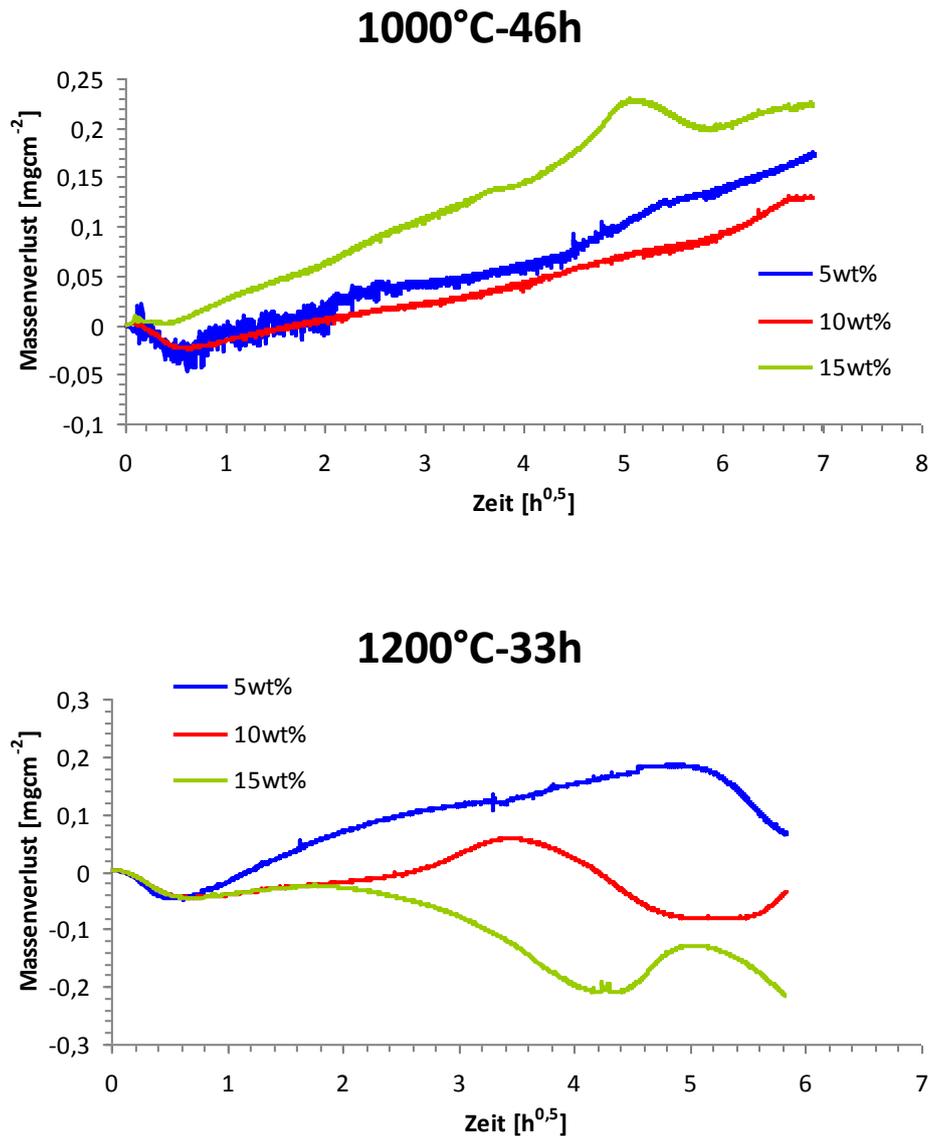


Abbildung 4-37: Massenverlust der SPSN Proben während der Oxidationsversuche 46h bei 1000°C (oben) und 33h bei 1200°C (unten). Die parabolischen Reaktionskonstanten k_p sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt.

Bedingungen	k_p 5wt% SPSN [$\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	k_p 10wt% SPSN [$\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	k_p 15wt% SPSN [$\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]
1000°C-46h	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
1200°C-33h	--	--	--

Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Oxidationsparameter bei 1000°C und 1200°C der SPSN Proben.

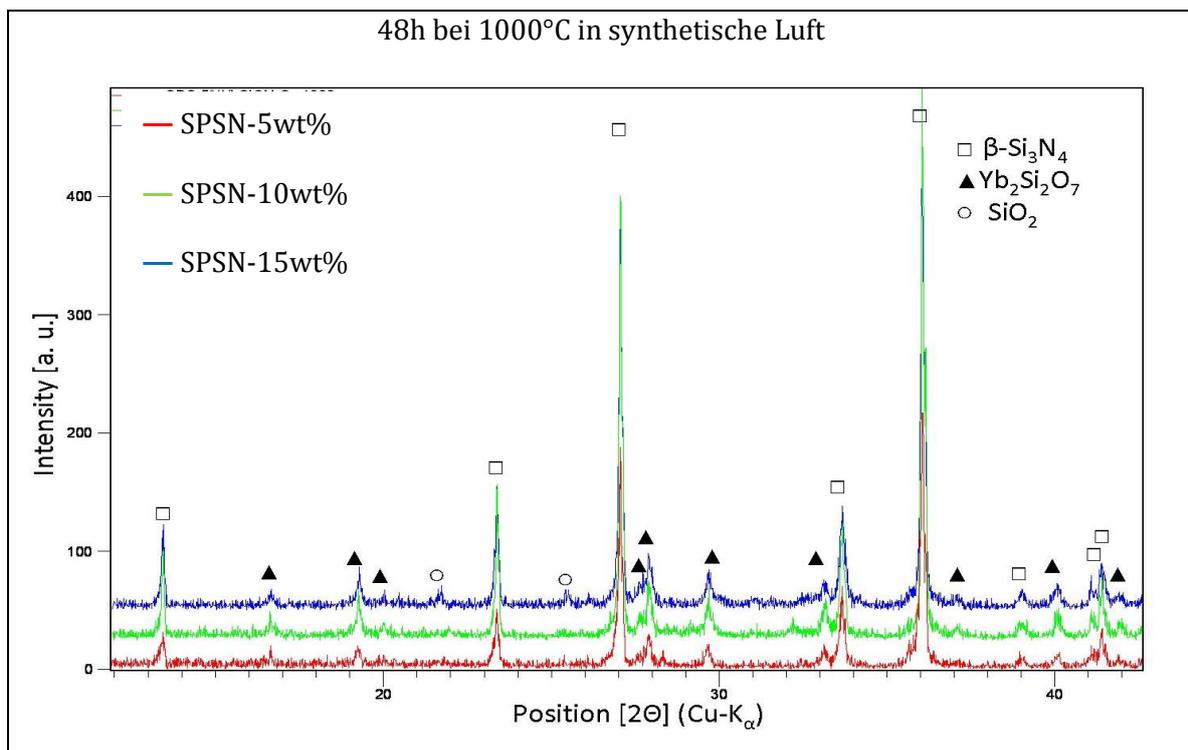
Die kurzzeitige Abweichung des Messsignals der 15wt% SPSN Probe bei 1000°C vom parabolischen Oxidationsverlauf nach 25h stammt von einem kurzzeitigen Aufheizen des Ofens und nicht von der Oxidation der Probe selbst. Das starke Rauschen des Messsignals der 5wt% SPSN Probe bei 1000°C Oxidationstemperatur ist während der ersten 5,5h auf äußere Erschütterungen des Gerätes zurückzuführen. Bei allen Messungen erkennt man außerdem eine kurze Einschwingphase zu Beginn jeder Messung, was auf ein Überschwingen der Temperatur

zurückzuführen ist, welches wegen der sehr hohen Heizrate von 20Kmin^{-1} bis zur gewünschten Oxidationstemperatur nicht vermieden werden kann.

Der gemessene Massenverlust ist aufgetragen gegen $h^{0.5}$. Man erkennt, dass die Proben bei 1000°C Oxidationstemperatur dem parabolischen Oxidationsgesetz gehorchen. Die parabolischen Reaktionskonstanten k_p sind aus den Steigungen der Geraden bestimmt und in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Die Oxidationskonstanten liegen zwischen $5,8 \cdot 10^{-4}$ für die 15wt% SPSN und $4,1 \cdot 10^{-4} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ für die 10wt% SPSN Probe, die die geringste Oxidationsrate aufweist.

Erhöht man die Oxidationstemperatur auf 1200°C , ändert sich der Oxidationsmechanismus von passiver zu aktiver Oxidation. So erkennt man bei der 5wt% SPSN Probe nach 25h parabolischen Wachstums eine starke Massenabnahme. Die 10wt% SPSN Probe zeigt zunächst ebenfalls parabolisches Wachstum, bis nach ca. 12h eine Massenabnahme beginnt. Bei der 15wt% SPSN Probe ist nur während der ersten 4 Stunden parabolisches Wachstum zu beobachten. Bei den Oxidationstemperaturen von 1200°C können daher die parabolischen Oxidationskonstanten nicht bestimmt werden. Man sieht, dass mit steigendem Additivgehalt die Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation bei 1200°C abnimmt und die aktive Oxidation bereits nach kürzeren Zeitintervallen beginnt.

Die sich an den Probenoberflächen ausbildenden Phasen wurden mit Hilfe von XRD Messungen untersucht.



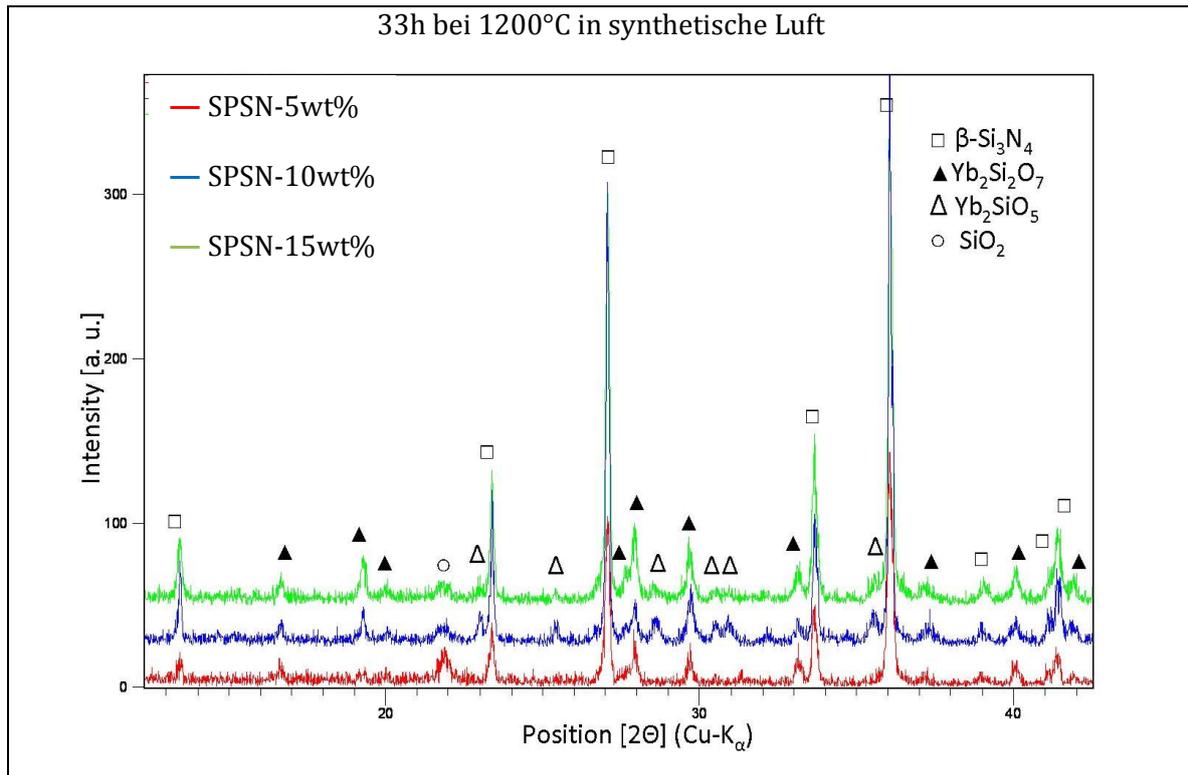


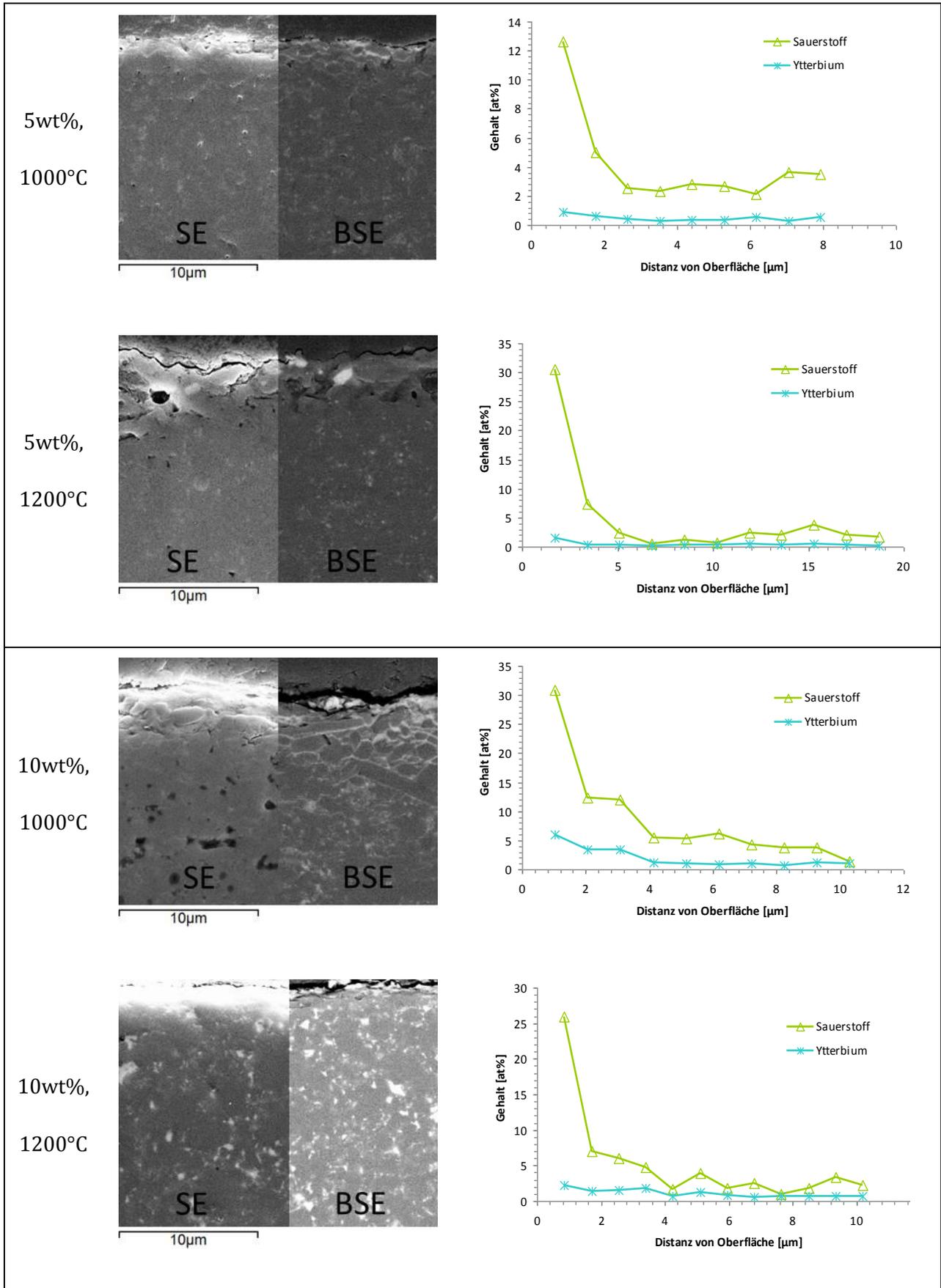
Abbildung 4-38: XRD Phasenanalyse der oxidierten Probenoberflächen. Oben nach 46h bei 1000°C und unten nach 33h bei 1200°C.

In allen Proben kann nach der Oxidation die Bildung von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ an der Oberfläche nachgewiesen werden. Zusätzlich bilden sich auch geringe Mengen an SiO_2 (Cristobalit) aus während auf der 10 und 15wt% SPSN Probe bei 1200°C auch Yb_2SiO_5 entsteht. Da die Oxidationsschichten selbst nach 48 bzw. 33h sehr dünn sind, lässt sich auch noch $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ aus dem Probeninneren nachweisen.

Aus Abbildung 4-38 lässt sich ablesen, dass bei 1000°C Oxidationstemperatur der Gehalt an $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit steigendem Additivgehalt in den Proben ansteigt. Cristobalit kann nur bei der SPSN Probe mit 15wt% Additivgehalt nachgewiesen werden.

Bei der Oxidationstemperatur von 1200°C entsteht im Vergleich zu 1000°C mehr $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, bzw. mehr $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristallisiert bei dieser Temperatur aus und kann somit mittels XRD nachgewiesen werden. Cristobalit kann in allen Proben nachgewiesen werden. Auf der Oberfläche der SPSN Probe mit 10 und 15wt% Additivgehalt entsteht außerdem Yb_2SiO_5 .

In Abbildung 4-39 sind REM Aufnahmen der Querschnitte aller oxidierten Probenoberflächen dargestellt. Zusätzlich ist der Verlauf der Sauerstoff- und Ytterbium Konzentration aus den EDX Analysen in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche dargestellt.



Kapitel 5 DISKUSSION

5.1. OXIDATIONSVERHALTEN BESCHICHTETER UND UNBESCHICHTETER KOHLENSTOFFFASERN

Das nasschemische Beschichtungsverfahren der Kohlenstofffasern mit Yb_2SiO_5 ist ein einfach zu realisierender Prozess, sofern das Fasersubstrat hydrophil ist. Eine Hydrophilierung der Oberflächen in einer $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ Mischung für mehrere Stunden war dazu ausreichend. Die Schichtdicken von Yb_2SiO_5 waren mit ca. $0,4 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den Si_3N_4 Schichtdicken mit $1 \mu\text{m}$ sehr dünn, außerdem waren die Yb-Silikat Schichten porös bzw. rissbehaftet. Grund dafür ist das Abdampfen flüchtiger Verbindungen wie H_2O und NO_x vom Yb-Nitrat während der Fixierung und das damit verbundene Schrumpfen der Schicht.

Für die Si_3N_4 Beschichtung mit dem AP-MW-CVD Prozess konnte der am Lehrstuhl bereits angewandte Prozess zur Abscheidung von AlN [Paj09][Ger07] erfolgreich für Silizium angepasst werden und so eine homogene, geschlossene Si_3N_4 Schicht mit einer Dicke bis zu $1 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Die Mikrowellenstrahlung wird von den Kohlenstofffasern direkt absorbiert, wodurch sich diese erhitzen. Ab einer gewissen Mikrowellenleistung, ist die thermische Energie jedoch hoch genug um freie Elektronen zu erzeugen, welche im elektrischen Feld beschleunigt und so ein Plasma zünden, weshalb sich der TCS Precursor nicht nur an der heißen Faseroberfläche zu Si zersetzt, wie in konventionellen CVD Prozessen, sondern hauptsächlich im plasmabeaufschlagten Gasraum. Der Beschichtungsprozess entspricht daher eine Infiltration der Fasersubstrate mit Si Partikeln, die sich im Plasma gebildet haben. Diese Beobachtung deckt sich mit der in den REM Bildern beobachteten Mikrostruktur, in der man auf der Faseroberfläche freistehende Si Partikel erkennt, die erst mit zunehmender Beschichtungsdauer zusammenwachsen.

Mit dem AP-MW-CVD Prozess können relativ hohe Si- Abscheideraten von $0,1 \mu\text{mmin}^{-1}$ erreicht werden, doch bildet sich aufgrund der Infiltration des Fasergeleges ein Gradient der Si Schichtdicke von der Oberfläche ins Innere des Fasersubstrats aus. Die einzelnen Si Inseln berühren sich während des Beschichtungsvorgangs punktuell, weshalb Poren in der Schicht zurückbleiben. Durch den Nitridierschritt von Si zu Si_3N_4 tritt eine Volumenzunahme des Kristallgitters von ca. 21vol% auf, die diese Poren zwar verschließen kann aber auch zu Verspannungen der Si_3N_4 Schicht führt [Ril00].

Das Aufrauen der Fasern durch das Plasma und das Ausbilden von SiC in der Kontaktregion zwischen C-Faser und Si_3N_4 -Beschichtung weist auf eine starke Haftung der Schicht auf der Faseroberfläche hin, weshalb Spannungen aufgrund von unterschiedlichen thermischen

Ausdehnungskoeffizienten direkt von der Schicht auf die Fasern oder umgekehrt übertragen werden können. Die abgeschiedene Si_3N_4 Schicht ist in N_2 -Atmosphäre sehr stabil, da während der Wärmebehandlung in N_2 bis 1700°C die Beschichtung intakt bleibt. Mit Formel (2-21) und typischen Werten für reaktionsgebundenes Si_3N_4 und Kohlenstoff ($E_{\text{Si}_3\text{N}_4} \sim 100\text{GPa}$; $\sigma_{\text{Si}_3\text{N}_4} \sim 300\text{MPa}$; $\nu_{\text{Si}_3\text{N}_4} \sim 0,2$; $\Delta\alpha \sim 2,3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [Ver03]) lässt sich eine maximale Temperaturdifferenz von $\Delta T_{\text{max}} = 1000\text{K}$ bis zu der die Schicht auf den Fasern haftet, abschätzen. Bei den Oxidationsversuchen der mit Si_3N_4 beschichteten Fasern verschiebt sich die Starttemperatur der Oxidation T_{00} auf bis zu 1000K bei den F2 Langfasern und 950K für die F1 Kurzfasern, was diesem abgeschätzten Wert von $\Delta T_{\text{max}} = 1000\text{K}$ entspricht.

Bei Überschreiten von T_{00} bilden sich Risse, bzw. öffnen sich Poren in der Beschichtung und die Oxidation beginnt, wobei die C-Faser vollständig ausbrennt. Zurück bleiben Si_3N_4 Hohlröhren ohne deren beschichtete Faserenden, was darauf zurückzuführen ist, dass sich wegen der Oxidation der Kohlenstofffasern innerhalb der Beschichtung ein hoher Gasdruck ausbildet, der zum Abplatzen der beschichteten Faserenden führen kann. In anderen Arbeiten wurden Oxidation- bzw. Reaktionsschutzschichten aus Boriden [Pav08], Nitriden [Pop06][Paj09], Aluminaten [Sab08] oder Carbiden [Pav08][Pop06][Kil77][Hai08] untersucht und ebenfalls Verschiebungen der Starttemperaturen der Oxidation T_{00} beobachtet. Die Starttemperatur der Oxidation T_{00} verschiebt sich für die Beschichtung mit SiC bzw. MgAl_2O_4 um lediglich 50K bis 60K wohingegen AlN - und HfB_2 - Beschichtungen bereits eine Verschiebung zwischen 80K und 100K erreichen. Die Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Si_3N_4 im AP-MW-CVD Prozess verschiebt den Startpunkt der Oxidation zwischen 120K und 150K für die F2-Langfasern bzw. den F1 Kurzfasern, was eine enorme Steigerung des Oxidationswiderstands darstellt.

Gemäß Herstellerangaben wurden beide Fasern, F1 und F2 aus Polyacrylnitril gewonnen und die F2 Fasern zusätzlich graphitisiert. Graphitpeaks können im XRD jedoch weder für F1 noch F2 nachgewiesen werden. Die Graphitisierung der F2 Fasern ist jedoch für den höheren Startpunkt der Oxidation T_{00} im Vergleich zu den F1 Kurzfasern verantwortlich. Umgekehrt sind die Oxidationsgeschwindigkeiten der F1 Kurzfasern langsamer ($k_1 = 0,036\text{K}^{-1}$) als die der F2 Langfasern ($k_1 = 0,057\text{K}^{-1}$), was darauf zurückzuführen ist, dass die F1-Kurzfasern zu Verstärkungszwecken in Polymeren entwickelt wurden, was im Vergleich zu den F2 Langfasern, die lediglich für Isolationszwecke eingesetzt werden, höhere Anforderungen an die Qualität der F1 Fasern stellt.

Wegen der Beschichtungen verläuft die Oxidation der C-Fasern langsamer als bei unbeschichteten Fasern. Die linearen Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 reduzieren sich um den Faktor 4,3 bei Si_3N_4 - und um den Faktor 3,4 bei Yb_2SiO_5 -Beschichtungen. Dieser Faktor deckt sich mit der Vorhersage, die durch das einfache Oxidationsmodell für beschichtete Fasern

hergeleitet wurde. Im Modell wird angenommen, dass bei beschichteten Fasern nur Stirnflächen ($\sim r^2\pi$) abgetragen werden können, im Gegensatz zur Oxidation unbeschichteter Fasern, bei der die Mantelfläche ($\sim 2r\pi l$) abgetragen wird. Die aus den gefitteten Kurven ermittelten Aktivierungsenergien der unbeschichteten Fasern $F1 = 85\text{kJmol}^{-1}$ und $F2 = 108\text{kJmol}^{-1}$ sind dabei etwas geringer, als die in der Literatur angegebenen Werte von $143,3\text{kJmol}^{-1}$ für amorphen Kohlenstoff und $265,6\text{kJmol}^{-1}$ für Graphit [Sim05][Bru07][Guo07]. Laut der EDX sowie XRD Analysen, oxidieren die Beschichtungen kaum und somit kann deren Beitrag zu den kinetischen Parametern vernachlässigt werden. Die gemessenen, scheinbaren Aktivierungsenergien $E_{a,app}$ der beschichteten C-Fasern sollten sich demnach also prinzipiell nicht ändern, da der zu oxidierende Kohlenstoff gleich bleibt. Das ist jedoch bei den hier durchgeführten Messungen nicht der Fall und die Werte von $E_{a,app}$ erreichen zwischen 160 und 200kJmol^{-1} . Berücksichtigt man zusätzlich Gasdiffusionsprozesse durch Poren, Risse oder innerhalb der Si_3N_4 Hohlröhren bzw. Yb_2SiO_5 Skelette, erhöhen sich die Aktivierungsenergien um mehrere 10kJmol^{-1} [Yin94], was jedoch nicht den Anstieg zwischen 60 und 100kJmol^{-1} erklären kann. Eine freie Konvektion von Gasmolekülen unterstützt die Oxidation von unbeschichteten und mit porösen Yb_2SiO_5 beschichteten C-Fasern, was bei der Oxidation von Kohlenstoff innerhalb eines Si_3N_4 Hohlröhren nicht möglich ist, in diesem Modell jedoch ebenfalls nicht berücksichtigt wird. Außerdem wird im Oxidationsmodell ausschließlich die Bildung von CO_2 angenommen, was oberhalb von 1000K nach dem Boudouard Gleichgewicht nicht mehr der Fall ist, da sich hier bevorzugt CO bildet. Eine weitere Fehlerquelle bildet die Berechnung der Beschichtungsanteile aus dem Verhältnis des Massenverlusts zur Einwaage, da sich in den Kontaktpunkten von Fasern im Fasersubstrat größere Si_3N_4 bzw. Yb_2SiO_5 Partikel verfangen bzw. ausbilden können, die nicht direkt zur Beschichtung beitragen.

Dennoch kann festgehalten werden, dass das entwickelte, einfache geometrische Oxidationsmodell für nicht-isotherme Bedingungen das Oxidationsverhalten ausreichend gut beschreibt, obwohl Änderungen des Oxidationsmechanismus aufgrund des Boudouard Gleichgewichts sowie Diffusionsprozesse noch nicht berücksichtigt werden.

Si_3N_4 Beschichtungen scheinen die Fasern in Stickstoffatmosphäre gut zu schützen und bleiben bis zu 1700°C intakt. Die Kohlenstofffasern reagieren mit Si_3N_4 nur geringfügig und bilden SiC im Kontaktbereich sowie SiO_2 an der Oberfläche während der Oxidation. Die Yb_2SiO_5 Beschichtungen zeigen, obwohl sie eigentlich für Hochtemperaturanwendungen als EBC Schichten Verwendung finden [Kle10], keine gute Schutzwirkung. Abgesehen davon, dass die Schichten rissbehaftet sind, reagiert Yb_2SiO_5 in N_2 Atmosphäre mit Kohlenstoff zu $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und ist somit in dieser Form nicht als Oxidations- bzw. Reaktionsschutzschicht für Kohlenstofffasern einsetzbar. Umgekehrt eröffnet die Carbothermische Reduktion und Nitridierung von Yb_2SiO_5 durch die Kohlenstofffasern einen einfachen Zugang zur Herstellung der Carbidonitridosilikate

mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$, deren Synthese, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben ist, hieraus abgeleitet wurde.

5.2. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ CARBIDONITRIDOSILIKATEN

Im Zuge dieser Arbeit konnte die Syntheseroute der Carbidonitridosilikate ausgehend von RE_2O_3 , SiO_2 und Kohlenstoff über die CTRN route so weit angepasst werden, dass es möglich war, relativ große Mengen von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ phasenrein herzustellen.

Ausgehend von der Reaktion von Yb_2SiO_5 bzw. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit Kohlenstoff erweist sich die Stabilität der Silikate als hinderlich und es war auf diesem Wege nicht möglich phasenreines $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ herzustellen.

5.2.1. SYNTHESE AUS SILIKATEN

Man erkennt, dass das Disilikat im Gegensatz zum Monosilikat stabiler ist gegen Reaktionen mit Kohlenstoff, denn bei einer geringen Zugabe von Kohlenstoff kristallisiert lediglich SiO_2 aus, siehe Abbildung 4-11. Da keine weiteren Yb-haltigen Verbindung in den Röntgenspektren gefunden werden, müssen Yb-Verbindungen entweder abgedampft oder als amorphe Phase vorliegen. Im Ofenraum finden sich jedoch keine Yb-haltigen Phasen und auch in der Literatur findet sich kein Hinweis für flüchtige Yb Verbindungen. Es ist daher anzunehmen, dass Yb in einer amorphen Phase im Produkt vorliegt.

Bei Anwesenheit von Kohlenstoff reagiert SiO_2 mit Stickstoff aus der Ofenatmosphäre zu Si_3N_4 nach Gleichung (5-1) und CO kann im Stickstoffgasstrom aus dem Ofen ausgetragen werden. Eine Bildung von SiC kann nicht beobachtet werden.

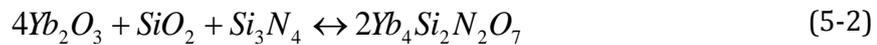


Diese Beobachtung deckt sich mit der von Chen et al [Che13] für die carbothermische Reduktion von SiO_2 bei Temperaturen oberhalb von 1600°C , bei der hauptsächlich die $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Modifikation und nahezu kein SiC entsteht.

Erst ab 30wt% Kohlenstoffzugabe reagiert das Yb-Disilikat zum Carbidonitridosilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und SiO_2 reagiert nach Gleichung (5-1) zu Si_3N_4 siehe Abbildung 4-11.

Schon geringe Mengen an Kohlenstoff von 1wt% reichen aus, das Monosilikat zu destabilisieren, wodurch Yb_2O_3 und geringe Mengen an YbN entstehen. Demnach sollte sich nach Gleichung

(5-1) Si_3N_4 durch eine carbothermische Reaktion aus dem freiwerdenden SiO_2 bilden, was jedoch nicht beobachtet wird. Ein Grund dafür könnte die Bildung einer eutektischen Schmelze aus Yb_2O_3 , SiO_2 und Si_3N_4 nach Gleichung (5-2) oberhalb von 1650°C sein [Tor61]. Aus dieser Schmelze kann Wöhlerit auskristallisieren und nach dem Abkühlen bleibt zusätzlich freies Yb_2O_3 und YbN zurück.



Steigert man den Kohlenstoffanteil weiter auf 5wt% bildet sich zusätzlich die Nitridosilikatphase $\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ und ab einem Kohlenstoffanteil von 10wt% auch das Carbidonitridosilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$.

5.2.1. SYNTHESE AUS OXIDEN

Verwendet man im Gegensatz zu den Yb-Silikaten die reinen Oxide als Edukte, zusammen mit Kohlenstoff, kann phasenreines $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ hergestellt werden, wenn das molare Verhältnis von $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:4$ beträgt. Um Rückstände von Kohlenstoff im Produkt zu minimieren, muss der Kohlenstoffanteil zwischen 20wt% und 25wt% betragen, da ab 30wt% Kohlenstoffreste im Produkt zurückbleiben und sich YbN bildet. Ist der Kohlenstoffgehalt jedoch geringer als 20wt%, findet man Yb-Monosilikat und Yb-Wöhlerit im Produkt. Man erkennt an den REM Aufnahmen, dass sich die Carbidonitridosilikat Kristalle um die Kohlenstoffpartikel herum bilden, siehe Abbildung 4-13, und eine enge Korngrößenverteilung um ca. $5\mu\text{m}$ aufweisen. Die Herstellung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ausgehend von den Oxiden entspricht daher sehr gut der in Gleichung (3-1) aufgestellten Reaktionsgleichung.

Alle Silikate sind wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben aus $[\text{SiX}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, wobei die Anionen ($X = \text{N}, \text{O}, \text{C}$) formal austauschbar sind. Somit lassen sich die Summenformeln von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und $\text{RE}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ allgemein auch als $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{X}_7$ und $\text{RE}_6\text{Si}_{11}\text{X}_{21}$ angeben. Dabei fällt auf, dass die Summenformel des Nitridosilikats $\text{RE}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ in etwa dreimal dem des Carbidonitridosilikats $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ entspricht. Doch trotz dieser Ähnlichkeit der Summenformeln lassen sich die beide Verbindungen röntgenographisch eindeutig voneinander unterscheiden.



Es handelt sich daher bei $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und $\text{RE}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit um die gleiche Verbindung, die sich aber, ähnlich dem SiC oder AlN , wie verschiedene Polytypen bzw. ähnlich dem α - und β - Si_3N_4 wie die Hoch und Tieftemperaturphase der gleichen Verbindung verhält, und sich daher röntgenographisch unterscheiden lassen.

Wird $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ausgehend von Yb_2SiO_5 gebildet, tritt es bei einem Kohlenstoffgehalt größer als 30wt% immer gemeinsam mit Yb_2O_3 und YbN auf. Wird $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ hingegen aus $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ gebildet, tritt es bei einem Kohlenstoffgehalt größer 30wt% gemeinsam mit α - und β - Si_3N_4 auf. Versucht man nun $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ mit diesen Informationen im Phasenraum Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 - YbN einzuordnen, so ergibt sich in etwa die Lage, wie sie in Abbildung 5-1 eingezeichnet ist. Diese Lage entspricht der Lage von $\text{Y}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ im entsprechenden Phasendiagramm von Abbildung 2-2 und ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und $\text{RE}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ um kristallographisch unterschiedliche Typen der gleichen Verbindung handeln könnte. Unklar bleibt, wie der Wechsel zwischen C bzw. N und O konkret erfolgen könnte und ob eine so weitgehende Analogie zwischen Y und Yb angenommen werden kann.

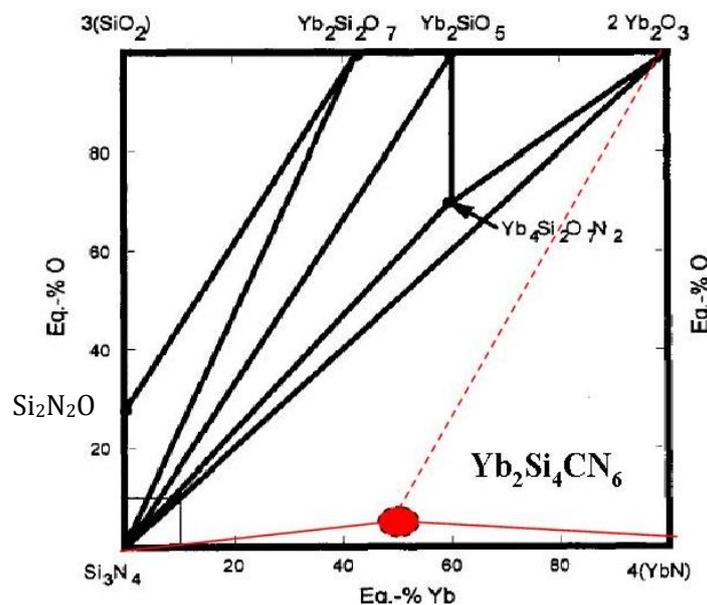


Abbildung 5-1: Vermutliche Lage von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 - YbN Phasendiagramm von [Hof95] bei Vernachlässigung des Kohlenstoffgehalts.

Interessant ist die Tatsache, dass die $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Synthese nach unserer CTRN-Route nicht für die RE-Ionen Sc^{3+} (75pm), Eu^{3+} (95pm), Hf^{4+} (71pm) und Zr^{4+} (72pm) funktioniert. Daraus lässt sich folgern, dass kein $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ für RE-Ionen kleiner als 87pm (Yb^{3+}) mit der CTRN-Route gebildet werden kann. Europium bildet bei den Synthesetemperaturen bis 1700°C flüchtige Verbindungen und wird mit dem N_2 Gasstrom aus dem Ofen ausgetragen. Für andere Synthesewege, wie sie in der Literatur beschrieben sind, ausgehen von den RE-Metallen, -Nitriden oder -Carbiden, in geschlossenen Ampullen gilt dieser Zusammenhang jedoch nicht.

Mit Hilfe der Simulation des Kristallgitters von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$, kann eindeutig gezeigt werden, dass sich eine offene Kanalstruktur im Kristallgitter ausbildet, in der die RE^{3+} Ionen abwechselnd 5- und 6-fach koordiniert vorliegen. Bei der Synthese mit verschiedenen RE^{3+} Ionen zeigt sich, dass die unterschiedlichen Ionenradien dafür verantwortlich sind, dass sich das Kristallgitter proportional zum Ionenradius ausdehnt, was für die Verschiebung der Röntgenpeaks

verantwortlich ist. Außerdem ist vierbindiger Kohlenstoff in den $[\text{SiCN}_3]$ Tetraedern eingebaut, was nach der Netzwerktheorie die mechanischen Eigenschaften erhöhen und ähnlich dem SiC auch für eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit sorgen sollte.

In Festkörpern, die keine Isolatoren sind, findet der Ladungstransport durch elektronische oder ionische Leitfähigkeit statt [Cal03]. Überwiegt eine Leitfähigkeit deutlich gegenüber der anderen, spricht man von einem elektronischen bzw. ionischen Leiter, ansonsten liegt eine gemischte Leitfähigkeit vor.

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sigma_{\text{elektronisch}} + \sigma_{\text{ionisch}} \quad (5-4)$$

Die ionische bzw. elektronische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Teilchendichte N_i der jeweiligen Ladungsträger, deren Ladung Z^*e und Beweglichkeit m_i (e = Elementarladung) [Kit96].

$$\sigma_i = N_i Z_i e m_i \quad (5-5)$$

Die Beweglichkeit der elektronischen Ladungsträger nimmt mit steigender Temperatur ab, da sich die Streuwahrscheinlichkeit der Ladungsträger an Phononen erhöht. Bei Metallen führt daher eine Temperaturerhöhung zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit, da sich die Teilchendichte N_i der Elektronen mit der Temperatur nicht ändert. Bei Halbleitern nimmt die Ladungsträgerdichte mit steigender Temperatur exponentiell zu, wie in Gleichung (5-6) dargestellt ist, weshalb die Leitfähigkeit in Halbleitern mit steigender Temperatur steigt (hier E_a = Bandlücke) [Kit96]. Die Mobilität ionischer Ladungsträger ist direkt proportional zur Sprungrate v der Ionen von einem Gitterplatz zum Nächsten, wozu eine Aktivierungsenergie benötigt wird (E_a = Aktivierungsenergie), und erhöht sich exponentiell mit steigender Temperatur, siehe Gleichung (5-7) [Kit96].

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5-6)$$

$$v_{\text{ion}} = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5-7)$$

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zwischen Raumtemperatur und 300°C im Frequenzbereich von 0,1Hz bis 20MHz kein reines Ohmsches Verhalten aufweist und das in Abbildung 4-18 dargestellte Ersatzschaltbild dem physikalischen Modell von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ entspricht.

Der Gleichstromwiderstand lässt sich aus den Widerstandswerten R_1 und R_2 der elektrischen Bauelemente des Ersatzschaltbildes sowie der Probengeometrie berechnen und beträgt $\rho_{\text{Raumtemperatur}} = 7,7 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$ bzw. $\rho_{300^\circ\text{C}} = 8,3 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$. Diese Werte sind deutlich höher als von

Metallen ($1 \cdot 10^{-7} \Omega \text{m}$) oder typischen Halbleitern ($1 \cdot 10^{-7} \Omega \text{m}$ bis $10^{-2} \Omega \text{m}$) [Kit96][Dec07]. Die Widerstände liegen im Bereich mittlerer Ionenleiter ($1 \cdot 10^8 \Omega \text{m}$ bis $1 \cdot 10^3 \Omega \text{m}$) [Dec07] und von SiC mit $\rho_{30^\circ\text{C}} \approx 1 \cdot 10^3 \Omega \text{m}$ bzw. $\rho_{600^\circ\text{C}} \approx 1 \cdot 10^1 \Omega \text{m}$ [Ver03]. Der spezifische Widerstand von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ist aber deutlich geringer als von Si_3N_4 mit $\rho_{30^\circ\text{C}} \approx 1 \cdot 10^{11} \Omega \text{m}$ bzw. $\rho_{600^\circ\text{C}} \approx 1 \cdot 10^9 \Omega \text{m}$ [Ver03].

Typische Diffusionsvorgänge finden im Millisekundenbereich statt und nur sehr schnelle Diffusionsvorgänge erreichen den Mikrosekunden Bereich [Dec07]. Das bedeutet, dass im Impedanzspektrum die ionischen Diffusionsprozesse bei niedrigen Frequenzen im Hz- bis kHz-Bereich zu sehen sind. Bei $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ kann bei diesen Frequenzen nur ein ohmsches Verhalten beobachtet werden, mit einem Phasenwinkel von $\varphi = 0^\circ$, wohingegen Diffusionsvorgänge durch eine Warburgimpedanz beschrieben werden und einen Phasenwinkel von $\varphi = -45^\circ$ über einen größeren Frequenzbereich aufweisen [Bar05], was bei $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ nicht beobachtet werden kann.

Die Leitfähigkeit in $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ist daher in dem gemessenen Temperatur- und Frequenzbereich bei diesem Messaufbau durch eine elektronische Leitfähigkeit dominiert und das Temperaturverhalten entspricht einem halbleitenden Material mit einer kleinen Bandlücke von $E_a = 0,49 \text{eV}$ (47kJmol^{-1}).

Das bei den durchgeführten Impedanzmessungen keine ionische Leitfähigkeit von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ gemessen werden konnte, wie aus der Kristallstruktur zu erwarten ist, hat mehrere Gründe und bedeutet nicht zwangsläufig, dass keine Diffusion von Yb-Ionen stattfinden kann. Im gewählten Messaufbau kann nur dann eine Diffusion stattfinden, wenn die Elektroden (Pt-Plättchen) mit den Ionen reagieren können, was bei Platin Elektroden unwahrscheinlich ist. Die Elektroden blockieren somit die Diffusion. Außerdem sind laut Kristallstruktur alle Plätze in den Kanälen von Yb-Ionen besetzt, es fehlen also die zur Diffusion notwendigen eindimensionalen Gitterfehler wie z.B. Leerstellen. Eine Erzeugung von Leerstellen kann möglicherweise erst ab höheren Temperaturen als 300°C messbar werden. Außerdem können die Yb-Ionen in den Kanälen stark gebunden vorliegen, was zu sehr geringen Sprungraten der Ionen führen kann. Daher müsste in weiterführenden Untersuchungen der Frequenzbereich der Impedanzmessung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zu kleineren Frequenzen in den sub-mHz-Bereich erweitert werden und die Pt-Elektroden ersetzt werden.

Die unter bestimmten Annahmen vorgeschlagene Lage von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 - YbN Phasenraum würde bedeuten, dass $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Kontakt mit Si_3N_4 eine stabile Phase ist. Die Oxidationsstabilität von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ selbst ist bis ca. 900°C sehr gut, als Oxidationsprodukt bildet sich das oxidationsstabile Yb-Disilikat aus. Diese Kombination von Eigenschaften macht $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zu einem sehr interessanten, potentiellen Sinteradditiv zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik, was deshalb weiter untersucht wird. Wegen der guten elektrischen Eigenschaften und der Kanalstruktur im Kristallgitter wurde $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ auch als Elektrodenwerkstoff in Li-Ionen

Batterien untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind kurz im Ausblick beschrieben.

5.3. HERSTELLUNG DER $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ - Si_3N_4 -KERAMIK

5.3.1. MIKROSTRUKTUR

Wie aus den Dilatometermessungen ersichtlich ist, beginnt sich ab einer Temperatur von ca. 1500°C eine eutektische Schmelze zu bilden und der Verlauf der Sinterung folgt dem im Kapitel 2.3 beschriebenen Flüssigphasensintermechanismus. In den Röntgendiffraktogrammen ist die α - zu β - Si_3N_4 Transformation, die während der Flüssigphasensinterung erfolgt, gut zu erkennen man erreicht bei den GPSN und SPSN Proben eine vollständige Umwandlung in die β - Si_3N_4 Hochtemperaturphase. Nach dem Abkühlen kristallisiert die eutektische Schmelze aus und bildet die Sekundärphase. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Sinterbedingungen. Bei den APSN Proben bilden sich die stickstoffreichen Phasen $\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ bzw. $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und die Proben verdichten kaum, während bei den GPSN und SPSN Proben Yb-Wöhlerit entsteht und die Proben eine höhere Dichte aufweisen. Dichte Proben werden nur bei den Spark Plasma Sinterungen und Pressdrücken von 40MPa erreicht.

Die durchschnittliche Größe der β - Si_3N_4 Stängelkristalle ist in allen Proben ähnlich und liegt zwischen 3 und $5\mu\text{m}$, unabhängig vom Gas- bzw. Pressdruck oder der Haltezeit von 3h oder 15min. Der Sauerstoffgehalt aller gesinterten Proben weist laut EDX Analysen, trotz unterschiedlicher Sekundärphasen, ebenfalls einen ähnlichen Wert auf und liegt ca. zwischen 3 und 6at%. Dieser Zusammenhang deutet auf eine sehr hohe Viskosität der eutektischen Schmelze während der Sinterungen hin, was durch den geringen Sauerstoffgehalt in der Schmelze erklärt werden kann.

Der Massenverlust während der Sinterungen ist, so weit messbar, sehr gering, was darauf hinweist, dass kaum SiO_2 oder CO bzw. CO_2 abdampft, sondern sich nahezu der komplette Sauerstoff, der durch die Pulver eingebracht wird, in der flüssigen Phase löst und später in der Korngrenzphase zu finden ist. Trotzdem bildet sich bei den APSN Proben die stickstoffreiche $\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$ Phase im Gegensatz zu Yb-Wöhlerit ($\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$) bei den unter Druck gesinterten GPSN und SPSN Proben.

Kristalline kohlenstoffhaltige Phasen können in keiner Probe nachgewiesen werden, obwohl laut EDX Analysen zwischen 17 und 30at% Kohlenstoff detektiert werden können. Daher liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in allen Proben zusätzlich eine amorphe Yb-Si-O-N-C-Glasphase vor, die röntgenographisch nicht detektiert werden kann. Diese amorphe Phase kann auch den

Umstand erklären, weshalb der gemessene Yb-Wöhlerit Gehalt der SPSN Proben stets geringer ist als bei den GPSN Proben, da 15 Minuten Haltezeit bei 1700°C nicht ausreichen um mehr amorphe Glasphase zu kristallisieren. Auch kann z.B. bei der 5wt% SPSN Probe nach der Sinterung keine kristalline Sekundärphase detektiert werden, nach den Oxidationsversuchen zeigt sich jedoch deutlich Yb-Silikat auf der Probenoberfläche.

Die vollständige α - zu β - Si_3N_4 Transformation ist bei den SPSN Proben bereits nach 15min Haltezeit vollzogen. Das bedeutet, dass die Phasentransformation schnell stattfindet, das Wachstum der β - Si_3N_4 Stängelkristalle hingegen Zeit benötigt. Daher sind bei den SPSN Proben nach 15min Haltezeit bei 1700°C noch sehr feine β -Kristalle zu finden. In Abbildung 4-27 sieht man auch, dass die β -Kristalle bei der SPS Sinterung bevorzugt in der [001] Richtung wachsen und erst längere Haltezeiten von bis zu 3h das Wachsen der Stängelkristalle in die anderen Raumrichtungen ermöglicht (Reifungsprozess). Das bevorzugte Wachstum der β - Si_3N_4 Stängelkristalle in den SPSN Proben kann auch durch den uniaxial aufgebrachten Pressdruck während der SPS Sinterung herrühren, im Gegensatz zu den isostatischen Bedingungen beim Atmosphärendruck- bzw. Gasdrucksintern welches ein isotropes Kornwachstum ermöglicht.

Die SPSN Proben, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht wurden, weisen insgesamt eine porenfreie Mikrostruktur mit feinen β - Si_3N_4 Stängelkristallen der durchschnittlichen Größe von ca. 5 μm . Die β - Si_3N_4 Stängelkristalle wachsen bevorzugt entlang der [001]-Richtung. Als kristalline Sekundärphase bildet sich Yb-Wöhlerit, wobei zusätzlich noch eine amorphe Yb-Si-O-N-C- Korngrenzphase vorhanden sein muss. Die Orientierung der β - Si_3N_4 Stängelkristalle ist wegen des uniaxialen Pressdrucks während der Spark Plasma Sinterung nicht statistisch verteilt sondern weist eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Krafteinwirkung auf.

5.3.2. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Die mechanische Dämpfung $\tan\delta$, die mittels DMA Messungen bestimmt wurde, liegt für die 10wt% und 15wt% SPSN Probe bei sehr niedrigen Werten von ca. 0,01 und bleibt bis 600°C innerhalb des Fehlerbereichs nahezu konstant. Die 5wt% SPSN Probe weist einen Peak der Dämpfung bei ca. 500°C auf. Das zeigt, dass in den 10wt% und 15wt% SPSN Proben keine Phase vorhanden ist, die in diesem Temperaturbereich erweicht, um mechanische Energie zu dissipieren, im Gegensatz zu der 5wt% SPSN Probe. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung, in der bei den 10wt% und 15wt% SPSN neben β - Si_3N_4 und Wöhlerit kein Hinweis auf eine weitere kristalline oder auch amorphe Phase zu finden ist. Bei der Röntgenuntersuchung der 5wt% SPSN Probe hingegen kann nur β - Si_3N_4 detektiert werden, was darauf hindeutet, dass die Yb-haltige Sekundärphase, höchstwahrscheinlich ebenfalls Wöhlerit, nicht kristallin vorliegt, siehe Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27 und für

das Dämpfungsverhalten der 5wt% SPSN Probe verantwortlich ist. Bei den Dilatometermessungen bis 1000°C findet sich kein Hinweis auf eine Glasphase der Proben in diesem Temperaturbereich, siehe Abbildung 4-35, doch aus der Mikrostrukturbetrachtung muss gefolgert werden, dass neben den kristallinen Phasen (β - Si_3N_4 und Wöhlerit) zusätzlich noch eine Yb-Si-O-N-C-Glasphase in allen Proben vorhanden ist. Die Glasübergangstemperatur dieses Glases liegt jedoch wegen des hohen Kohlenstoffanteils mit hoher Wahrscheinlichkeit oberhalb von 600°C und kann daher keine mechanische Energie bei den DMA Messungen im Temperaturbereich bis 600°C dissipieren.

Der E-Modul ist temperaturabhängig und beträgt bei 0K E_0 . Mit steigender Temperatur bleibt der E-Modul zunächst konstant, bis man die Temperatur $T_0 = \theta_D/2$ (θ_D = Debye Temperatur) erreicht. Ab Temperaturen höher als T_0 nimmt der E-Modul linear ab, bis der erste Zersetzungs- oder Erweichungspunkt einer Phase erreicht wird. Mit einer Debyetemperatur von 1100K für Si_3N_4 [Wat99] sollte daher bis ca. 280°C ein Plateau erkennbar sein, gefolgt von einer linearen Abnahme des E-Moduls, was in den Messungen jedoch nicht eindeutig bestätigt werden kann. Der Speichermodul der 5 und 15wt% SPSN Probe nimmt ab RT bis 600°C stetig ab, der Speichermodul der 10wt% Probe hingegen steigt bis ca. 300°C an und fällt für höhere Temperaturen ab. Die Steigung des Speichermoduls b (Gleichung (4-4)) liegt für alle drei Proben zwischen 30 und 50MPaK⁻¹ und führt somit zur Abnahme des E-Moduls um ca. 1% pro 100°C Temperaturerhöhung. Olsen et al [Ols00] gibt für eine MoSi_2 - Si_3N_4 -Keramik ebenfalls einen Wert von 30MPaK⁻¹ an, was laut Watchman et al einem typischen Wert für Keramiken entspricht. Die von Roebben et al veröffentlichten Werte für Si_3N_4 - und SiC-Keramiken sind etwas geringer bei lediglich 12MPaK⁻¹ angesiedelt [Roe02], was jedoch auf einen niedrigen Anteil der amorphen Korngrenzphase zurückzuführen ist.

Die Werte von E' der SPSN Proben bei Raumtemperatur und die für 0K gefitteten Werte weichen um 1% voneinander ab und sind daher im Bereich des Fehlers identisch. Sie liegen zwischen 365GPa für die 5wt% SPSN und 337GPa für 10wt% SPSN Probe und damit etwas höher als Werte typischer Si_3N_4 -Keramik mit ca. 300GPa [Ver03]. Der größte Fehler bei der DMA Messung liegt in der Probenpräparation, denn eine Abweichung der Probendicke um ca. 3% führt zu einem Fehler von 10% für den Speichermodul [Tai97]. Außerdem wird die thermische Ausdehnung der Proben während der Messung nicht berücksichtigt, deren Einfluss jedoch nur einen Fehler von ca. 1% verursacht.

Eine wesentlich genauere Art zur Bestimmung des E-Moduls und der Poisson Zahl liefert die Puls-Echo Methode. Der größte Fehler bei dieser Messmethode resultiert aus der ungenauen Dichtebestimmung der Proben und liegt im Bereich von 1% [Men00]. Die Werte des E-Moduls der SPSN Proben liegen bei dieser Methode zwischen 320 und 312GPa und somit bei rund 10%

niedrigeren Werten als die Speichermodule E' aus den DMA Messungen. Die Abweichung zwischen den beiden Messmethoden entspricht in etwa dem Fehler, der bei der Herstellung der DMA Proben durch ungenaues polieren der Probenoberflächen entstehen kann. Beide Messmethoden liefern daher innerhalb ihres Fehlerbereichs typische Werte für Si_3N_4 -Keramiken zwischen 290 und 330GPa [Ver03]. Der Einfluss des E-Moduls der Sekundärphase auf den Gesamt-E-Modul nach der Mischungsregel kann ohne großen Fehler vernachlässigt werden, da der Sekundärphasenanteil lediglich ca. 10wt% beträgt.

Die Risszähigkeit K_{c} ist nach Griffith zusammen mit dem kleinsten vorhandenen Defekt im belasteten Volumen entscheidend für die Festigkeit der Probe. Doch die exakte Bestimmung der Risszähigkeit K_{c} stellt, im Gegensatz zur Bruchfestigkeit, ein großes Problem dar. Relativ genaue Werte von K_{c} können bestimmt werden, indem bereits angeritzte oder angebrochene Proben mit bekannten Rissabmessungen a bis zum Bruch belastet werden, z.B. die Single-Edge-V-Notch-Beam-Methode (SEVNB). Eine Auswertung erfolgt dabei jedoch statistisch und erfordert große Probenmengen. Die Bestimmung der so genannten „indentation toughness“ aus den Risslängen ausgehend von Härteeindrücken ist demgegenüber wesentlich einfacher und schneller durchzuführen und benötigen keine großen Probenmengen. Daher findet sie in dieser Arbeit Anwendung. Die so ermittelten Werte schwanken jedoch abhängig von der Auswertemethode nach Sherman et al um bis zu 25% [She99]. Daher ist die Risszähigkeit K_{c} in dieser Arbeit nach der Methode von Anstis und Niihara ausgewertet worden, die den am häufigsten verwendeten Formeln zur Berechnung der indentation toughness entsprechen. Außerdem bilden diese beiden Auswertemethoden in etwa die maximale und minimale Risszähigkeit ab. Ein realistischerer Wert für K_{c} , gemessen mit der SEVNB Methode, liegt daher wahrscheinlich zwischen den von uns ermittelten Werten [She99]. Die Werte liegen nach Anstis bei ca. $5\text{MPam}^{0,5}$ und nach Niihara bei rund $7\text{MPam}^{0,5}$ und damit beide im Bereich typischer Werte für Si_3N_4 -Keramiken zwischen 5 und $8,5\text{MPam}^{0,5}$ [Ver03]. Der größte Fehler bei der Bestimmung der Risszähigkeit aus Härteeindrücken besteht in der schwierigen Messung der Risslängen. Im Lichtmikroskop können feine Risse nicht mehr erkannt und die scheinbaren Risslängen daher zu kurz angenommen werden, was zu hohe Risszähigkeiten liefert. In der REM Aufnahme in Abbildung 5-2 ist die Risspitze markiert, die mit dem Lichtmikroskop noch aufzulösen ist, der tatsächliche Riss ist, wie in der REM Aufnahmen zu sehen ist, jedoch deutlich länger.

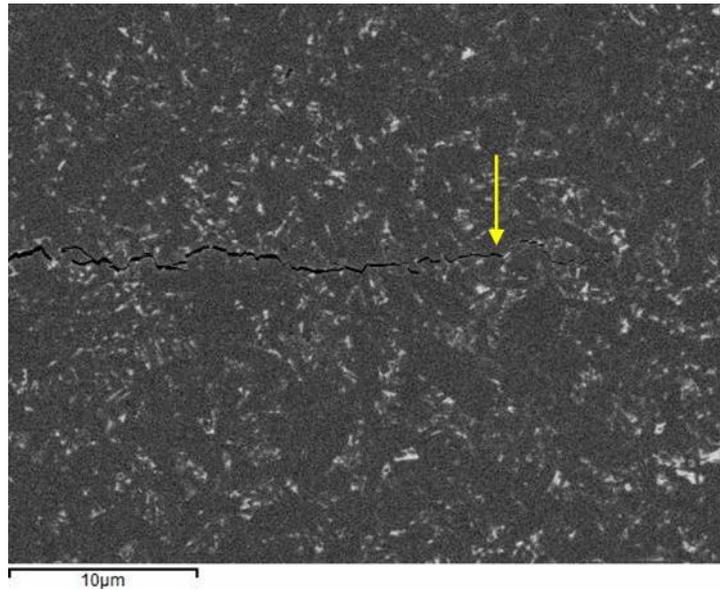


Abbildung 5-2: REM Aufnahme einer Rissspitze in der 10wt% SPSN Probe.

Geht man nun von einer typischen Festigkeit der SPSN Proben von ca. 700MPa und dem minimalen K_c Wert von $4,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ für die 5wt%SPSN Probe aus, so ergibt sich nach Griffith (Gleichung (2-5)) für die Proben eine kritische Defektgröße a_{krit} von rund $17\mu\text{m}$. D.h. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristallite, die größer als $17\mu\text{m}$ sind, verhalten sich als festigkeitslimitierende Defekte. In den Mikrostrukturuntersuchungen der SPSN Proben in Kapitel 4.1.2 finden sich größere Körner mit ca. $17\mu\text{m}$, doch die mittlere Partikelgröße liegt unter $17\mu\text{m}$ und damit unter der kritischen Defektgröße a_{krit} .

Aus den Betrachtungen der Bruchflächen erkennt man, dass grundsätzlich ein intergranularer Rissverlauf bei den SPSN Proben vorliegt. Die einzelnen Verstärkungsmechanismen sind in Abbildung 4-33 zu sehen. In der linken Abbildung sieht man deutlich hexagonale $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristallite aus der Oberfläche ragen sowie hexagonale Ausbrüche in der Oberfläche als Belege für einen pull-out dieser Kristallite aus der Keramik Matrix. Diese Beobachtung lässt auch den Schluss zu, dass Risse durch die langen β -Stängelkristalle überbrückt werden können. Für einen dominierenden Verstärkungseffekt durch den pull-out Effekt sind überwiegend dünne ($<1\mu\text{m}$) Whisker mit hohem aspect-ratio nötig, was bei den SPSN Proben nicht der Fall ist, obwohl die $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Stängelkristalle bevorzugt in [001] Richtung wachsen. Wegen der kurzen Sinterzeiten von 15min sind diese Kristallite jedoch sehr kurz. In der rechten Abbildung 4-33 sieht man deutlich eine Rissverzweigung sowie Rissablenkungen an $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Kristalliten, aber auch transkristallinen Bruch von großen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Körnern.

Aus den EDX Ergebnissen der Mikrostrukturbeobachtung wird das Vorhandensein einer Yb-Si-O-N-C Glasphase abgeleitet. Doch laut DMA Analyse weist diese Glasphase einen hohen Schmelzpunkt auf, weshalb keine Glasübergangstemperatur T_g bis 600°C gemessen werden

konnte. Die Verstärkung der SPSN Proben durch die β - Si_3N_4 Stängelkristalle ist an den Rissverläufen um β - Si_3N_4 Körner herum deutlich zu erkennen und die dominierenden Verstärkungseffekte sind die Rissverzweigung und Rissumlenkung, was typisch für kleinere Kristallite ist, wie sie in den SPSN Proben vorliegen.

5.3.3. THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Wärmeausdehnung typischer Si_3N_4 -Keramiken liegt im Bereich zwischen $3,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und $3,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [Ver03] und ist nur wenig von der Art und Menge an Sekundärphase abhängig [Pet02]. Bei den SPSN Proben erhöht sich die Wärmeausdehnung mit steigendem Anteil der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Additivmenge von 5 auf 15wt% um ca. 13% von $3,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf $3,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und liegt damit im Bereich typischer Si_3N_4 -Keramiken.

In Festkörpern kann die Wärmeleitung durch Konvektion (Teilchentransport), Strahlung (Photonen) oder Wärmeleitung (Phononen, Elektronen) stattfinden, wobei Konvektion in dichten Materialien und Wärmestrahlung bei Temperaturen unterhalb von 1000°C vernachlässigt werden kann. Wegen der stark kovalenten Bindung im Si_3N_4 findet die Wärmeleitung in Si_3N_4 hauptsächlich durch Phononen statt. Die theoretische Wärmeleitfähigkeit von β - Si_3N_4 ist stark anisotrop und liegt bei $320 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ entlang der [001] und bei $200 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ entlang der [100] Richtung [Hag95]. Für isotrope Si_3N_4 -Keramiken mit optimierter Korngrenzphase werden somit Wärmeleitfähigkeiten von bis zu $177 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erreicht [Zho11].

Bei mehrphasigen Materialien, wie den SPSN Proben in dieser Arbeit, kann die Gesamtwärmeleitfähigkeit in erster Näherung als Reihenschaltung und Parallelschaltung der Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Phasen, Si_3N_4 und Yb-Wöhlerit, und der Summe aller Wärmeübergänge (h_t = Wärmeübergangskoeffizient) zwischen den jeweiligen Phasen nach Gleichung (5-8) und (5-9) angegeben werden. Der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten h_t zwischen Si_3N_4 und Yb-Wöhlerit ist nicht bekannt liegt aber im Bereich von Al_2O_3 mit amorpher Korngrenzphase bei sehr hohen Werten von ca. $1 \cdot 10^8 \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ [Smi03][Cin93] und kann daher für die Betrachtung der Gesamtwärmeleitung vernachlässigt werden.

$$\text{Seriell:} \quad \frac{1}{\lambda_{ges}} = \frac{vol\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4}} + \frac{vol\%_{\text{Sekundärphase}}}{\lambda_{\text{Sekundärphase}}} + nh_t \quad (5-8)$$

$$\text{Parallel:} \quad \lambda_{ges} = vol\%_{\text{Si}_3\text{N}_4} \lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} + vol\%_{\text{Sekundärphase}} \lambda_{\text{Sekundärphase}} \quad (5-9)$$

Da die Wärmeleitfähigkeit von (Yb-)Wöhlerit mit ca. $1 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Kit99] äußerst gering ist, kommt im Vergleich zu Si_3N_4 der Sekundärphase eine wichtige Rolle hinsichtlich der Gesamtwärmeleitfähigkeit zu, wenn die Si_3N_4 Körner vollständig von Wöhlerit umgeben sind.

Mit steigender Korngrenzphasendicke sinkt die Gesamtwärmeleitfähigkeit. Reichert sich die Korngrenzphase jedoch bevorzugt in den Tripelpunkten der β -Stängelkristalle an, so ist der Einfluss auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit geringer. Daher muss zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit die Menge der Sekundärphase minimiert werden. Große β - Si_3N_4 Kristalle erhöhen nicht nur wegen der höheren intrinsischen Wärmeleitfähigkeit, sondern auch wegen der sinkenden Anzahl an Wärmeübergängen die gesamte Wärmeleitfähigkeit [Zhu10][Kit99]. Nach Kitayama et al [Kit99] gilt dieser Zusammenhang jedoch nur bis zu einer bestimmten kritischen Kristallgröße, da sich die Kristalle mit zunehmender Größe schlechter ausrichten lassen und es dadurch zu einer so genannten „Facettierung“ der Kristalle kommt, durch die die durchschnittliche Korngrenzphasendicke zunimmt.

Die Messrichtung der Temperaturleitfähigkeit bei den SPSN Proben ist parallel zur Pressrichtung der Sinterung und damit senkrecht zur bevorzugten Ausrichtung der β - Si_3N_4 Stängelkristalle in den SPSN Proben. Die berechnete Wärmeleitfähigkeit aus diesen Messungen ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit geringer als die Wärmeleitfähigkeit der Proben senkrecht zur Pressrichtung. Dieses anisotrope Verhalten der Wärmeleitfähigkeit wird auch von Kitayama et al beobachtet [Kit00][Kit99].

Wie bereits erwähnt, findet die Wärmeübertragung im Si_3N_4 hauptsächlich durch Phononen statt [Hir12][Zho11], weshalb Kristalldefekte wie Fremdatome, Leerstellen, Versetzungen etc. einen großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ausüben, da sie zur Streuung von Phononen führen. Durch die extrem kurzen Sinterzeiten von 15min können vorhandene Kristallbaufehler bei den SPSN Proben nicht ausheilen und reduzieren damit die Wärmeleitfähigkeit. Von Kitayama et al [Kit00] wird insbesondere auf den negativen Einfluss von Sauerstoff im Si_3N_4 Kristallgitter hingewiesen, der zu starker Phononenstreuung führt. Der geringe Ionenradius von Yb im Vergleich zu La, Nd und Gd im RE-Wöhlerit wirkt sich laut Kitayama et al [Kit01] positiv auf die Wärmeleitfähigkeit der Sekundärphase aus.

Aus diesen Gründen sollten die SPSN Proben hohe Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, da der Sauerstoffgehalt sehr gering und die Yb-haltige Sekundärphase eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen sollte. Andererseits sind die β - Si_3N_4 Stängelkristalle wegen der kurzen Sinterzeiten klein und defektbehaftet und außerdem senkrecht zur Messrichtung orientiert. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit der SPSN Proben liegt zwischen $38,1$ bis $65,9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ abhängig vom Additivgehalt und ist niedriger als $94\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, das für Gasdruckgesintertes Si_3N_4 mit Yb-Wöhlerit Korngrenzphase gemessen wurde [Zhu10].

Die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit, der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient sowie die geringe Dichte und der moderate E-Modul führen zu einer außerordentlich hohen Temperaturwechselbeständigkeit der SPSN Proben. Dabei sind sowohl der zweite

Wärmespannungsparameter R' , der die Abschreckfestigkeit beschreibt, als auch der dritte Wärmespannungsparameter R'' , der die maximale Abschreckgeschwindigkeit beschreibt höher als bei anderen Hochleistungskeramiken wie Si_3N_4 und SiC , siehe Abbildung 4-36.

5.3.4. OXIDATIONSVERHALTEN

Bei Betrachtung des binären Yb_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramms in Abbildung 5-3 und der ternären Si_3N_4 - Yb_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramme bei 1650°C und 1750°C in Abbildung 2-3 zeigt sich, dass $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 und Yb_2SiO_5 die einzigen stabilen Oxidationsprodukte sind, die bei den SPSN Proben auftreten können. Das Oxidationsprodukt von Si_3N_4 ist SiO_2 , das zusammen mit Si_3N_4 zu Sinoit reagieren kann, wie in Gleichung (5-10) und (5-11) gezeigt ist und Yb-Wöhlerit reagiert mit Sauerstoff zu Yb_2SiO_5 , das wiederum mit SiO_2 zu $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reagieren kann, siehe Gleichung (5-12) und (5-13).

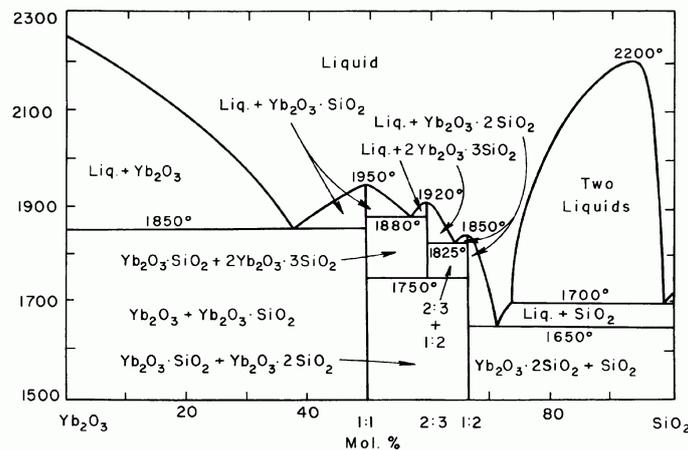
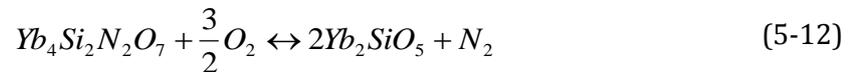


Abbildung 5-3: Binäres Yb_2O_3 - SiO_2 Phasendiagramm aus [Tor61].

Die Oxidationsprodukte der SPSN Proben bilden sich an der Oberfläche und liegen zunächst amorph vor, kristallisieren aber mit fortschreitender Oxidation aus. Yb-Monosilikat kann nur an der Oberfläche der 10wt% SPSN Probe, die bei 1200°C oxidiert wurde, nachgewiesen werden, da Yb_2SiO_5 mit SiO_2 zu $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reagiert.

Eine schützende Wirkung gegen weitere Oxidation der SPSN Proben kann von den Yb-Silikaten und SiO₂ nur ausgehen, wenn sich eine geschlossene Schicht ausbildet. In Abbildung 4-39 erkennt man aber, dass sich Yb zwar an der Oberfläche in kleinen Bereichen anreichert, jedoch keine ausgeprägte, geschlossene Schutzschicht ausbildet. Alle Oberflächen weisen Risse auf, die teilweise bereits so weit gewachsen sind, dass sich eine Schicht von der Oberfläche zu lösen beginnt. Außerdem weisen die oberflächennahen Bereiche eine deutliche Porosität und eine Kornvergrößerung der Si₃N₄ Kristalle auf. Eine Bestimmung der Oxid-Schichtdicke in den REM Aufnahmen ist daher nicht möglich. Laut EDX Analyse fällt der Sauerstoffanteil jedoch innerhalb der ersten 5µm auf einen konstanten Wert ab, was auf eine sehr dünne Oxidschicht in dieser Größenordnung hindeutet.

Aus der Massenänderungen Δm aus den thermogravimetrischen Analysen und Gleichung (5-14) lässt sich bei 1000°C eine Oxidschichtdicke ξ von ca. 2µm berechnen, was sich mit den EDX Analysen deckt (A = Oberfläche, M = molare Masse, ρ = Dichte).

$$\xi = \frac{\Delta m M_{Si_3N_4}}{A \rho_{Si_3N_4} (3M_{SiO_2} - M_{Si_3N_4})} \quad (5-14)$$

Bei der Auftragung des Massenverlustes gegen $t^{0.5}$ lässt sich bei 1000°C ein parabolisches Oxidationsverhalten der SPSN Proben erkennen, was sich mit Angaben in der Literatur für Si₃N₄ mit RE-Wöhlerit Korngrenzphase deckt [Cho99].

Erhöht man die Oxidationstemperatur der SPSN Proben weiter auf 1200°C, stellt man kein parabolisches Oxidationsverhalten, sondern eine Massenabnahme fest, obwohl sich Yb-Silikat und SiO₂ in den Röntgendiffraktogrammen auf den Probenoberflächen nachweisen lässt. Der Oxidationsmechanismus ändert sich zwischen 1000°C bei 1200°C von passiver zu aktiver Oxidation. Das Zeitintervall bis die Massenabnahme beginnt, verkürzt sich mit zunehmendem Additivgehalt der SPSN Proben.

Während bei 1000°C Oxidationstemperatur die Diffusion von Ionen durch die Oxidationsschicht die Oxidationsgeschwindigkeit limitiert, dampfen bei 1200°C überwiegend gasförmige Produkte ab, was neben der Massenabnahme auch die Erhöhung Porosität in diesen Proben erklärt. Eine Rolle im Wechsel des Oxidationsmechanismus könnte der in der Glasphase gelöste Kohlenstoff spielen, der mit einer Konzentration von bis zu 20at% in den SPSN Proben vorliegt. Dieser bildet bei Temperaturen oberhalb von 800°C nach dem Boudouard Gleichgewicht überwiegend CO, das eine stark reduzierender Wirkung hat. Dadurch könnte es zu einer verstärkten Reduktion von SiO₂ zu gasförmigen SiO kommen. In der Arbeit von Houjou et al [Hou05] wird jedoch gezeigt, dass in Si₃N₄-Keramik gelöster Kohlenstoff in Form von SiC keinen starken Einfluss auf das Oxidationsverhalten hat. Allerdings wird auch hier von einem Wechsel des

Oxidationsmechanismus zwischen 1000°C und 1200°C berichtet. Luthra [Lut91] zeigt, dass die Oxidation von Si_3N_4 nicht, wie häufig angenommen, rein diffusionslimitiert ist, sondern dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Si_3N_4 mit Sauerstoff im Grenzbereich Si_3N_4 -Oxidschicht in der gleichen Größenordnung wie die Diffusionsgeschwindigkeit liegt und daher immer von einem gemischten Oxidationsmechanismus ausgegangen werden muss.

Die SPSN Proben mit Yb-Wöhlerit als Korngrenzphase, in denen bis zu 20at% Kohlenstoff gelöst ist, bieten keinen guten Schutz gegen Oxidation bei Temperaturen von 1200°C. Im Gegensatz dazu steht Si_3N_4 mit einer Yb-Disilikat Korngrenzphase, das selbst bei 1400°C noch eine passive Oxidation aufweist [Cin92].

Kapitel 6 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde ein neues Materialkonzept zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik untersucht. Der ursprüngliche Ansatz, die Risszähigkeit einer Si_3N_4 -Keramik mit Yb_2SiO_5 Sinteradditiv durch Zugabe von beschichteten Kohlenstofffasern zu erhöhen, konnte jedoch nicht weiter verfolgt werden, da die Kohlenstofffasern mit Yb_2SiO_5 zu einer neuen Materialklasse, der so genannten Carbidonitridosilikate mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (RE= Seltene Erden), reagieren.

Eingehende Untersuchungen dieser neuen Materialklasse zeigen, dass $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ erst ab einer Temperatur von 900°C unter Bildung von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und SiO_2 zu oxidieren beginnt und damit sehr oxidationsresistent ist. Außerdem weist $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ im Gegensatz zu den Nitridosilikaten wie z.B. Si_3N_4 eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung der Leitfähigkeit von Carbidosilikaten wie SiC auf. Zusätzlich bildet sich eine offene Kanalstruktur in der Kristallstruktur von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$, in der die RE-Ionen abwechselnd 5- und 6-fach koordiniert vorliegen. Daher wurde $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als möglicher Elektrodenwerkstoff in Li-Ionen Batterien eingesetzt und untersucht, da ein Austausch der großen RE-Ionen gegen das kleinere Li-Ion denkbar ist. Diese Untersuchungen stellen jedoch nicht den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar und sind nur kurz im Ausblick zusammengefasst.

Die Kristallstruktur von $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ lässt darauf schließen, dass Carbidonitridosilikate wegen des hohen Kondensationsgrades der $[\text{SiCN}_3]$ -Tetraeder neben der guten elektrischen Leitfähigkeit auch gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen. Daher wurde in dieser Arbeit $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Sinteradditiv zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik eingesetzt und die mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie das Oxidationsverhalten dieser neuen Keramik untersucht.

Es zeigt sich, dass eine vollständige Verdichtung der Si_3N_4 - $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Grünkörper nur durch Druckunterstützung beim Spark Plasma Sintering erreicht wird, da die Viskosität der eutektischen Schmelze während der Wärmebehandlung zu hoch ist. Man erreicht eine vollständige α - zu β - Si_3N_4 Transformation und, wegen der kurzen Sinterzeiten beim SPS, eine Mikrostruktur mit feinen β - Si_3N_4 Stängelkristallen. Als Korngrenzphase bildet sich Yb-Wöhlerit aus, was auf einen hohen Sauerstoffgehalt der Grünkörper zurückzuführen ist. Das Carbidonitridosilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ kann sich als Korngrenzphase ausbilden, wenn zusätzlich 20vol% Kohlenstofffasern im Si_3N_4 - $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Grünkörper eingebracht werden.

Die gemessenen mechanischen Eigenschaften der mittels Spark Plasma Sintering hergestellten Si_3N_4 -Keramik mit 5wt%, 10wt% und 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Sinteradditivgehalt sind gut und liegen

alle im Bereich typischer Si_3N_4 -Keramiken mit seltenerdhaltiger Korngrenzphase. Die Wärmeleitfähigkeit der SPSN-Proben ist mit ca. $65 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ jedoch höher als von typischen Si_3N_4 -Keramiken, weshalb die SPSN-Proben im Vergleich zu anderen Hochleistungskeramiken wie SiC , Al_2O_3 und ZrO_2 die höchsten Temperaturwechselbeständigkeiten aufweisen.

Bis zu Temperaturen von 1000°C zeigen die SPSN Proben ein parabolisches Oxidationsverhalten, das im Vergleich zu Si_3N_4 -Keramiken mit seltenerdhaltiger Korngrenzphase jedoch höhere Oxidationsraten aufweist. Bei Temperaturen von 1200°C oxidieren die SPSN Proben aktiv und zeigen keinen Schutz gegen Oxidation.

Bisher werden die Carbidenitridosilikate nahezu ausschließlich für optische Anwendungen verwendet, wie von Zeuner et al beschrieben wird [Zeu11], obwohl die Carbidenitridosilikate auch einen einfachen Zugang zu den stickstoffreichen Phasen im Si_3N_4 - SiO_2 - RE_2O_3 -REN Phasenraum ermöglichen. Die Kristallstruktur der Carbidenitridosilikate prädestiniert diese Materialklasse jedoch auch für weitere Anwendungen. Diese Arbeit gibt damit einen ersten Hinweis wie neben den optischen Eigenschaften auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik genutzt werden können. Die elektrischen Eigenschaften und die hohe Oxidationsstabilität der Carbidenitridosilikate kann zur Verwendung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ in Batteriesystemen und Brennstoffzellen dienen.

Die neue Materialklasse der Carbidenitridosilikate ist damit sehr interessant für eine Vielzahl zukünftiger Anwendungen und wird daher vom Autor am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung weiter untersucht.

Kapitel 7 AUSBLICK

Verwendet man $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Sinteradditiv zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramik, so entstehen, abhängig von den Sinterbedingungen, unterschiedliche Sekundärphasen, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde. Bei den SPSN und GPSN Proben kristallisiert, unter anderem wegen des Sauerstoffgehalt des Si_3N_4 Pulvers, Yb-Wöhlerit und nicht wie zunächst erhofft die $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Phase.

Eine Möglichkeit die Caridonitridosilikatphase $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ in der Si_3N_4 -Keramik bei Gasdrucksinterungen zu stabilisieren, ist die zusätzliche Zugabe von Kohlenstofffasern in der Keramik. Wie in Abbildung 7-1 für eine Si_3N_4 Probe mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und 20vol% Kohlenstofffasern, die bei 30bar N_2 Gasdruck gesintert wurde, zu sehen ist, bleibt in diesem Fall $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ stabil und es findet zusätzlich eine vollständige α - zu β - Si_3N_4 Umwandlung statt. Allerdings weist diese Probe nach dem Sintern eine Porosität von 56% auf. Diese Probe zeigt, jedoch, dass die Verwendung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Sinteradditiv eine vielversprechende Möglichkeit darstellt, C-Faser verstärktes Si_3N_4 herzustellen, da in diesem Fall die Kohlenstofffasern nicht von den sonst gebräuchlichen, sauerstoffhaltigen Sinteradditiven oxidiert wird.

Dieser Ansatz zur Herstellung von C-Faser verstärktem Si_3N_4 wird daher am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung weiter verfolgt.

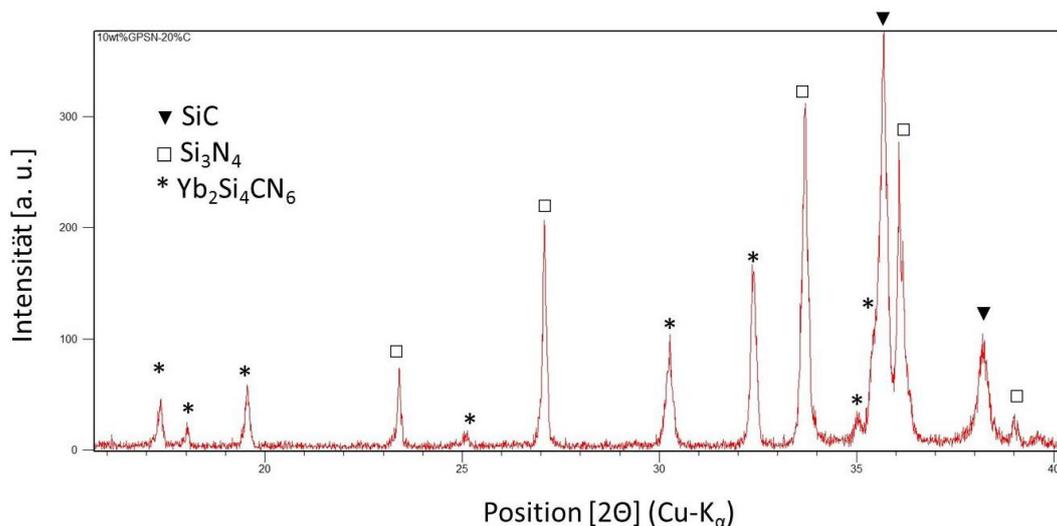


Abbildung 7-1: XRD Diffraktogramm einer unter Gasdruck gesinterten Probe aus Si_3N_4 mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ und zusätzlich 20vol% Kohlenstofffasern.

Wie bereits erwähnt, weist die Kristallstruktur von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ eine offene Kanalstruktur auf, in der sich die Yb-Ionen befinden. Es konnte gezeigt werden, dass Yb durch andere Seltene Erden wie Y, Sm, Er, Gd, La, Ce und Nd ausgetauscht werden kann. Daher kann angenommen werden,

dass die Seltenen Erd-Ionen in den Kanälen auch durch kleinere Li^+ -Ionen mit 74pm Ionenradius ersetzt werden können, was eine Verwendung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ als Elektrodenwerkstoff in Li-Ionen Batterien ermöglicht.

Dazu wurde $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Pulver mit einem Leitzusatz, Leitruß bzw. Cu-Flakes, vermischt und in einer so genannten Halbzelle zu einer Li-Ionen Batterie verbaut. Als Gegenelektrode wurde metallisches Lithium verwendet, das von der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -haltigen Elektrode durch einen Glasfaserseparator getrennt wurde. Als Elektrolyt wird in Ethylcarbonat:Dimethylcarbonat= 1:1 gelöstes 1M LiPF_6 verwendet. An diesen Halbzellen wurden Lade- und Entlade- Versuche sowie Impedanzmessungen und Cyclovoltametrie Untersuchungen durchgeführt. Anschließend wurden die Zellen Post-Mortem untersucht. Der Aufbau der Zellen und die genaue Zusammensetzungen der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ haltigen Elektroden sowie die genauen Messbedingungen sind in [Hac13] nachzulesen. Hier werden nur die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst.

In Abbildung 7-2 sind die ersten Entladekurven zweier Halbzellen mit einer $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Elektrode und Cu-Flakes als Leitzusatz dargestellt (aus [Hac13] S. 45). Die beiden $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektroden unterscheiden sich nur in ihrer Herstellungsprozedur bei der die $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektrode der roten Kurve zusätzlich bei 800°C in Ar Atmosphäre wärmebehandelt wurde. Durch diese Wärmebehandlung sinkt der spezifische Widerstand der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu-Elektrode von $\rho_{\text{unbehandelt}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ auf $\rho_{\text{behandelt}} = 9,1 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ für die wärmebehandelte Elektrode.

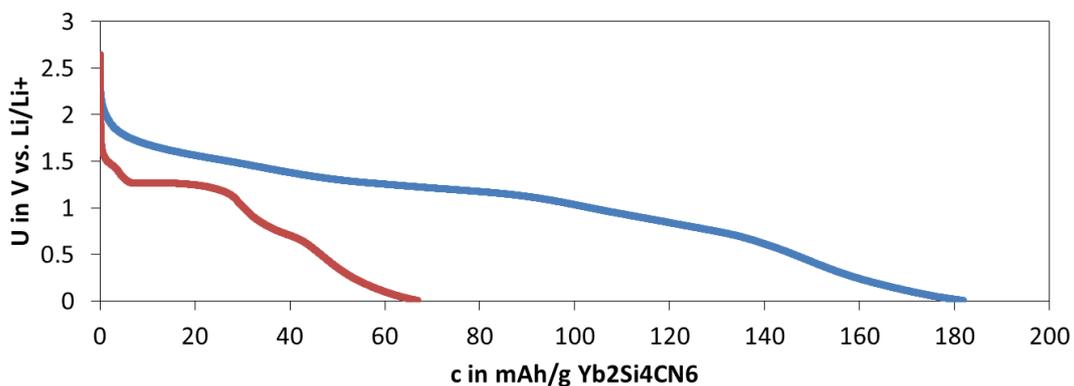


Abbildung 7-2: Erste Entladung von Li- Ionen Batterie Halbzellen mit einer gepressten (obere Kurve) und zusätzlich bei 800°C in Ar wärmebehandelten (untere Kurve) $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektrode und Lithium Gegenelektrode.

Die Entladekurve der Wärmebehandelten $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektrode weist zwei kurze Spannungsplateaus bei einer Spannung von 1,5V und 0,7V und ein längeres Plateau bei 1,3V gegen Li/Li^+ auf und erreicht insgesamt eine spezifische Kapazität von 63mAhg^{-1} bezogen auf das $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Gewicht in der Elektrode. Diese Li Einlagerung in die $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ -Cu Elektrode, die während der Entladung der Halbzelle stattfindet, erfolgt im $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Kristallgitter, da bei

Referenzmessungen an reinen Kupfer-Elektroden nur eine Kapazität von ca. 1mAhg^{-1} bezogen auf die Masse an Cu gemessen wird und sich keine Plateaus ausbilden.

Bei den Post-Mortem Untersuchungen, lässt sich in der gesamten Halbzelle Yb nachweisen, was einen Hinweis darauf gibt, dass sich Yb-Ionen gegen Li-Ionen im $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Kristallgitter ausgetauscht haben. Eine Verschiebung der Röntgenpeaks konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, was auf eine Veränderung des Kristallgitters wegen des kleineren Ionenradius von Li-Ionen deuten würde. Die relativen Peakhöhen der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Röntgenspektren unterscheiden sich jedoch vor und nach der Entladung deutlich voneinander, was mit Hilfe von Simulationen der Röntgenspektren auf den Austausch von Yb gegen Li in den Ionen-Kanälen der $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Kristallstruktur zurückgeführt werden kann.

Das Carbidonitridosilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ besitzt daher Potential, als möglicher Elektrodenwerkstoff in Batterien z.B. der Li-Ionen Batterien eingesetzt zu werden. Wegen der hohen Oxidationsstabilität und der Ionenleitfähigkeit ist jedoch auch ein Einsatz von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ in Brennstoffzellen z.B. in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) möglich, was am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung weiter untersucht wird.

Kapitel 8 SUMMARY

A new material concept for the production of Si_3N_4 ceramics was investigated within this work. The first approach, to increase the fracture toughness of a Si_3N_4 ceramic with Yb_2SiO_5 as sintering additive, by using coated carbon fibers to reinforce the ceramic was not successful, because of strong reactions between the C-fibers and the oxygen containing additive phase. A new class of material, the so called carbidonitridosilicates form as reaction product between the carbon fibers and Yb_2SiO_5 with the general formula $\text{RE}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (RE= rare earth elements).

Intensive investigations of this new class of material revealed a high thermal stability against oxidation of the carbidonitridosilicate $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ up to temperatures of 900°C . The oxidation products are $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and SiO_2 only. The electrical conductivity of $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ is relatively high in contrast to the nitridosilicates like Si_3N_4 but is in the range of the carbidosilicate SiC for instance. Further investigation on the crystal structure of $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ showed that the RE-ions are sitting in an open channel system and are 5- and 6-fold coordinated. This channel system in addition to the good electrical conductivity makes $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ an interesting material to be used as electrode material in Li-ion batteries for example, because the exchange of the huge RE-ions against the much smaller Li-ion should be possible. These investigations are shortly summarized in the outlook.

The high degree of condensation of the $[\text{SiCN}_3]$ tetrahedrons in the $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ crystal structure might be the reason for the good electrical conductivity but it should lead to good mechanical and thermal properties, too. This is the reason why the carbidonitridosilicate $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ is used as sintering additive to produce a new Si_3N_4 ceramic. The investigation of this new Si_3N_4 ceramic by means of mechanical and thermal properties as well as the oxidation behaviour was the main goal of the work presented here.

A total densification of the Si_3N_4 with 5wt%, 10wt% and 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ sintering additive is only possible when a high pressure is applied like in the Spark Plasma Sintering, because the viscosity of the eutectic melt, which forms during the heat treatment, is too high. A total α - to β - Si_3N_4 transformation can be obtained by SPS sintering and because of the short sintering time only small and fine β - Si_3N_4 crystals can be found in the microstructure. The grain boundary phase that forms during SPS sintering is Yb-Wöhlerit because of the high oxygen content in the green bodies. The formation of the carbidonitridosilicate $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ as grain boundary phase can be obtained by adding 20vol% of carbon fibers into the Si_3N_4 - $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ green bodies.

The measured mechanical properties of the SPS samples with 5 to 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ additive content are good and in the typical range of Si_3N_4 ceramics with RE-containing secondary phase.

The thermal conductivity of the SPSN samples is around $65\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ and is higher than those from typical Si_3N_4 ceramics, which makes the SPSN samples very thermal shock resistant in contrast to other high performance ceramics like ZrO_2 , Al_2O_3 or SiC .

The oxidation behaviour of the SPSN samples at 1000°C follows the parabolic law but the oxidation rates are higher than those for commercially available Si_3N_4 ceramics with RE-containing secondary phase. At higher temperatures of 1200°C the SPSN sample show active oxidation behaviour and are no longer stable against oxidation at this temperature.

Up to now the main research on carbidonitridosilicates is for optical applications as shown by Zeuner et al [Zeu11], but the composition of the caridonitridosilicate gives us the possibility to easily reach the nitrogen rich phases within the quaternary Yb-Si-O-N phase diagram, too. The crystal structure of $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ is another reason why the carbidonitridosilicates are so interesting for further applications. This work gives a first view of how the mechanical and thermal properties of the carbidonitridosilicates can be used, to produce a new kind of Si_3N_4 ceramics whereas the electrical properties of $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ can be used in battery systems like in Li-Ion batteries.

The carbidonitridosilicates combine very interesting materials properties and can therefore be used in a huge variety of applications which makes the carbidonitridosilicates very interesting for further investigations by the author in the chair of materials processing.

Kapitel 9 ANHANG

9.1. GERÄTELISTE

REM-EDX	JSM-840A, JEOL, Japan; INCA 4.05 EDS, Oxford Instruments Microanalysis Limited, UK
XRD	X'Pert-MPD System, Phillips Analytical X-Ray B.V., Niederlande
SPS	SPS1050, Dr. Sinter, Sumitomo Coal & Mining Ltd, Japan
Gasdruck-sinteranlage	FPW-2200-100, KCE (FCT), Deutschland
Hochtemperaturofen	Thermal Technology, Deutschland
Vickershärte	Micromet 2100 Series, Wirtz-Buehler, Deutschland
TMA	TMA 2940, TA Instruments, USA
DMA	DMA 2980, TA Instruments, USA
Dilatometer	DIL 402 E/7, NETSCH, Deutschland
STA	STA-449C Jupiter, NETSCH, Deutschland
Laser flash	LFA 427, NETSCH, Deutschland
Lichtmikroskop	BX60M, Olympus, Deutschland
AP-MW-CVD	Eigenproduktion [Ger07]
Impedanzspektroskopie	Alpha-Analyzer, Novocontrol Technologies, Deutschland
Öfen	<ul style="list-style-type: none"> • HST 12/40, Carbolite, England • Thermal Technology GmbH, Deutschland
Puls-Echo Methode	Eigenproduktion Fracture and Reliability Research Institute, Hashida and Sato Laboratory

9.2. OXIDATIONSVERHALTEN BESCHICHTETER UND UNBESCHICHTETER KOHLENSTOFFFASERN

Die Starttemperatur der Oxidation T_{00} und der Anteil der Beschichtung lassen sich aus den thermogravimetrischen Messungen wie in Abbildung 9-1 dargestellt ist bestimmen. Die Temperatur T_{00} entspricht der Temperatur bei der 10wt% der Einwaage in synthetischer Luft bei konstanter Heizrate oxidiert sind. Der Anteil der Beschichtung in wt% berechnet sich aus dem Verhältnis der Restmasse m_{rest} zur Einwaage m_0 .

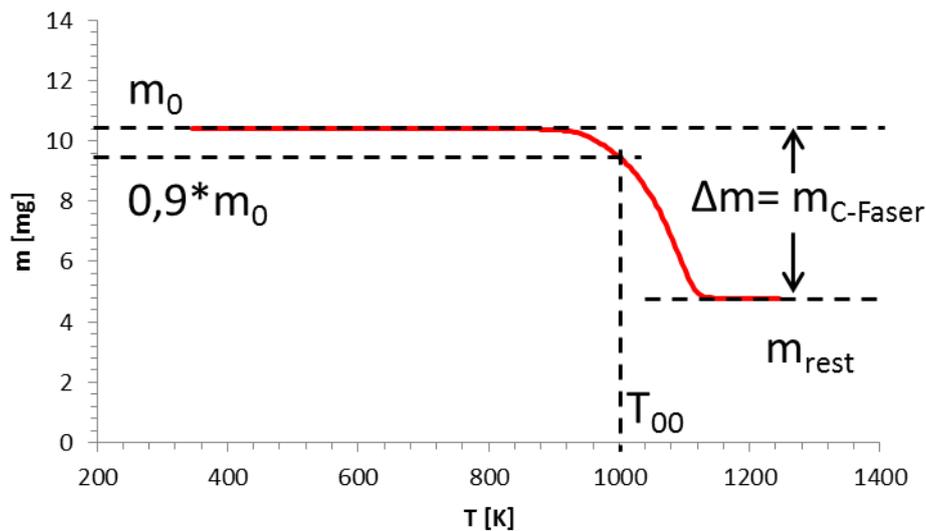


Abbildung 9-1: Thermogravimetrische Messung der Oxidation von Si_3N_4 beschichteten Fasern in synthetischer Luft bei konstanter Heizrate. Die Bestimmung der Starttemperatur der Oxidation T_{00} erfolgt graphisch. Der Anteil der Beschichtung in wt% berechnet sich aus dem Verhältnis der Restmasse m_{rest} zur Einwaage m_0 .

Nachfolgend wird das in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Reaktionsmodell zur Bestimmung der kinetischen Parameter E_a und A hergeleitet, wobei alle verwendeten Abkürzungen und Symbole bereits in Kapitel 2.5.1 eingeführt wurden. Aus Gleichung (2-17) und (2-19) folgt zunächst Gleichung (9-1).

$$u(T) = \frac{m_0 - m(T)}{m_0} = 1 - \frac{m(T)}{m_0} = 1 - \frac{l(T)r^2(T)}{l_0 r_0^2} \quad (2-17)$$

$$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k}{h} f(u) = -\frac{k}{h} (1 - u(T)) \quad (2-19)$$

$$\Rightarrow \frac{du(T)}{dT} = -\frac{k}{h} \frac{m(T)}{m_0} \quad (9-1)$$

Die Masse der Kohlenstofffaser $m(T)$ während des Oxidationsvorgangs lässt sich aus dem Produkt der Atommasse von Kohlenstoff M_c und der Anzahl der noch nicht oxidierten

Kohlenstoffatome N_c berechnen. Dabei wird bei der unbeschichteten Faser in erster Näherung Mantelfläche um Mantelfläche abgetragen wobei der Radius der Faser abnimmt, die Faserlänge jedoch unverändert bleibt. Die Anzahl N_c entspricht dem Produkt der Kohlenstoffatome pro verbliebener Mantelfläche und der Anzahl der noch vorhandenen Mantelflächen.

Bei den beschichteten Fasern werden während der Oxidation die Kohlenstoffatome der Stirnflächen abgetragen. Daher berechnet sich hier die Anzahl der verbliebenen C-Atome N_c aus dem Produkt der C-Atome pro Stirnfläche und der Anzahl noch vorhandener Stirnflächen.

	<u>Unbeschichtete Fasern:</u>	<u>Beschichtete Fasern:</u>
	Die Oxidation der Fasern findet in erster Näherung an den Mantelflächen statt, die Stirnflächen können vernachlässigt werden. $\Rightarrow l=l_0; r=r(T)$	Die Oxidation der Fasern findet in erster Näherung an den Stirnflächen statt, die Mantelflächen sind durch die Beschichtung geschützt. $\Rightarrow r=r_0; l=l(T)$
Anzahl der C-Atome pro verbliebener Oberfläche (r_c = Radius der C-Atome)	$\frac{2r(T)\pi l_0}{r_c^2\pi}$	$\frac{r_0^2\pi}{r_c^2\pi}$
Anzahl der verbliebenen Oberflächen	$\frac{r(T)}{2r_c}$	$\frac{l(T)}{4r_c}$
	$\Rightarrow \frac{du(T)}{dT} = -\frac{k M_c 2r(T)\pi l_0 r(T)}{h m_0 r_c^2\pi 2r_c}$	$\Rightarrow \frac{du(T)}{dT} = -\frac{k M_c r_0^2\pi l(T)}{h m_0 r_c^2\pi 4r_c}$
Einsetzen von $\rho_c = \frac{M_c}{V_c} = \frac{3M_c}{4r_c^3\pi}$ (ρ_c = Dichte; M_c = molare Masse V_c = molares Volumen von C-Atomen)	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k 4\rho_c r^2(T)\pi l_0}{h m_0 3}$	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k \rho_c r_0^2\pi l(T)}{h m_0 3}$

mit (2-17) und einsetzen von $m_0 = \rho_c r_0^2 \pi d_0$ gilt:	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k}{h} \frac{4(1-u(T))}{3}$	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{k}{h} \frac{(1-u(T))}{3}$
Einsetzen von $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{A}{h} \frac{4(1-u(T))}{3} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	$\frac{du(T)}{dT} = -\frac{A}{h} \frac{(1-u(T))}{3} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Separation der Variablen:	$\int \frac{du(T)}{(1-u(T))} = -\frac{4A}{3h} \int \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$	$\int \frac{du(T)}{(1-u(T))} = -\frac{A}{3h} \int \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$
Substitution:	$x = \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \frac{dx}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{dx E_a}{R} = -\frac{E_a^2 dT}{R^2 T^2} \Rightarrow \frac{dx E_a}{R} = -x^2 dT \Rightarrow -\frac{dx E_a}{x^2 R} = dT$	
Integration:	$-\ln(1-u(T)) = \frac{4AE_a}{3hR} \int \frac{e^{-x}}{x^2} dx$	$-\ln(1-u(T)) = \frac{AE_a}{3hR} \int \frac{e^{-x}}{x^2} dx$
Näherung von Coats und Redfern [Coa64]:	$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} \approx \frac{e^{-x}}{x^2} \text{ für } \frac{2}{x} \ll 1; x = \frac{E_a}{RT}$	
Resubstitution:	$-\ln(1-u(T)) = \frac{4ART^2}{3hE_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	$-\ln(1-u(T)) = \frac{ART^2}{3hE_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
	$1-u(T) = \exp\left[-\frac{4ART^2}{3hE_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right]$	$1-u(T) = \exp\left[-\frac{ART^2}{3hE_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right]$

9.3. QUANTITATIVE RIETVELD VERFEINERUNG

Für die Röntgenbeugungsexperimente von festen und pulverförmigen Proben wurde ein X'Pert-MPD System von Phillips Analytical X-Ray B.V. mit einer Bragg-Brentano Geometrie und Kupfer Anode ($\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$) verwendet. Zur Reduktion der Streustrahlung befinden sich Soller-slits ($0,04 \text{ rad}$) und anti-scatter slits (1°) im Primär- und Sekundärstrahlengang. Die $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ und $\text{K}_{\alpha 2}$ Röntgenstrahlung wird durch die (0001)-Ebenen des Graphitmonochromator (PW3011) auf den Detektor (PW3123/10) fokussiert. Die Scangeschwindigkeit beträgt bei allen Messungen $0,125^\circ \text{ s}^{-1}$ bei einer Leistung der Röntgenquelle von $1,6 \text{ kW}$. In Tabelle 9-1 sind weitere Geräteparameter aufgelistet.

Geräteparameter:	
Geometrie:	Bragg-Brentano
Monochromator:	Graphit (0001) (PW3011)
Anode: Cu-K α	$\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$
Bestrahlte Fläche:	10 x 10mm ² (konstant, automatische Divergenzblende)
Leistung:	1,6kW (40kV, 40mA)
Detektor:	PW3123/10 (proportional)
Geräteauflösung:	0,001°
Scangeschwindigkeit:	0,125°s ⁻¹

Tabelle 9-1: Geräteparameter und Einstellungen der Röntgenbeugungsexperimente.

Die Reihenfolge der variierten Parameter während der quantitativen Rietveld Analyse sind in Tabelle 9-2 aufgeführt.

Reihenfolge der variierten Parameter der Rietveldverfeinerung
1: Skalenfaktor
2: Untergrund
3: Nullpunktverschiebung
4: Gitterparameter
5: Halbwertsbreite
(6: Vorzugsorientierung)
7: Besetzungsdichte und thermische Auslenkung der Atome

Tabelle 9-2: Reihenfolge der variierten Parameter während der Rietveldverfeinerung.

In Tabelle 9-3 sind die PDF Nummern (Podwer Diffraction File) aller Verbindungen aufgelistet die in dieser Arbeit zur quantitativen Rietveldanalyse verwendet wurden. Die Kristallstruktur- und Atompositionsdaten dieser Verbindungen sind in der ICDD Datenbank (International Centre for Diffraction Data) hinterlegt. Die Kristallstruktur- und Atompositionsdaten von Yb₂Si₄CN₆ sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. In den Abbildungen 9-2 bis 9-21 sind alle quantitativen Rietveldverfeinerungen dargestellt.

Verbindung	PDF- Nummer
Yb_2O_3	03-065-3173
YbN	04-004-6324
Yb_2SiO_5	00-040-0386
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	00-025-1345
$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$	00-031-1455
$\text{Yb}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$	04-009-5943
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	04-005-5074
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	00-033-1160
SiO_2 (Cristobalit)	00-039-1425

Tabelle 9-3: PDF Nummern aller Verbindungen die zur quantitativen Rietveldanalyse in dieser Arbeit verwendet wurden.

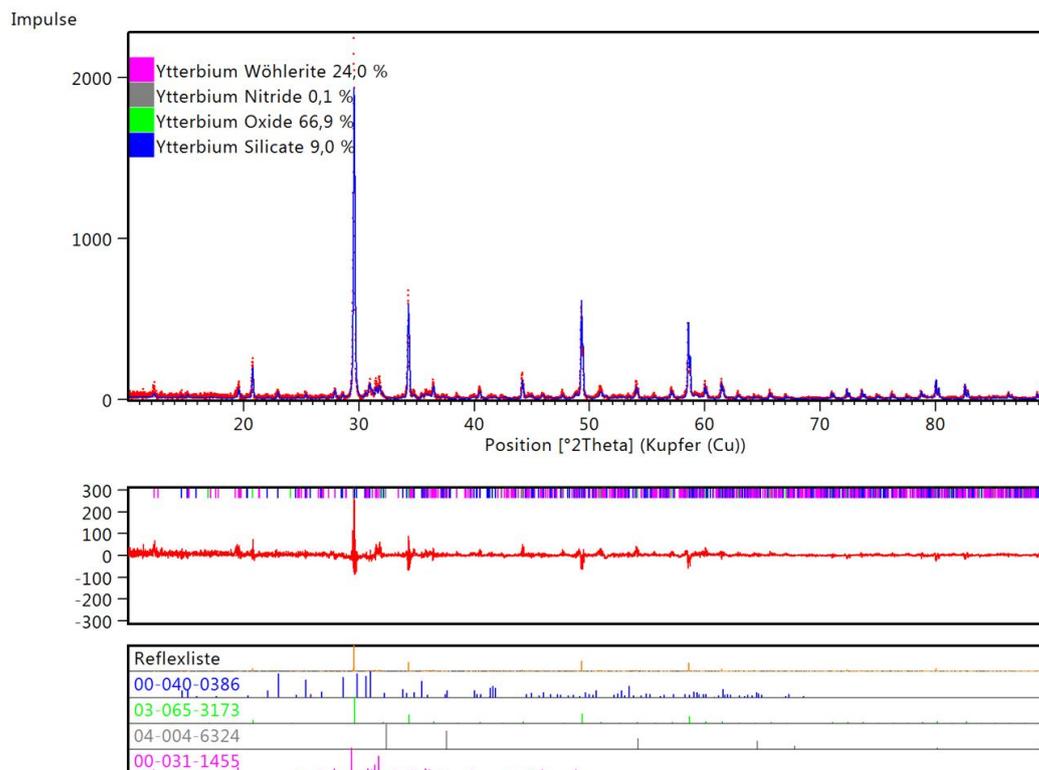


Abbildung 9-2: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 1wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,39; R_{exp} = 21,07, R_{profile} = 21,88, $R_{\text{w-pr}}$ = 29,29).

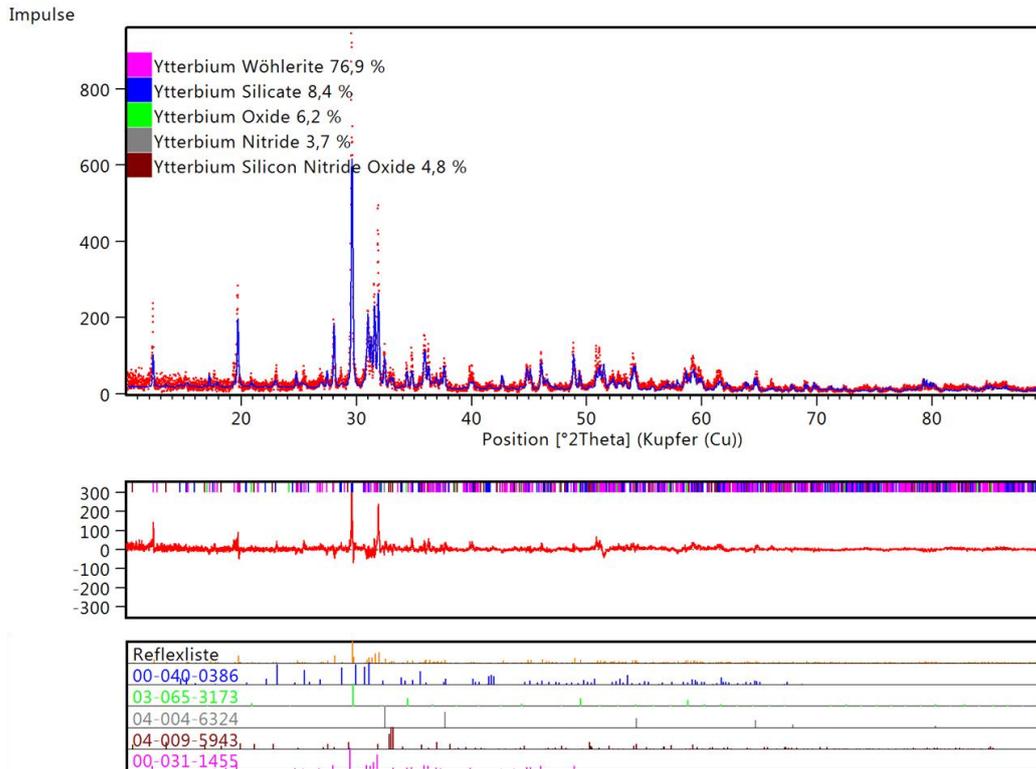


Abbildung 9-3: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 5wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,59; R_{exp} = 20,39, R_{profile} = 26,56, $R_{\text{w-pr}}$ = 32,33).

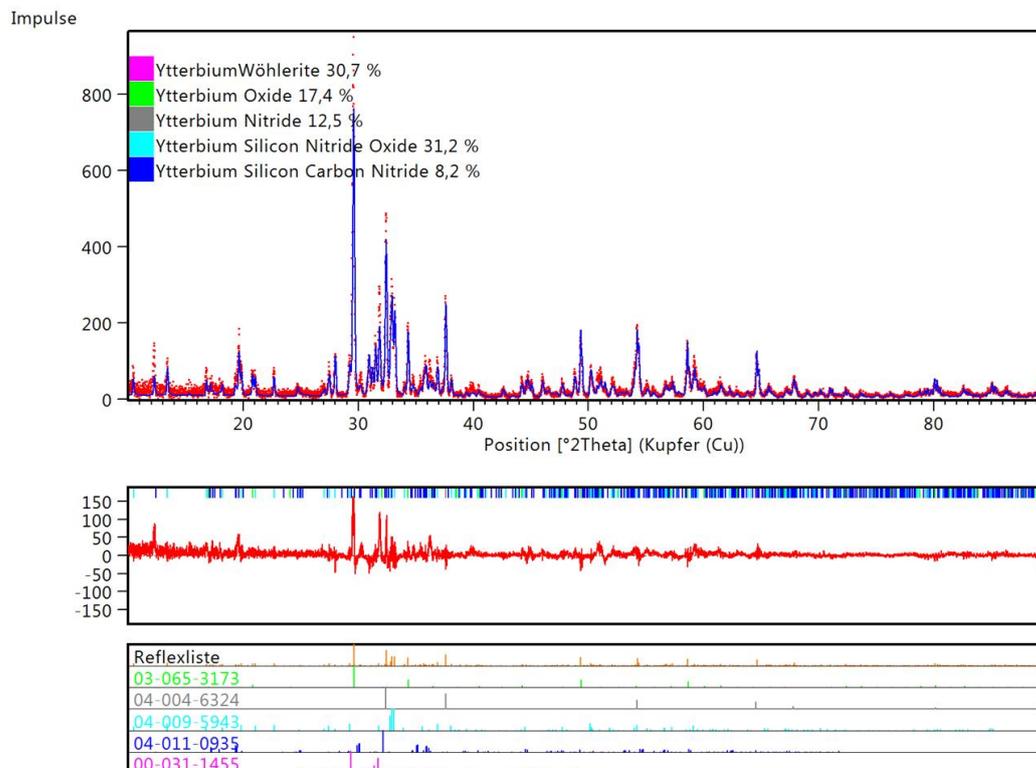


Abbildung 9-4: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 10wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,17; R_{exp} = 20,07, R_{profile} = 23,17, $R_{\text{w-pr}}$ = 29,48).

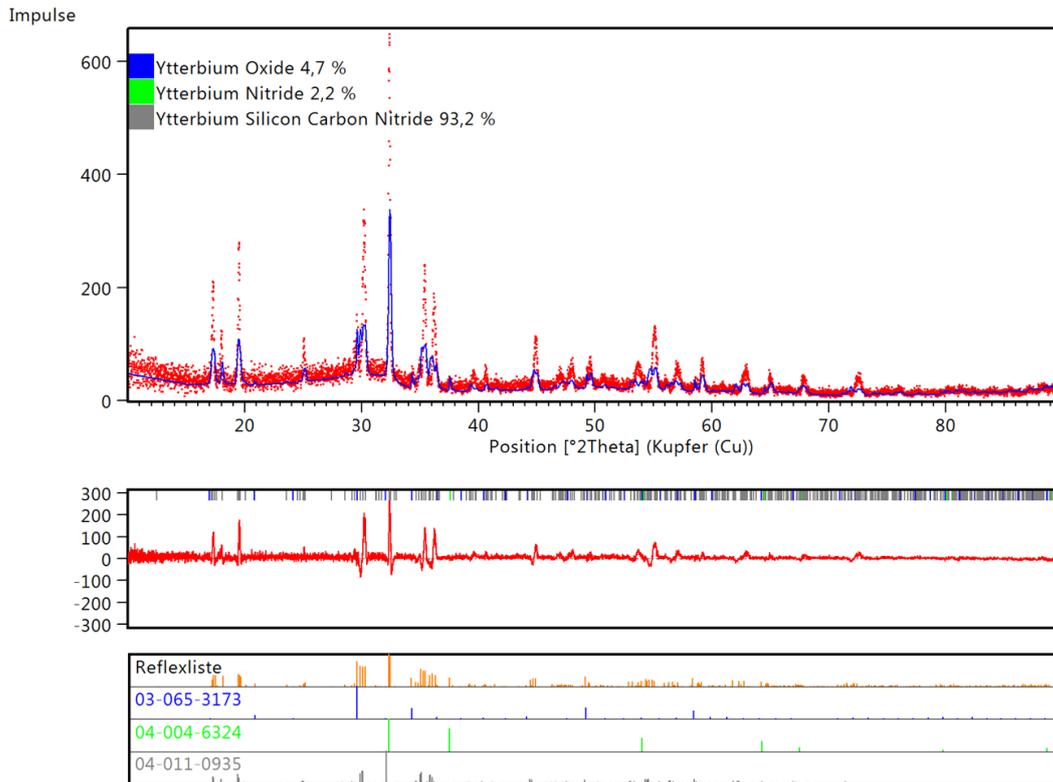


Abbildung 9-5: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 30wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,81; R_{exp} = 18,78, R_{profile} = 28,39, $R_{\text{w-pr}}$ = 34,05).

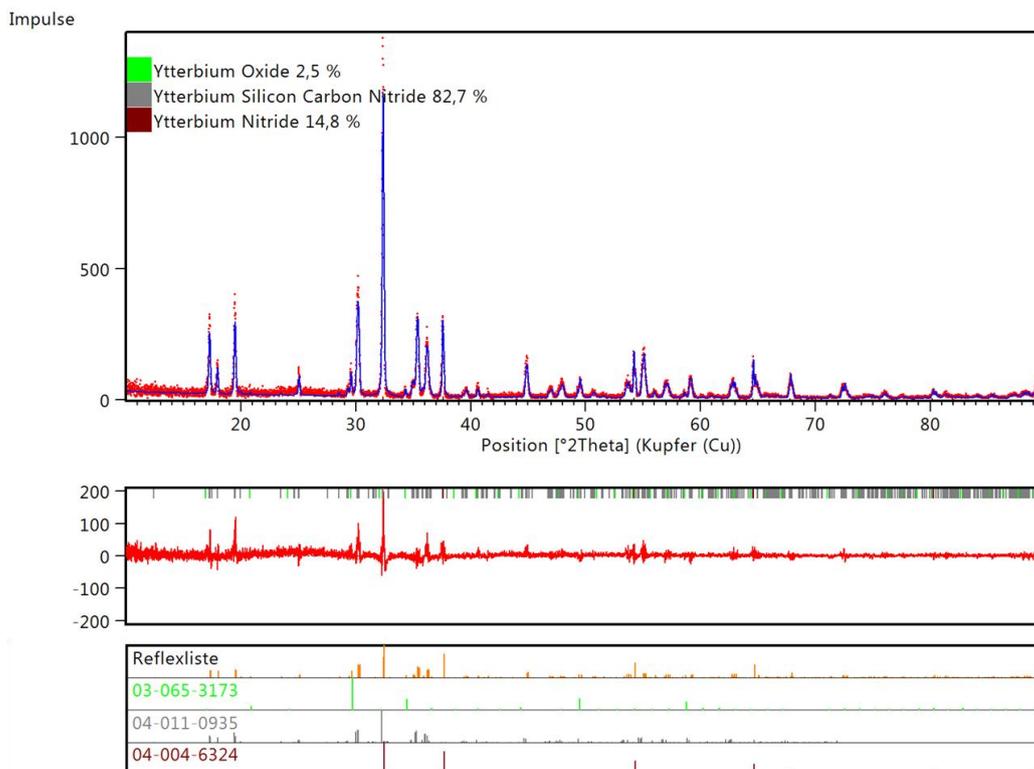


Abbildung 9-6: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von Yb_2SiO_5 mit 50wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,28; R_{exp} = 19,76, R_{profile} = 18,94, $R_{\text{w-pr}}$ = 25,28).

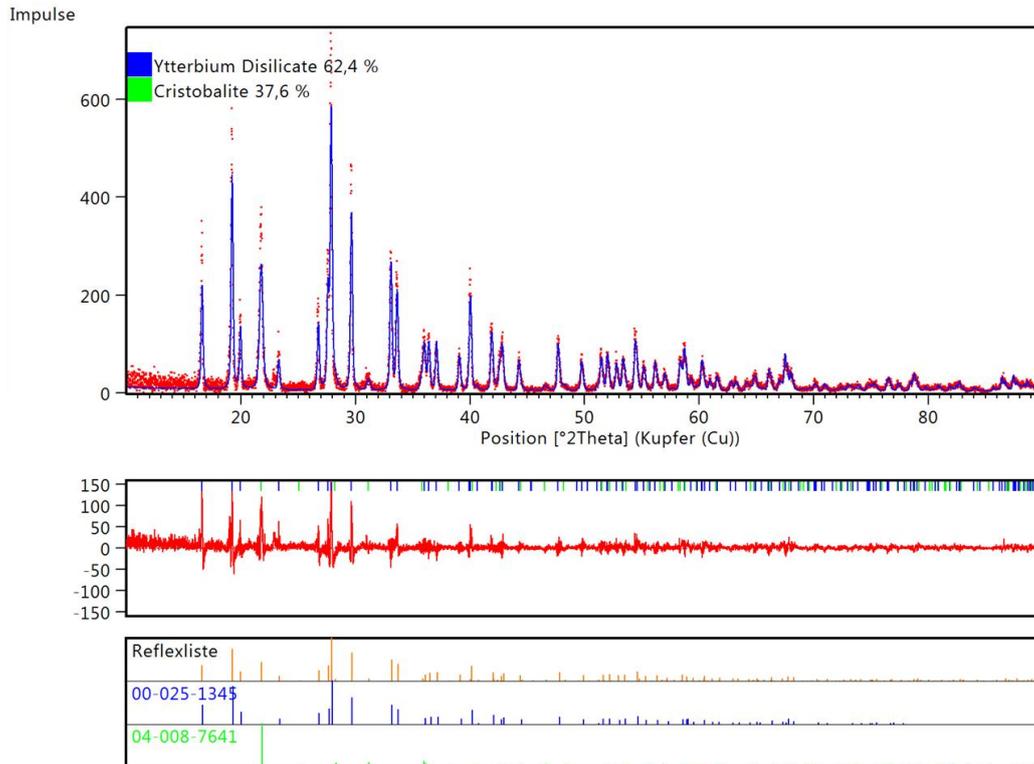


Abbildung 9-7: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 1wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,33; R_{exp} = 20,51, R_{profile} = 20,68, $R_{\text{w-pr}}$ = 27,39).

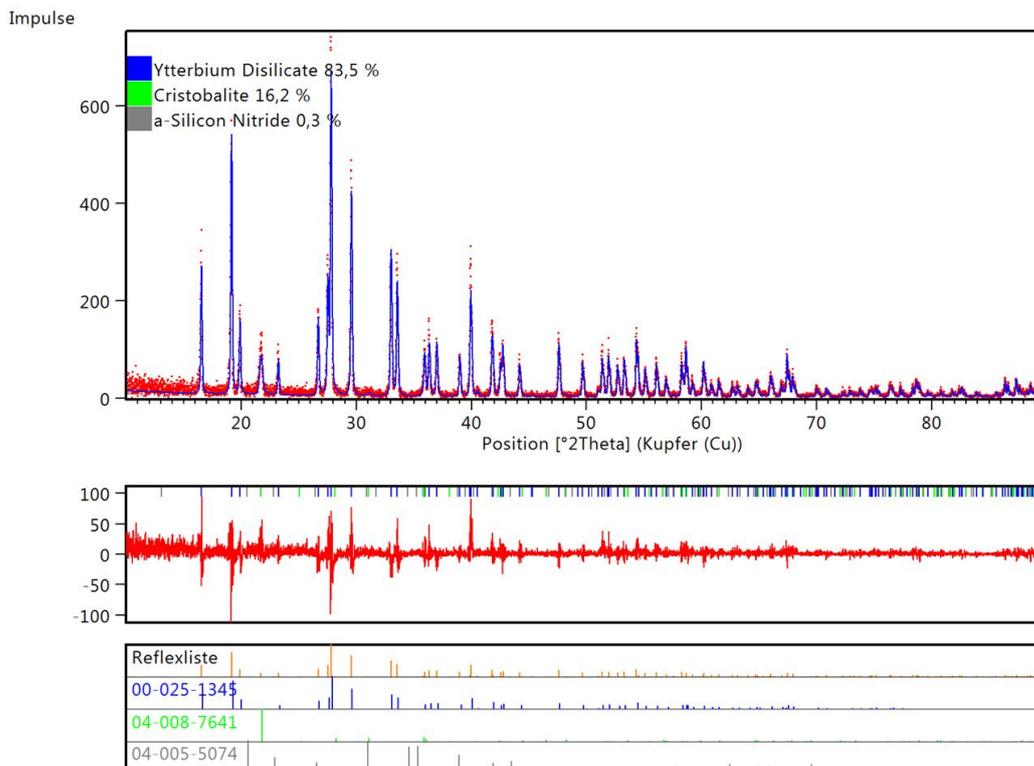


Abbildung 9-8: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 5wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,21; R_{exp} = 22,71, R_{profile} = 20,67, $R_{\text{w-pr}}$ = 27,63).

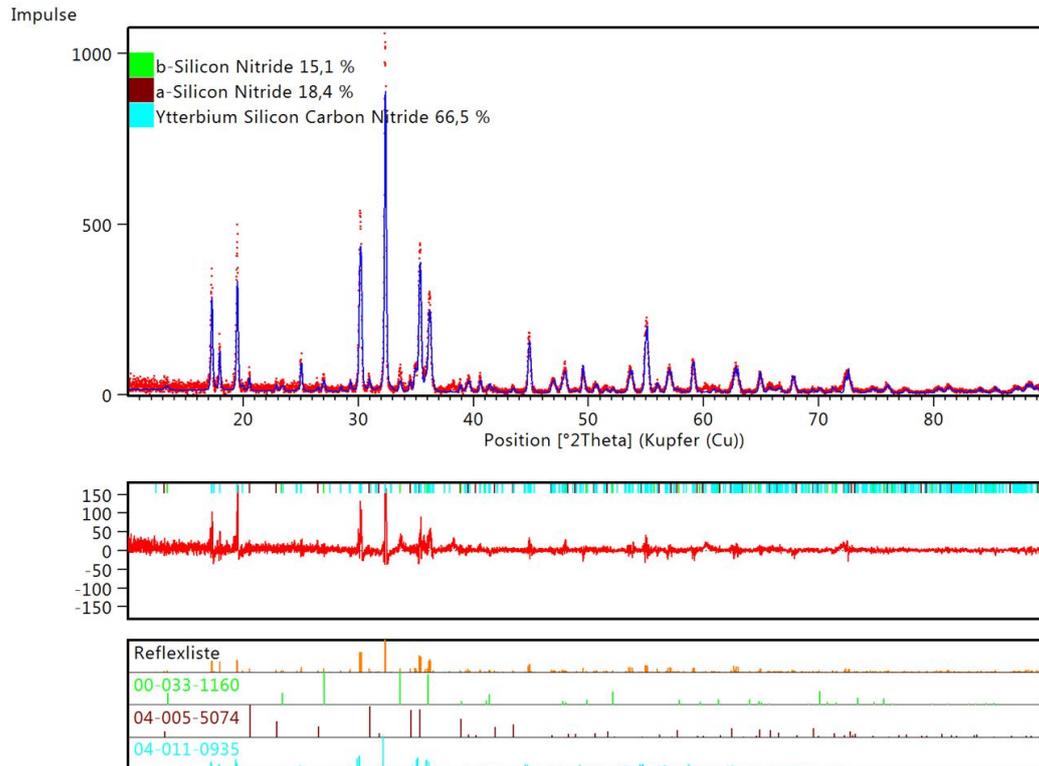


Abbildung 9-9: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 30wt% Kohlenstoff @ 1700°C in N_2 (GOF= 1,37; R_{exp} = 20,20, R_{profile} = 20,84, $R_{\text{w-pr}}$ = 27,63).

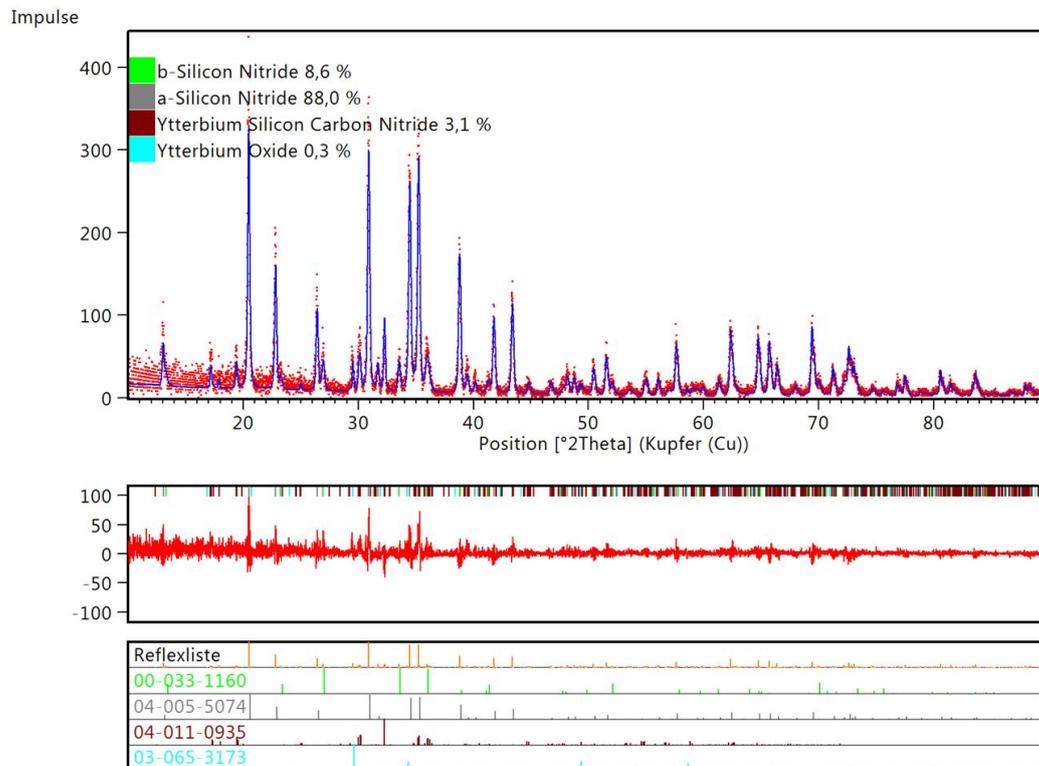


Abbildung 9-10: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 5wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ (GOF= 1,18; R_{exp} = 23,77, R_{profile} = 21,47, $R_{\text{w-pr}}$ = 28,05).

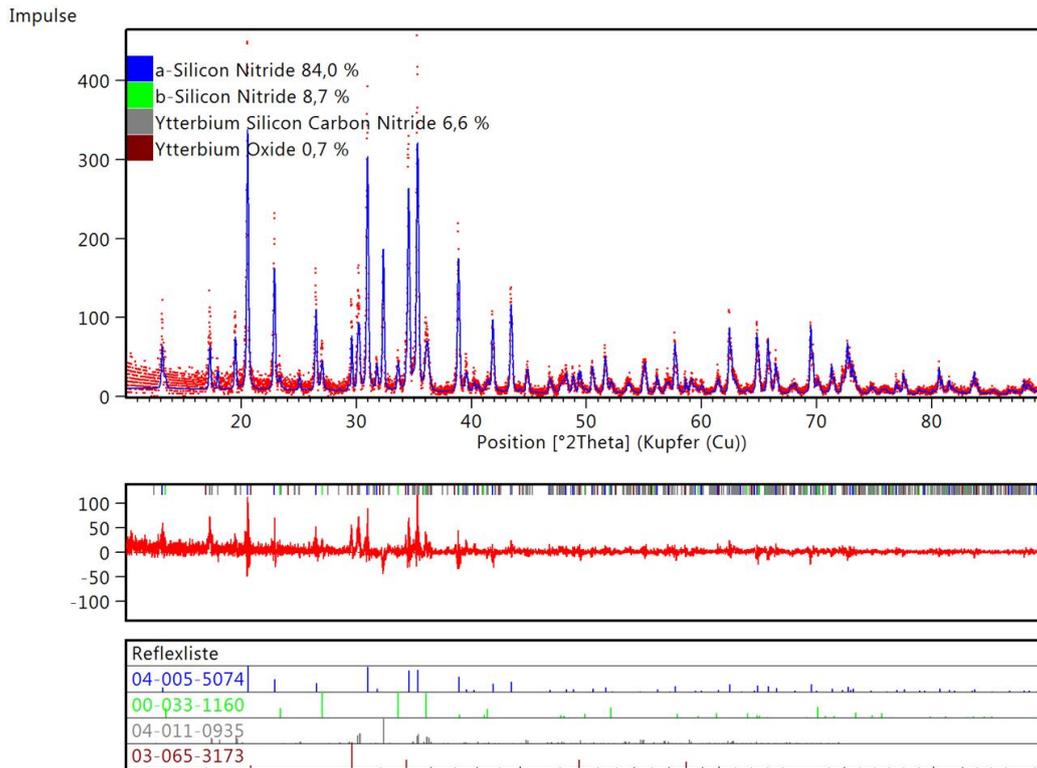


Abbildung 9-11: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 10wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ($\text{GOF} = 1,27$; $R_{\text{exp}} = 23,29$, $R_{\text{profile}} = 23,78$, $R_{\text{w-pr}} = 29,68$).

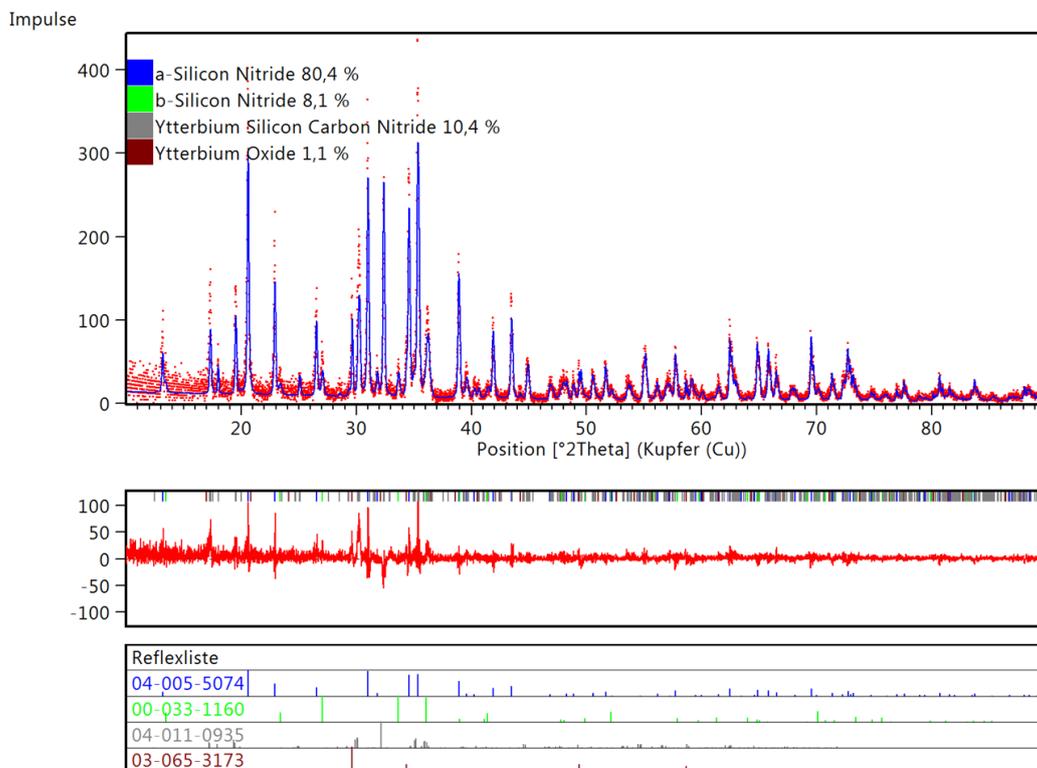


Abbildung 9-12 XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste des Si_3N_4 Grünkörpers mit 15wt% $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ ($\text{GOF} = 1,25$; $R_{\text{exp}} = 22,99$, $R_{\text{profile}} = 22,92$, $R_{\text{w-pr}} = 28,75$).

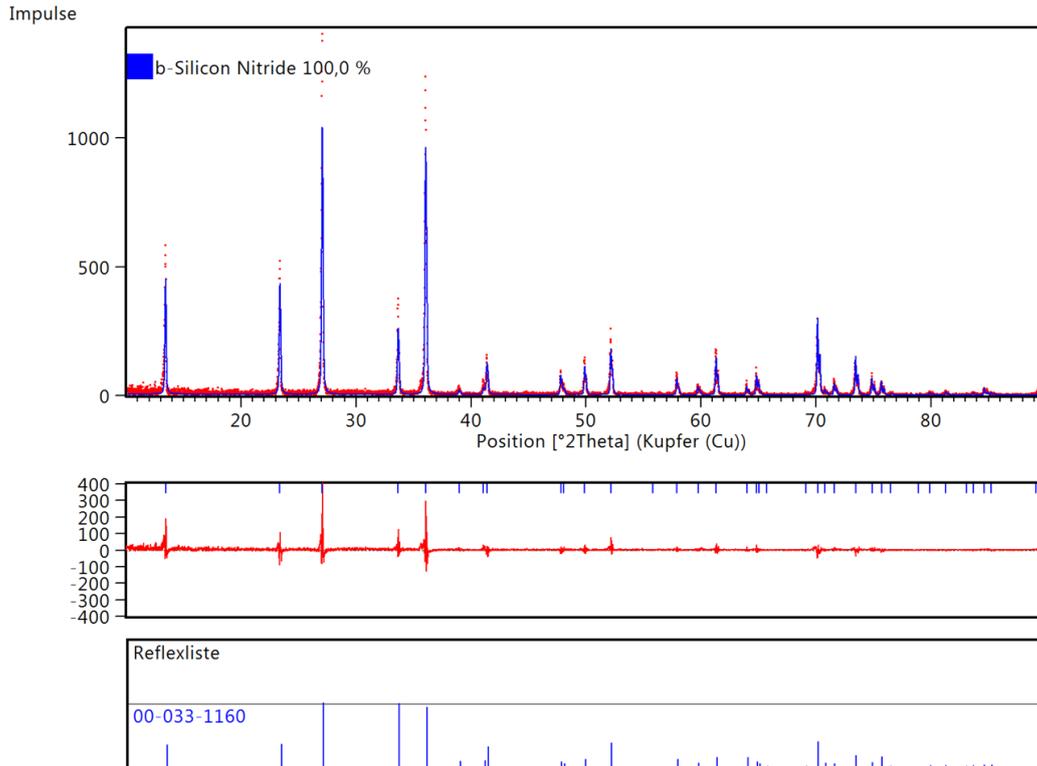


Abbildung 9-13: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% SPSN (GOF= 1,34; R_{exp} = 24,91, $R_{profile}$ = 25,98, R_{w-pr} = 33,42; March-Dollase-Faktor [001]= 1,40).

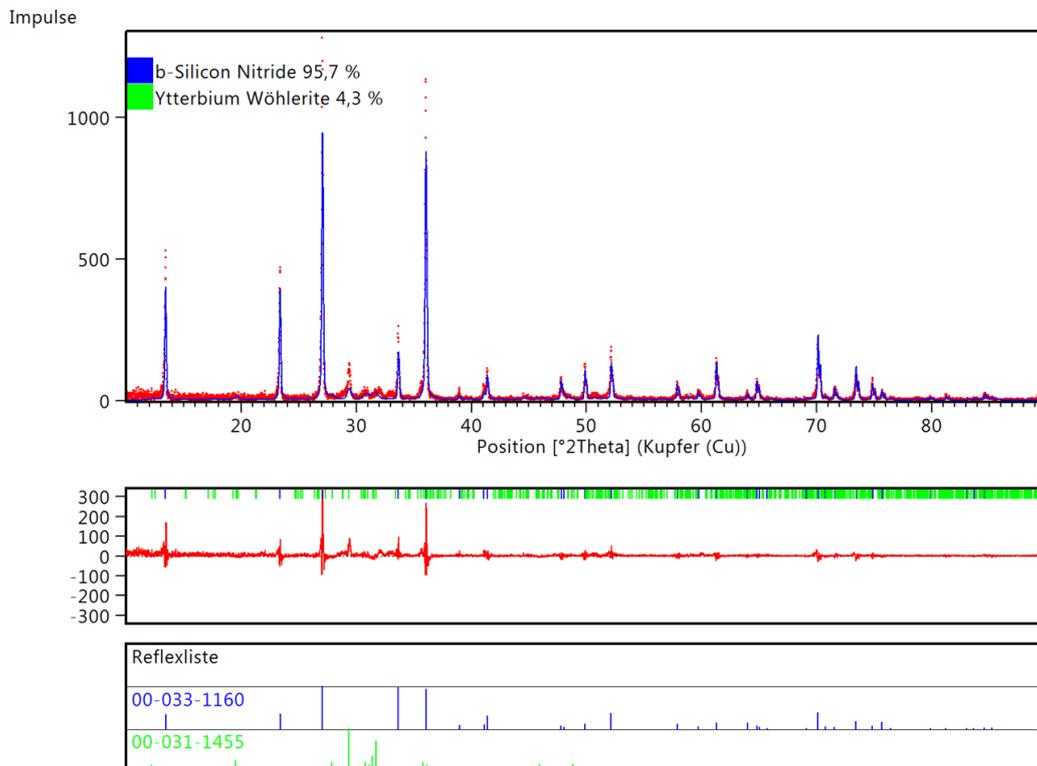


Abbildung 9-14: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% SPSN (GOF= 1,41; R_{exp} = 24,02, $R_{profile}$ = 26,78, R_{w-pr} = 33,98; March-Dollase-Faktor [001]= 1,51).

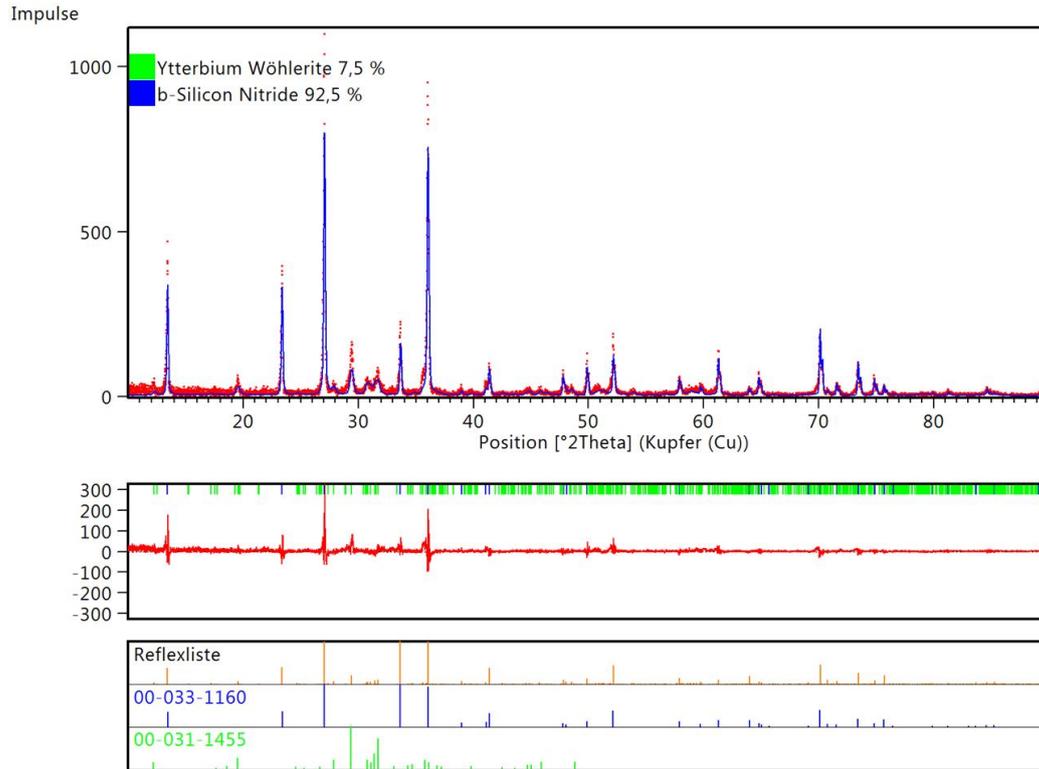


Abbildung 9-15: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% SPSN (GOF= 1,37; R_{exp} = 23,65, $R_{profile}$ = 25,50, R_{w-pr} = 32,48; March-Dollase-Faktor [001]= 1,48).

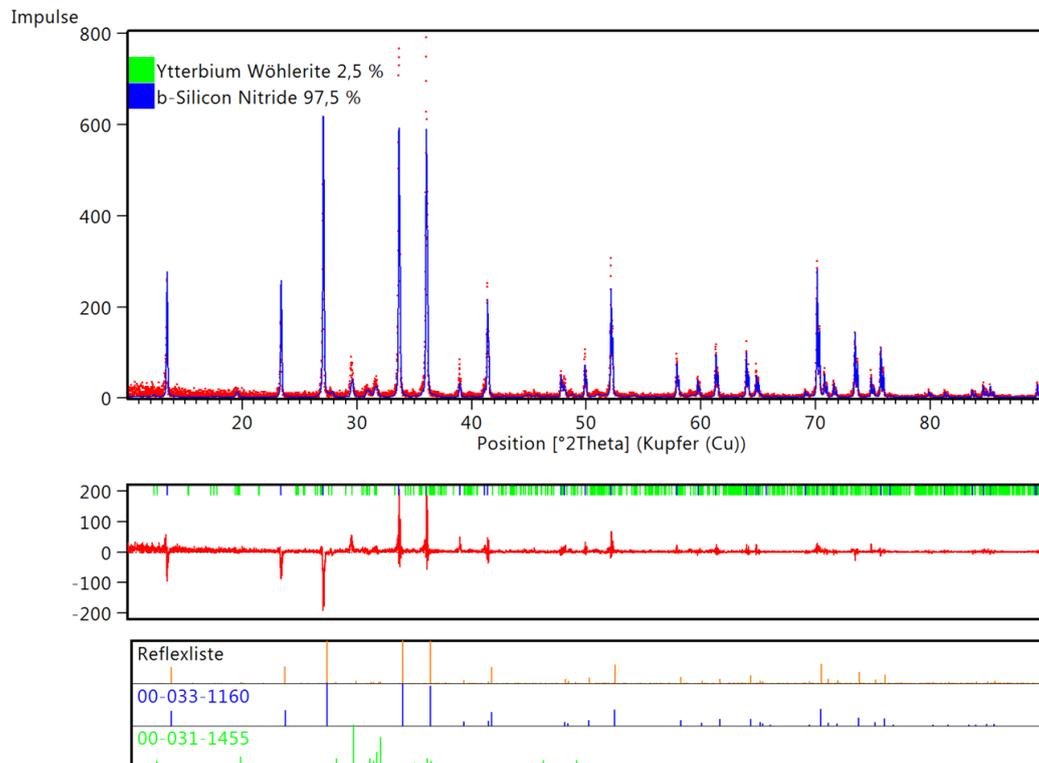


Abbildung 9-16: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% GPSN (GOF= 1,30; R_{exp} = 27,97, $R_{profile}$ = 30,29, R_{w-pr} = 36,44).

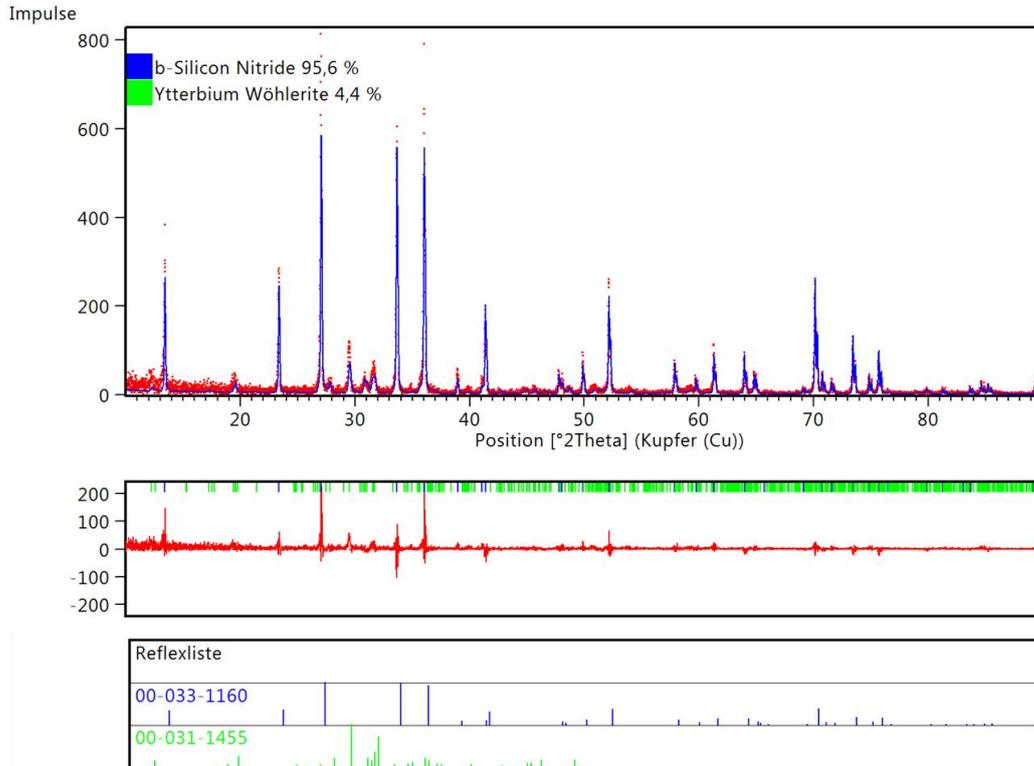


Abbildung 9-17: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% GPSN (GOF= 1,17; R_{exp} = 26,35, $R_{profile}$ = 26,13, R_{w-pr} = 33,59).

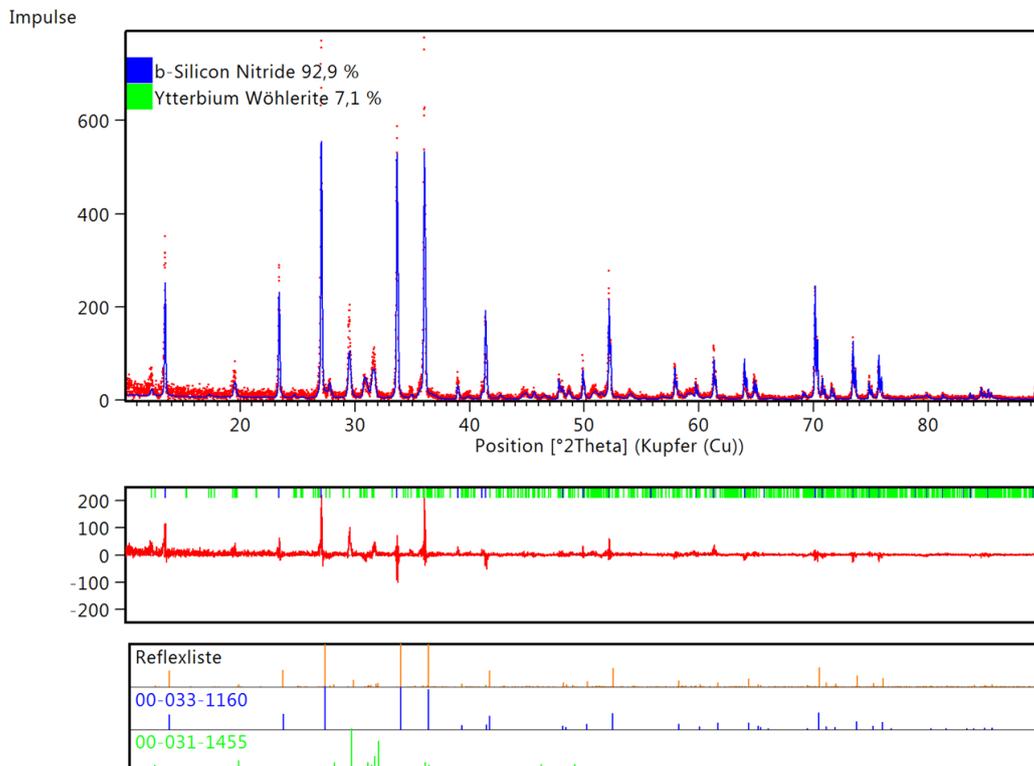


Abbildung 9-18: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% GPSN (GOF= 1,33; R_{exp} = 25,71, $R_{profile}$ = 27,37, R_{w-pr} = 34,29).

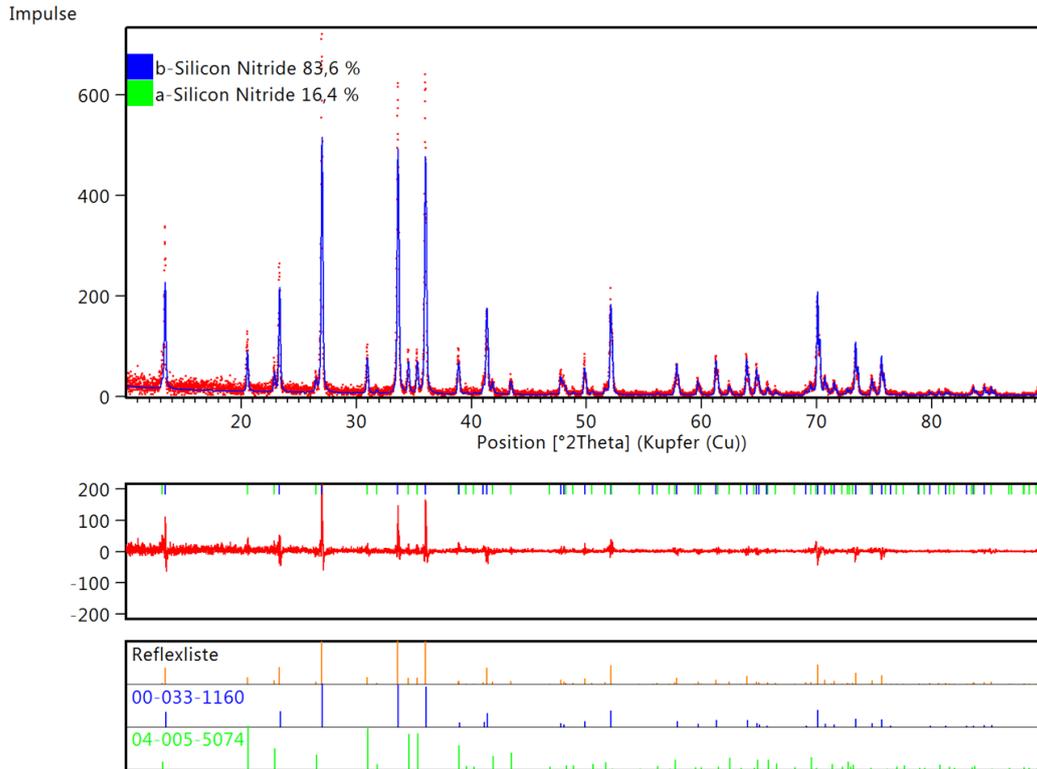


Abbildung 9-19: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 5wt% APSN (GOF= 1,33; R_{exp} = 25,71, $R_{profile}$ = 37,37, R_{w-pr} = 34,29).

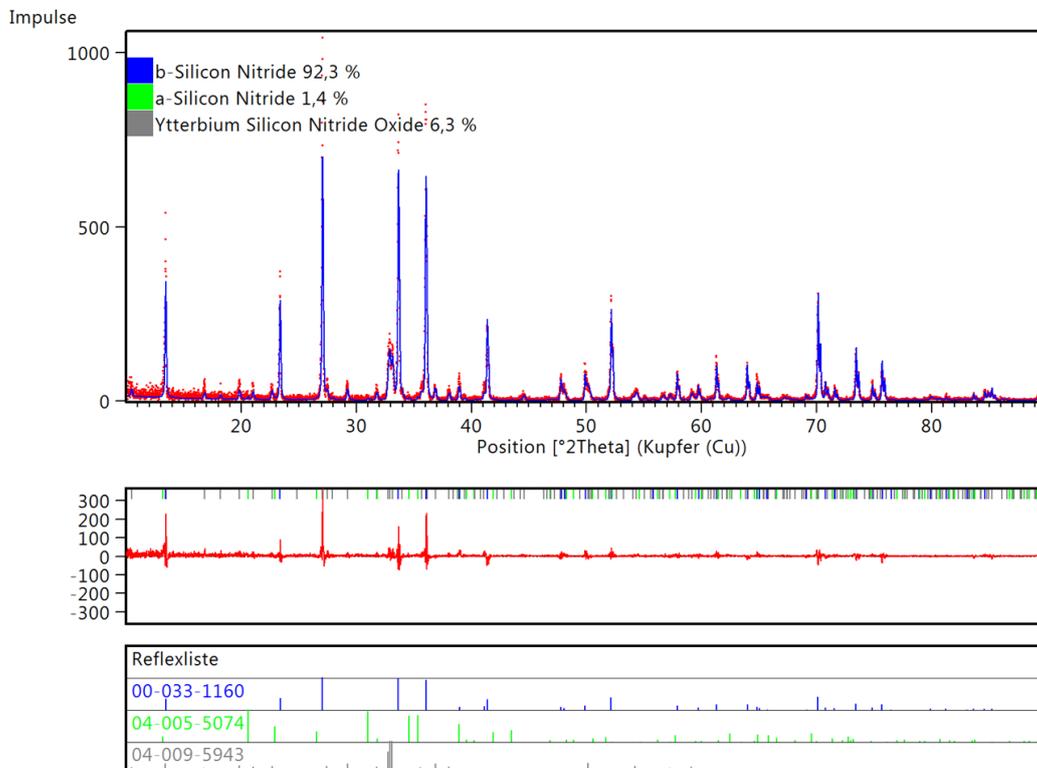


Abbildung 9-20: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 10wt% APSN (GOF= 1,30; R_{exp} = 23,91, $R_{profile}$ = 23,45, R_{w-pr} = 31,03).

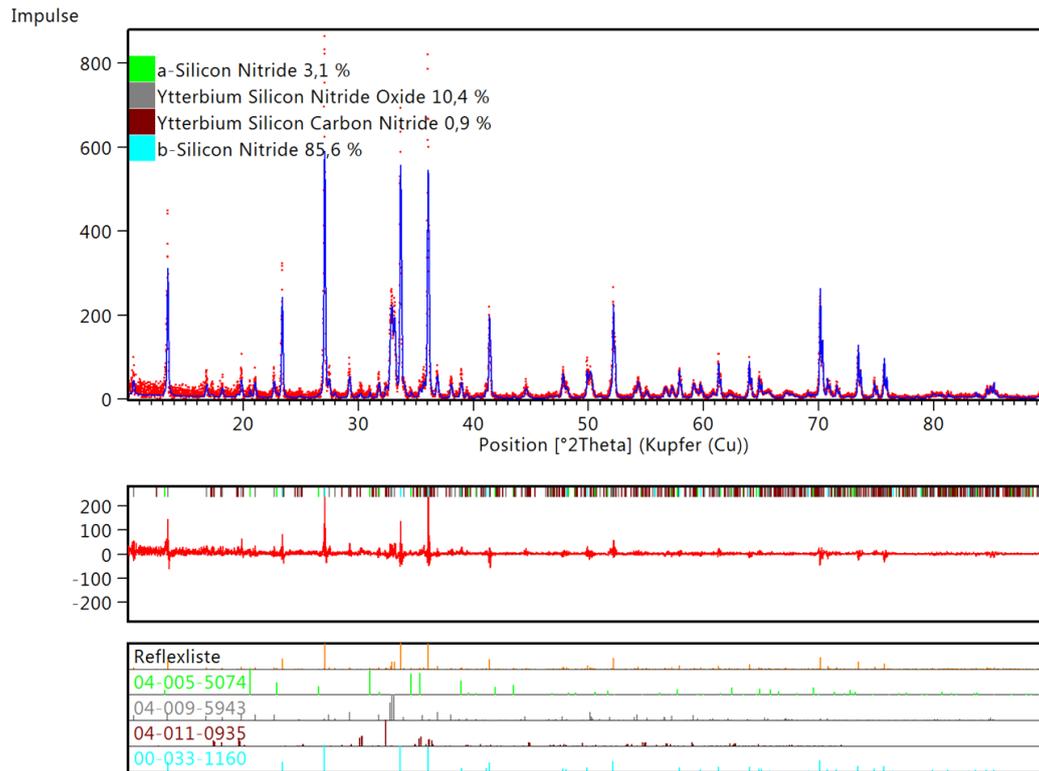


Abbildung 9-21: XRD Diffraktogramm (•) und Rietveld Verfeinerung (-) sowie Differenzplot und Reflexliste von 15wt% APSN (GOF= 1,34; R_{exp} = 23,26, $R_{profile}$ = 23,89, R_{w-pr} = 31,25).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Ans81] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn, D. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness- I Direct crack measurements", *Journal American Ceramic Society*, 64, (1981), 533-538
- [Bak02] C. Bakis, L. Bank, V. Brown, E. Cosenza, J. Davalos, J. Lesko; A. Machida; S. Rizkalla, T. Triantafillou, "Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction—State-of-the-Art Review", *J. Compos. Constr.*, (2002), 6(2), 73–87
- [Bak10] S. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, "Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review", *International Materials Reviews*, Vol. 55, 1, (2010), 41-64 (24)
- [Bar08] H. Bargel, G. Schulze, „Werkstoffkunde“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008) ISBN 978-3-540-79296-3
- [Bar05] E. Barsoukov, J. Macdonald, „Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications“, John Wiley and Sons, Hoboken, (2005), ISBN 0-471-64749-7
- [Bec04] P. Becher, M. Ferber, "Temperature-Dependent Viscosity of SiREAl-Based Glasses as a Function of N:O and RE:Al Ratios (RE= La, Gd, Y, Lu)", *Journal American Ceramic Society*, 87, 7, (2004), 1274-1279
- [Bec06] P. Becher, G. Painter, N. Shibata, R. Satet, M. Hoffmann, S. Pennycook, "Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics", *Materials Science and Engineering, A*, 422, (2006), 85-91
- [Bel10] M. Belmonte, J. Gonzalez-Julian, P. Miranzo, M. Osendi, "Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride based materials", *Journal of the European Ceramic Society*, 30, (2010), 1937-1946
- [Ber96] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, „Evaluation of Crystallographic Data with the Program Diamond“, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 101, 3, (1996), 221-225
- [Bor09] W. Borchardt-Ott, "Kristallographie", Springer Verlag Heidelberg Berlin, ISBN 978-3-540-78270-4
- [Bor98] R. Borchert, M. Willert-Porada, „Metal-ceramic graded-index material, product produced from said material, and method for producing material“, (1998), WO1998053940 A1
- [Bor01] R. Borchert, M. Willert-Porada, „Metal-ceramic gradient material, product made from a metal-ceramic gradient material and process for producing a metal-ceramic gradient material“, (2001), US6322897 B1
- [Bru07] R. Brukh, S. Mitra, "kinetics of carbon nanotube oxidation", *Journal Materials Chemistry*, (2007), 17, 619–623
- [Bri45] G. Brindley, "The effects of grain and particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods", *Philosophical Magazine*, 36, (1945), 347-369
- [But96] D. Butt, D. Albert, T. Taylor, "Kinetics of Thermal Oxidation of Silicon Nitride Powders", *Journal of American Ceramic Society*, 79, 11, (1996), 2809-2814

- [Bür01] R. Bürgel, "Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik", Vieweg Verlag, (2001), ISBN 3-528-13107-7
- [Cal03] W. Callister, „Materials Science and Engineering“, John Wiley & Sons, Inc., (2003), ISBN 0-471-22471-5
- [Che13] K. Chen, Z. Huang, Y-G. Liu, M. Fang, J. Huang, Y. Xu, „Synthesis of β -Si₃N₄ powder from quartz via carbothermal reduction nitridation“, Powder Technology, 235, (2013), 728-734
- [Cho99] H. Choi, J. Lee, Y. Kim, "Oxidation Behaviour of Hot-Pressed Si₃N₄ with RE₂O₃ (RE=Y, Yb, Er, La)", Journal of European Ceramic Society, 19, (1999), 2757-2762
- [Cin92] M. Cinibulk, G. Thomas, "Oxidation Behaviour of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics", Journal of American Ceramic Society, 75, 8, (1992), 2044-2049
- [Cin93] M. Cinibulk, H. Kleebe, G. Schneider, M. Rühle, „Amorphous Intergranular Films in Silicon Nitride Ceramics Quenched from High Temperature“, Journal of American Ceramic Society, 76, 11, (1993), 2801-2808
- [Coa64] A. Coats, J. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data", Nature, 201; (1964), 68-69
- [Dem05] W. Demtröder, "Experimentalphysik 1 Mechanik und Wärme", Springer Verlag, Berlin, (2005), ISBN 3-540-26034-X
- [Dec07] J. Deckwart, „Impedanzspektroskopie bei schneller Korngrenzdiffusion am Beispiel des Silbertellurids“, Dissertation Universität Münster, (2007)
- [Dua11] C. Duan, Z. Zhang, S. Rösler, S. Rösler, A. Delsing, J. Zhao, H. Hintzen, „Preparation, Characterisation and Photoluminescence Properties of Tb³⁺-, Ce³⁺- and Ce³⁺/Tb³⁺-Activated RE₂Si₄N₆C (RE= Lu, Y and Gd) Phosphors“, Chemistry of Materials, 23, (2011), 1851-1861
- [Gau80] L. Gauckler, H. Hohnke, T. Tien, „The System Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃“, Journal of the American Ceramic Society, 63, 1-2, (1980), 35-37
- [Ger07] T. Gerdes, M. Willert-Porada, „Development of Functionally Graded SiC-Based Diesel Engine Exhaust Gas Filter“, NSTI-Nanotech, 4, (2007), 648-651, ISBN 1420063766
- [Geß05] H. Geßwein, „Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken im System Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂“, Dissertation, Fakultät für Angewandte Wissenschaften, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, (2005),
- [Gog94] Y. Gogotsi, "Review particulate silicon nitride-based composites", J. mater. Sci., 29, (1994), 2541-2556
- [Gri21] A. Griffith, „The Phenomena of Rupture and Flow in Solids“, Philosophical Transactions of the Royal Society A, (1921)
- [Gri01] J. Grins, Z. Shen, S. Esmaeilzadeh, P. Berastegui, „The Structure of the Ce and La N-Phases RE₃Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x} (x \approx 1.75 for RE=Ce, x \approx 1.5 for RE= La), determined by single-crystal X-ray and time of flight neutron powder diffraction, respectively“ Journal of Materials Chemistry, 11, (2001), 2358-2362
- [Grü79] R. Grün, "The crystal structure of β -Si₃N₄: structural and stability considerations between α - and β -Si₃N₄", Acta Crystallographica Section B, 35, 4, (1979), 800-804

- [Guo82] J. Guo, Z. Mao, C. Bao, R. Wang, D. Yan, "Carbon fibre-reinforced silicon nitride composite", *J. mater. Sci.*, 17, (1982), 3611-3616
- [Guo07] W. Guo, H. Xiao, "mechanism and modeling of oxidation of carbon felt/carbon composites", *Carbon*, 45, (2007), 1058-1065
- [Hac13] S. Hacker, "Synthese und electrochemische Characterisierung von $\text{Yb}_2\text{Si}_4\text{CN}_6$ Nitridosilikaten", Masterarbeit, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth, (2013)
- [Hag95] J.S. Hagerty, A. Ligthfoot, "Opportunities for Enhancing the Thermal Conductivities of SiC and Si_3N_4 Ceramics through Improved Processing", *Ceramic Engineering Science and Processing*, 16, 4, (1995), 475-478
- [Hai08] O. Haibo, L. Hejun, Q. Lehua, L. Zhengjia, W. Jian, W. Jianfeng, "Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide", *Carbon*, 46, (2008), 1339-1344
- [Hal00] C. Halushka, C. Engel, R. Riedel, „Silicon Carbonitride Ceramics derived from polysilazanes Part II Investigation of electrical properties“, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, (2000), 1365-1374
- [Ham04] S. Hampshire, M. Pomeroy, "Effect of composition on viscosities of rare earth oxynitride glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, (2004), 1-7
- [Ham08] S. Hampshire, "Oxynitride glasses", *Journal of the European Ceramic Society*, 28, (2008), 1475-1483
- [Ham07] S. Hampshire, "Silicon nitride ceramics- review of structure, processing and properties", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24, 1, (2007), 43-50
- [Hil87] R. Hill, C. Howard, "Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method", *Journal Applied Crystallography*, 20, (1987), 467
- [Hir12] K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyuga, T. Ohji, D. Kusano, "High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics", *Journal of Korean Ceramic Society*, 49, 4, (2012), 380-384
- [Hof95] M. Hoffmann, "Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics", *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 6, (1995), 939-946
- [Höp01] H. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, „High-temperature synthesis, crystal structure, optical properties, and magnetism of the carbidonitridosilicates $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ and $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ “, *Journal Materials Chemistry*, (2001), 11, 3300-3306
- [Höp03] H. Höpfe, "Optische, magnetische und strukturelle Eigenschaften von Nitridosilikaten, Oxonitridosilikaten und Carbidonitridosilikaten", Dissertation Ludwig-Maximilian-Universität München, (2003),
- [Hou05] K. Houjou, K. Ando, M. Chu, S. Liu, S. Sato, "Effect of sintering additives on the oxidation behaviour of Si_3N_4 ceramics at 1300°C", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), 559-567
- [Hua97] Z. Huang, A. Rosenflanz, I. Chen, "Pressureless Sintering of Si_3N_4 Ceramic Using AlN and Rare-Earth Oxides", *Journal American Ceramic Society*, 80, 5, (1997), 1256-1262
- [Hup97] H. Huppertz, W. Schnick, " $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ -ein Nitridosilicat mit zeolithartiger Si-N-Gerüststruktur", *Angewandte Chemie*, 109, 23, (1997), 2765-2767

- [Hsu11] C. Hsu, C. Lu, "Color-tunable $Y_2Si_4N_6C:Ce^{3+}$ Carbonitride Phosphors for Ultraviolet Light-Emitting Diodes", *Journal American Ceramic Society*, 94, 6, (2011), 1691-1694
- [Kes06] H. Kessel, J. Hennicke, T. Weißgräber, B. Kieback, M. Herrmann, J. Räthel, „Feldaktives Sintern "FAST" –ein neues Verfahren zur Herstellung metallischer und keramischer Sinterwerkstoffe“, 25. Hagener Symposium, (2006), 1-40
- [Kij76] K. Kijama, S. Shirasaki, „Nitrogen Self Diffusion in Silicon Nitride“, *Journal of Chemical Physics*, 65, (1976), 2668
- [Kil77] V. Kilin, E. Cherednik, Y. Lebedev, V. Dergunova, V. Ostrovskii, "Oxidation of carbon fibers coated with pyrolytic silicon carbide“, *Soviet powder metal. and Metal Ceramics*, (1977), vol. 16, 8, 616-619
- [Kit99] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, "Thermal Conductivity of β - Si_3N_4 : I, Effects of Various Microstructural Factors", *Journal of American Ceramic Society*, 82, 11, (1999), 3105-3112
- [Kit00] M. Kitayama, K. Hirao, A. Tsuge, K. Watari, M. Toriyama, S. Kanzaki, "Thermal Conductivity of β - Si_3N_4 : II, Effect of Lattice Oxygen", *Journal of American Ceramic Society*, 83, 8, (2000), 1985-1992
- [Kit01] M. Kitayama, K. Hirao, K. Watari, M. Toriyama, S. Kanzaki, "Thermal Conductivity of β - Si_3N_4 : III, Effect of Rare-Earth (RE= La, Nd, Gd, Y, Yb and Sc) Oxide Additives", *Journal of American Ceramic Society*, 84, 2, (2001), 353-358
- [Kin59] W.D. Kingery, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase I Theory", *Journal of Applied Physics*, 30, 3, (1959), 301-306
- [Kit96] C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenburg Verlag, München Wien, (1996), ISBN 3-486-23596-6
- [Kle03] H. Klemm, C. Taut, G. Wötting, „Long term stability of nonoxide ceramics in an oxidative environment at 1500°C“, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, (2003), 619-627
- [Kle10] H. Klemm, "Silicon nitride for high-temperature applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 93, No.6 (2010), 1501-1522
- [Kno08] M. Knoll, M. Willert-Porada, "Influence of Green Part Microstructure and Sintering Atmosphere on the Formation of Porous Silicon Nitride Ceramics with Yb-Silicate Matrix", *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials II: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, USA, 29, 9, (2008)
- [Kno10] M. Knoll, M. Willert-Porada, „Synthesis of Porous Silicon Nitride Ceramic with a Compositional Gradient“, *Materials Science Forum*, 631-632, (2010), 477-482
- [Kon94] A. Konstanovsky, A. Evseev, „Experimental study of Si_3N_4 melting“, *High Temperatures*, 32, 1, (1994), 26-30 (Englische Übersetzung)
- [Kre03] W. Krenkel, "Keramische Verbundwerkstoffe", Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KG, Weinheim, (2003), ISBN 3-527-30529
- [Lam99] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Paillet, R. Naslain, M. Cataldi, "Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 59, 7, (1999), 1073-1085

- [Lan91] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, "Siliciumnitrid- vom Pulver zum keramischen Werkstoff", *Angewandte Chemie*, 103, (1991), 1606-1625
- [Lee00] K. Lee, „Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics“, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, (2000), 1-7
- [Lee05] K. Lee, D. Fox, N. Bansal, "Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), 1705-1715
- [Len03] Z. Lenčič, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, "Reaction Synthesis of Magnesium Silicon Nitride Powder", *Journal American Ceramic Society*, 86, 7, (2003), 1088-1093
- [Lia99] J. Liang, T. Topor, A. Navrotsky, "Silicon nitride: Enthalpie of formation of the α - and β -polymorphs and the effect of C and O impurities", *Journal of Materials Research*, 14, 5, (1999), 1959-1968
- [Lid00] K. Lidell, D. Thompson, "The crystal structure of Y₃Si₅N₉O and revision of the compositions of some high nitrogen-containing M-Si-O-N (M= Y, La) phases", *Journal of Materials Chemistry*, 11, (2000), 507-512
- [Lid05] K. Liddell, D. Thompson, T. Bräuninger, R. Harris, "M₂(Si,Al)₄(C,N)₇ (M= La, Y, Ca) carbonitrides I. synthesis and structural characterization by XRD and NMR", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, (2005), 37-47
- [Lon10] H. Long, X. Wen, L. Ming, F. Ying, L. Xian, T. Chun, "Luminescence of Ce³⁺ in lanthanum silicon oxynitride", *Chinese Physics B*, 19, 12, (2010), 127807 1-5
- [Luk82] H. Lukas, J. Weiss, H. Krieg, G. Petzow, „Phase Equilibria in Si₃N₄- and SiC-Ceramics“, *High Temperature High Press*, 14, 607, (1982),
- [Lut91] K. Luthra, "Some New Perspectives on Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride", *Journal of American Ceramic Society*, 74, 5, (1991), 1095-1103
- [Men00] Y. Menke, V. Peltier-Baron, S. Hampshire, „Effect of rare-earth cations on properties of sialon glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276, (2000), 145-150
- [Mor03] C. Mortimer, U. Müller, "Chemie Das Basiswissen der Chemie", Thieme Verlag, Stuttgart, (2003), ISBN 3-13-484308-0
- [Mun06] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method", *J. mater. Sci.*, 41, (2006), 763-777
- [Mur96] Y. Murakami, K. Akiyama, H. Yamamoto, "Phase relation and properties of oxynitride glasses in the Si₃N₄-Yb₂O₃-SiO₂ system", *Journal of Materials Science Letters*, 15, (1996), 1271-1272
- [Nan14] M. Nan-Xi, P. Chung-Ying, H. Chao-Zhang, Z. Fei-Wu, L. Cheng, L. Zhi-Wen, Z. Da-Wie, „Mechanical and thermodynamic properties of the monoclinic and orthorhombic phases of SiC₂N₄ under high pressure from first principles“, *Chinese Physical Society B*, 23, 12, (2014), 127101-1- 127101-8
- [Nar83] M. Nardelli, "Parst: A System of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from results of crystal structure analyses", *Computer and Chemistry*, 7, 3, (1983), 95-98

- [Neg85] K. Negita, "Effective Sintering aids for Si₃N₄ ceramics", Journal of Material Science Letters, 5, (1985), 755-758
- [Nii82] K. Niihara, R. Morena, D. Hasselmann, "Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indentation ratios", Journal Material Science Letters, 1, (1982), 13-16
- [Nis95] T. Nishimura, M. Mitomo, "Phase relationships in the system Si₃N₄-SiO₂-Yb₂O₃", Journal Materials Research, 10, 2, (1995), 240-242
- [Ole84] R. Olesinski, G. Abbaschian, "The C-Si (Carbon-Silicon) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 5, (1984), 486-489
- [Ols00] G.T. Olsen, A. Wolfenden, M.G. Hebsur, "Experimental Investigation of the Dynamic Elastic Modulus and Vibration Damping in MoSi₂-30% Si₃N₄ as a Function of Temperature", Journal of Materials Engineering and Performance, 9, 1, (2000), 116-119
- [Paj09] Z. Pajkic, M. Willert-Porada, "Atmospheric pressure microwave plasma fluidized bed CVD of AlN coatings", Surface and coatings technology, 203, (2009), 3168 - 3172
- [Par61] W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, G. Abbott, „Flash Method of Determining Thermal Diffusivity Heat Capacity and Thermal Conductivity“, Journal of Applied Physics, 32, (1961), 1679-1684
- [Pav08] M. Pavese, F. Fino, C. Badini, A. Ortona, G. Marino, "HfB₂/SiC as a protective coating for 2D C_f/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties", Surface and coatings technology, 202 10 (2008) 2059-2067
- [Pen04] H. Peng, "Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics", Dissertation Department of Inorganic Chemistry Stockholm University, (2004), ISBN 91-7265-834-7
- [Pen99] W. Pennington, "Diamond-Visual Crystal Structure Information System", Journal of Applied Crystallography, 32, 5, (1999), 1028-1029
- [Pet02] G. Petzow, M. Hermann, "Silicon Nitride Ceramics", in "Structure and Bonding Vol. 102", Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, (2002), 47-167, ISBN: 3-540-43132-2
- [Pil05] G. Pillet, H. Höpfe, W. Schnick, S. Esmaeilzadeh, "Crystal structure and mechanical properties of SrSi₇N₁₀", Solid State Science, 7, 4, (2005), 391-196
- [Pop06] N. Popovska, G. Hackl, H. Gerhard, "coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition", thin solid films, (2006), 513 (1-2), 217-222
- [Rie10] M. Riewa, "Entwicklung und Charakterisierung von SiAlON-SiC-Verbunden für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen", Dissertation Karlsruher Institut für Technologie, (2010), ISBN 978-3-86644-578-1
- [Rie67] H. Rietveld, „Line Profiles of Neutron powder-diffraction peaks for structure refinement“, Acta Crystallographica, 22, (1967), 151-152
- [Ril00] F. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials", J. Am. Ceram. Soc., 83, 2, 245-265 (2000)
- [Roe02] G. Roebben, R-E. Duan, D. Sciti, O. van der Biest, „Assessment of the high temperature elastic and damping properties of Silicon nitrides and carbides with the impulse excitation technique“, Journal of European Ceramic Society, 22, (2002), 2501-2509

- [Roc96] P. Rocabois C. Chatillon, C. Bernard, "Thermodynamics of the Si-O-N-System: II Stability of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ by High Temperature Mass Spectrometric Vaporization", Journal American Ceramic Society, 79, 5, (1996), 1361-1365
- [Sab08] A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, T. Gerdes, R. Simon, "Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route", Journal of Alloys and Compounds, 462, (2008), 142-146
- [Sal06] H. Salmang, H. Scholze, "Keramik", Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN-10 3-540-63273-5, (2007)
- [Sat06] R. L. Satet, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, "Experimental evidence of the impact of rare-earth elements on particle growth and mechanical behaviour of silicon nitride", Materials Science Engineering: A, 422, 1-2, (2006), 66-76
- [Sch93] G. Schneider, G. Petzow, "Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1993), ISBN 0-7923-2361-0
- [Sch02] F. Scholz, "Electroanalytical Methods", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-42229-3 (2002)
- [Sei01] H. Seifert, J. Peng, F. Aldinger, "Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics", Journal Alloys and Compounds, 320, 1, (2001), 251-261
- [Sei98] H. Seifert, H. Lukas, F. Aldinger, "Development of Si-B-C-N Ceramics Supported by Constitution and Thermochemistry", Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 102, (1998), 1309-1313
- [She99] D. Sherman, D. Brandon, "Mechanical Properties of Hard Materials and Their Relation to Microstructure", Advanced Engineering Materials, 1, 3-4, (1999), 161-181
- [Sim05] E. Sima-Ella, T. Mays, "Analysis of the oxidation reactivity of carbonaceous materials using thermogravimetric analysis", Journal of thermal analysis and Calorimetry, Vol. 80, (2005), 109-113
- [Sin12] M. Singh, "Low Temperature Processing and Electrochemical Characterization of Phosphate Based Cathode Materials and Electrolytes for Li-Ion Batteries", Dissertation, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth, (2012)
- [Smi03] D. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, "Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories" Journal of American Ceramic Society, 86, 1, (2003), 105-111
- [Spi09] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, "Moderne Röntgenbeugung", Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, (2009), ISBN 978-3-8351-0166-1
- [Sun13] L. Sun, M. Liu, L. Zheng, X. Lu, J. Wang, Z. Hu, "Reaction Synthesis and Mechanical Properties of $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ", Journal of the American Ceramic Society, 96, 7, (2013), 2264-2268
- [Tai97] Texas Instruments, "DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer Operator's Manual", TA Instruments Inc., New Castle, (1997)
- [Tho09] D. Thompson, Y. Zhang, "Preparation and Characterization of $\text{MM}'\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ Ceramics", Key Engineering Materials, 403, (2009), 3-6
- [Tok93] M. Tokita, "Mechanism of Spark Plasma Sintering", Journal of Powder Technology Japan, 30, 11, (1993) 790-804

- [Ton07] Q. Tong, J. Wang, Z. Li, Y. Zhou, "Low-temperature synthesis/densification and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prepared with Li_2O additive", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, (2007), 4767-4772
- [Tor61] N. A. Toropov, I. A. Bondar, "Silicates of Rare Earth Elements Communication VI Phase Diagrams of the Binary Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and Comparison of these Silicates", *Russian Chemical Bulletin*, 10, 8, (1961), 1278-1285
- [Uen05] S. Ueno, D. Jayaseelen, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki, H. Lin, „Development of EBC for Silicon Nitride“, *Key Engineering Materials*, 287, (2005), 449-456
- [Uen06] S. Ueno, T. Ohji, H. Lin, "Designing lutetium silicate environmental barrier coatings for silicon nitride and its recession behaviour", *Journal of Ceramic Processing Research*, 7, 1 (2006), 20-23
- [Ver03] Verband der Keramischen Industrie e.V., "Brevier Technische Keramik", Fahner Verlag Lauf, (2003), ISBN 3-924 158-77-0
- [Wan96] C. Wang, X. Pan, M. Hoffmann, R. Cannon, M. Ruhle, „Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride“, *Journal of American Ceramic Society*, 79, 3, (1996), 788-792
- [Wan10] H. Wang, Q. Li, H. Wang, H. Liu, T. Cui, Y. Ma, „Design of Superhard Ternary Compounds under High Pressure: SiC_2N_4 and Si_2CN_4 “, *Journal Physical Chemistry*, 114, 18, (2010), 8609-8613
- [Wat09] J. B. Watchman W. R. Cannon, M. J. Matthewson, "Mechanical Properties of Ceramics", John Wiley & Sons, (2009), ISBN 978-0-471-73581-6
- [Wat99] K. Watari, K. Hirao, M. Toriyama, K. Ishizaka, "Effect of Grain Size on Thermal Conductivity of Si_3N_4 ", *Journal of American Ceramic Society*, 82, 3, (1999), 777-779
- [Xie10] R.-J. Xie, N. Hirotsaki, Y. Li, T. Takeda, "Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications", *Materials*, 3, (2010), 3777-3793
- [Xie13] R. Xie, H. Hintzen, "Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review", *Journal American Ceramic Society*, 96, 3, (2013), 665-687
- [XPe09] X'Pert Highscore Plus, "manual", Version 2.2e (2.2.5), Panalytical B.V., Almelo, Netherlands (2009), PDF-4 Plus (4.13.0.6), International Center for Diffraction Data, ICDD (2013)
- [Yin94] Y. Yin, J. Binner, T. Cross, "Oxidation behaviour of carbon fibers", *J. Mater. Sci.*, 29, (1994), 2250-2254
- [Yam87] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, „Preparation of Lithium Silicon Nitrides and Their Lithium Ion Conductivity“, *Solid State Ionics*, 25, (1987), 183-191
- [Yos95] M. Yoshimura, T. Nishioka, A. Miyake, "Grain Size Controlled High-Strength Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103, 4, (1995), 407-408
- [You93] R. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, (1993), ISBN 0-19-855912-7
- [Zeu11] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, „Nitridosilicate und Oxonitridosilicate: von keramischen Materialien zu struktureller und funktioneller Diversität“, *Angewandte Chemie*, 123, (2011), 7698-7920

-
- [Zha06] H. Zhang, T. Horikawa, K. Machida, „Preparation, Structure and Luminescence Properties of $Y_2Si_4N_6C:Ce^{3+}$ and $Y_2Si_4N_6C:Tb^{3+}$ “, Journal of the Electrochemical Society, 153, 7, (2006), 151-154
- [Zho11] Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Y. Yoshizawa, K. Hirao, “A tough Silicon Nitride Ceramic with High Thermal Conductivity”, Advanced Materials, 23, (2011), 4563-4567
- [Zhu10] X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao, T. Ishigaki, Y. Sakka, “Potential use of only Yb_2O_3 in producing dense Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering”, Science and Technology of Advanced Materials, 11, (2010), 1-11
- [Zhu05] X. Zhu, K. Hirao, „Reaction-Formed Porous $Yb_4Si_2N_2O_7$ Materials with Uniform Open-Cell Network Structure“, Journal American Ceramic Society, 88, 4, (2005), 1353-1355
- [Zie87] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, „Review: Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride“, Journal of Materials Science, 22, (1987), 3041-3086

VERÖFFENTLICHUNGEN

Im Rahmen der Dissertation, entstanden mehrere Veröffentlichungen in Form von Poster, Vorträgen und schriftlichen Beiträgen in Fachzeitschriften, in denen die wissenschaftlichen Arbeiten und Ergebnisse präsentiert wurden. Zusätzlich wurde ein Patent angemeldet.

Posterbeiträge

P. Pontiller, E. Fuchs, Z. Negahdari, M. Willert-Porada, "Influence of the carbon fiber treatment for the synthesis of C-fiber-reinforced Silicon Nitride ceramics", Materials Science Engineering, MSE, Darmstadt, 2010

(oral Poster) P. Pontiller, Z. Negahdari, M. Willert-Porada, "New Material and Processing Concept for Si₃N₄ Ceramics", Deutschen Keramischen Gesellschaft DKG-Jahrestagung, Nürnberg, 2012

Konferenzvorträge

Z. Negahdari, P. Pontiller, M. Willert-Porada, "Rare earth Silicate based Environmental Barrier Coating on Silicon Nitride ceramics"; Functionally Graded Materials, FGM, Guimaraes, 2010

P. Pontiller, "Carbon fiber treatment for the synthesis of C-fiber-reinforced Silicon Nitride ceramics", Summerschool DFG-Graduiertenkolleg 1229, Bad Berneck, 2010

P. Pontiller, "Porous, tough and oxidation-stable Si₃N₄-Ceramic", 38. Arbeitskreis „Verstärkung keramischer Werkstoffe“, Bremen, 2011

P. Pontiller, "New material concept for porous, tough and oxidation-stable Si₃N₄-Ceramics", Summerschool DFG-Graduiertenkolleg 1229, Pommersfelden, 2011

P. Pontiller, "New material and processing concept for Si₃N₄ ceramics", Summerschool DFG-Graduiertenkolleg 1229, Muggendorf, 2012

P. Pontiller, "New material and processing concept for Si₃N₄ ceramics", Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, CMCEE, Dresden, 2012

P. Pontiller, "New material and processing concept for Si₃N₄ ceramics", Materials Science and Engineering, MSE, Darmstadt, 2012

P. Pontiller, "High Temperature Behavior of Si₃N₄ and Yb₂SiO₅ Coated Carbon Fibers for Silicon-Nitride CMC", Summerschool DFG-Graduiertenkolleg 1229, Pommersfelden, 2013

Schriftliche Beiträge

M. Willert-Porada, P. Pontiller, H.-S. Park, A. Rosin, "Laser-Assisted Microwave Plasma Processing of Ceramic Coatings", Journal Ceramic Science and Technology, 4, 1, 1-10, (2013);

P. Pontiller, M. Willert-Porada, "High Temperature Behavior of Si₃N₄ and Yb₂SiO₅ Coated Carbon Fibers for Silicon Nitride CMC", Advanced Engineering Materials, 16, 556–564 (2013)

Mamoru Omori, Toshiyuki Hashida, Monica Willert-Porada, Peter Pontiller, "Silicon nitride sintered materials and their fabrication", (2013), 2013-228504 (Patent)

LEBENS LAUF

persönliche Daten

Name	Peter Pontiller-Schymura
Geburtstag	21.1.1983
Geburtsort	Trostberg an der Alz
Familienstatus	verheiratet

Ausbildung

09/1993 – 05/2002	Hertzhaimer-Gymnasium, Trostberg allgemeine Hochschulreife
09/2003 – 03/2007	Universität Augsburg, Bachelor of Science in Materialwissenschaften, Abschlussarbeit: „ <i>Systematische Untersuchung des Scherverhaltens weicher Objekte in wässrigem Medium</i> “
03/2007 – 07/2009	Universität Augsburg, Master of Science in Materialwissenschaften, Abschlussarbeit: „ <i>Charakterisierung des Metall- Isolator Übergangs von V_2O_3 mit akustischen Oberflächenwellen</i> “

Berufserfahrung

01/2010 – 11/2010	Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Graduierten Kolleg 1229, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung
11/2010 – 02/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth, Mitglied im Graduiertenkolleg 1229
02/2013 – 05/2013	Forschungsaufenthalt am Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku Universität, Japan
seit 05/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth, Assoziiertes Mitglied im Graduiertenkolleg 1229