

Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff

Von Horst Lange *, Gerhard Wötting und Gerhard Winter

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Aufgrund der günstigen Eigenschaftskombination von Siliciumnitridkeramik – hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, große Härte und geringe Dichte – ist dieser Werkstoff von großem Interesse für Hochleistungsanwendungen im Maschinen-, Motoren- und Turbinenbau. Die Basis der Siliciumnitridkeramik bilden hochwertige Si_3N_4 -Pulver, die nach der Formgebung zum Fertigteil gesintert werden. Dieser Beitrag berichtet über die Anforderungen, die an keramikgeeignete Si_3N_4 -Pulver gestellt werden, die kommerziell betriebenen und sich in der Entwicklung befindenden Verfahren zur Pulver- und Werkstoffherstellung sowie über die Werkstoffeigenschaften. Chemie und chemische Verfahrenstechnik spielen eine wichtige Rolle bei den Bestrebungen, durch stetige Verbesserung der Qualität von Pulver- und Werkstoffeigenschaften sowie der Wirtschaftlichkeit der Pulver- und Bauteilherstellung die Grundlage für einen breiten Einsatz der Siliciumnitridkeramik zu schaffen.

„Wollte man sich geologischen Phantasien hingeben, so könnte man sich vorstellen, das Silicium sei in der Bildungsphase unseres Planeten, wo sich die Elemente zu den Verbindungen vereinigt, die seine Rinde und Gebirgsmassen ausmachen, mit Stickstoff in Verbindung getreten, und das noch glühende Stickstoffsilicium habe sich, mit Wasser in Berührung kommend, in Kieselsäure und Ammoniak zersetzt. So sei ursprünglich der Ammoniak entstanden, durch welches bei dem ersten Auftreten der lebenden Natur der Stickstoff in die entstehenden organischen Verbindungen eingeführt worden ist.“

H. Sainte-Claire Deville und F. Wöhler [**]

1. Einleitung

In Fortführung erster Spekulationen von *Deville* und *Wöhler*^[1] zog das Siliciumnitrid als möglicher Rohstoff zur technischen Herstellung von Ammoniak erstmals größere Aufmerksamkeit auf sich. Patentschriften aus den Jahren von 1899 bis 1921 beschreiben die technische Ammoniaksynthese durch Erhitzen von Si_3N_4 mit Lösungen oder Dispersionen basischer Oxide, Hydroxide oder Salze durch Erhitzen in Gegenwart von Wasserdampf oder durch Glühen unter Wasserstoff^[2–11]. Durch die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens wurde jedoch dieser Syntheseweg nie praktisch eingesetzt. Daher ist es auch nicht erstaunlich, daß in der Folgezeit das Interesse an Siliciumnitrid zunächst spürbar nachließ.

Dieser Stoff fand erneut starke Beachtung, als entdeckt wurde, daß er sich zu einem keramischen Werkstoff verarbeiten läßt, der die Anwendungsgrenzen, die metallartigen Materialien vor allem bei kombiniert auftretender thermisch-mechanischer Belastung in korrosiver Umgebung ge- steckt sind, erheblich erweitern kann.

[*] Dr. H. Lange
PK-F. Bayer AG
W-4150 Krefeld-Uerdingen
Dr. G. Wötting
Cremer Forschungsinstitut
W-8633 Rödental
Prof. Dr. G. Winter
Hermann C. Starck Berlin GmbH + Co KG
W-3380 Goslar

[**] „Über die direkte Bildung des Stickstoffsiliciums“ in *Ann. Chem. Pharm.*
34 (1859) 248.

2. Siliciumnitrid als keramischer Werkstoff

Siliciumnitrid kann in vielen Bereichen als hochbelastbarer Werkstoff eingesetzt werden: im chemischen Apparatebau, in der Verschleißtechnik, bei der Metallbearbeitung, in der Energietechnik und vor allem als Konstruktionsmaterial im Maschinen-, Motoren- und Turbinenbau^[12–24]. Die Gründe für die vielfältige Verwendbarkeit sind in der Kombination von Härte, Verschleißfestigkeit, chemische Beständigkeit, geringer Dichte und hoher mechanischer Festigkeit bis zu Temperaturen von 1300 °C zu suchen. Si_3N_4 -Keramikauteile in Verbrennungsmotoren versprechen eine Reihe von Vorteilen, beispielsweise höhere Wirkungsgrade durch bessere Kraftstoffausnutzung infolge höherer Betriebstemperatur, geringere Ansprechzeiten durch geringes spezifisches Gewicht oszillierender oder rotierender Komponenten (Ventile, Kolben, Turbolader, Turbinenräder) und längere Wartungsintervalle durch ein allgemein verbessertes Verschleißverhalten.

Siliciumnitridkeramik kann entweder durch Formgebung von Si-Pulver mit nachfolgender Nitridierung oder durch Sintern von Formteilen aus Si_3N_4 -Pulver hergestellt werden^[25, 26]. Der erste Weg führt zunächst mit vernachlässigbarer Sinterschwindung zu einem porösen, reaktionsgebundenen Werkstoff (RBSN = reaction bonded silicon nitride), der entweder direkt eingesetzt wird oder gegebenenfalls in einem anschließenden Sinterschritt zum sogenannten SRBSN (sintered RBSN) nachverdichtet werden kann^[25–30]. Die so erhaltene Keramik eignet sich beispielsweise als Tiegel, Be-gasungslanzen, Flußleitelemente oder Lötformen für den Einsatz in der Schmelzmetallurgie. Der zweite Weg, über den

an dieser Stelle umfassend berichtet wird, führt zu einer sehr hochwertigen Si_3N_4 -Keramik, die besonders für den Motoren- und Hochleistungsmaschinenbau interessant ist.

Eine Siliciumnitridkeramik, die ihre werkstofftechnischen Vorteile zuverlässig ausspielen soll, erfordert eine perfekte und wirtschaftliche Beherrschung des gesamten Fertigungsprozesses. Bei diesem wird Si_3N_4 -Pulver als Ausgangsmaterial eingesetzt, das nach Aufbereitung und Formgebung zum keramischen Bauteil gesintert wird. Durch eine präzise Nachbearbeitung entsteht anschließend das fertige Konstruktionsteil (Abb. 1).

Variierende Eigenschaften des Keramikpulvers – beispielsweise partikuläre Verunreinigungen oder eine undefinierte Morphologievielfalt der Partikel in Form regelloser, mehr oder weniger stark agglomerierter Knollen, Fasern und Whisker sowie während der Verarbeitung eingeschleppte Fremdpartikel – induzieren bruchauslösende Gefügefehler, die in den jeweils folgenden Prozeßschritten im Verlauf der Bauteilfabrikation nicht mehr ausgeheilt werden können. Das Ergebnis sind minderwertige Produkte mit nicht akzeptabler Funktionszuverlässigkeit. Da pulverbhängige Fehlerquellen vom Bauteilhersteller kaum mehr zu beheben sind, muß der Pulverhersteller extrem gleichförmige Pulverqualitäten liefern. Um Kontaminationen mit Fremdpartikeln aus der Umgebungsluft zu vermeiden, wird eine Verlegung der Pulveraufbereitung, Formgebung und Sinterung in Reinräume diskutiert^[31, 32]. Der positive Effekt solcher Maßnahmen, die die Festigkeit und Zuverlässigkeit steigern, wurde

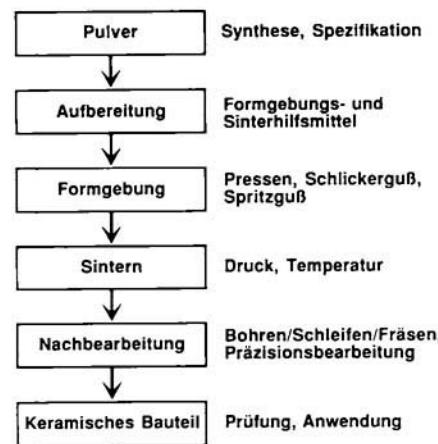


Abb. 1. Verfahrensablauf vom Pulver zum keramischen Bauteil.

bereits mehrfach beschrieben^[33, 34]. Auch bei der Formgebung, Sinterung und Nachbearbeitung können Fehler induziert werden, und diese keinesfalls trivialen Probleme müssen überzeugend gelöst werden, um eine wirtschaftliche Bauteilproduktion im Maßstab großer Serien zu ermöglichen. Hierbei spielt die Chemie eine wichtige Rolle, da bei Pulversynthese und Bauteilherstellung viele zum Teil sehr grundätzliche Fragen der Festkörperchemie, Oberflächenchemie, Triboochemie und chemischer Verfahrenstechnik auftreten^[26, 35].



Horst Lange, geboren 1957 in Enkhausen (Sauerland), studierte von 1975 bis 1981 Chemie an der Universität Dortmund. 1983 beendete er bei Prof. Naumann seine Promotion über Perfluoralkylzink- und -cadmiumverbindungen und ging für ein Jahr als Postdoktorand zu Prof. Shreeve an die University of Idaho. Seit 1985 ist er bei der Bayer AG (Uerdingen) beschäftigt, seit 1989 als Leiter der Arbeitsgruppe Ingenieurkeramik.



Gerhard Wötting, geboren 1951 in Marktredwitz (Oberfranken), studierte von 1969 bis 1977 Werkstoffwissenschaften an der Fachhochschule Selb/Regensburg und der Technischen Universität Berlin mit den Schwerpunkten Glas und Keramik. 1982 promovierte er mit einer Arbeit über das Sinterverhalten von Siliciumnitridpulvern bei Prof. Hausner. Von 1981 bis 1987 war er wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Werkstoff-Forschung der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Köln. Seit 1987 ist er mit Entwicklungsarbeiten im Bereich Werkstofftechnik/Hochleistungskeramik am Cremer Forschungsinstitut, Rödental, beschäftigt.



Gerhard Winter, geboren 1937 in Klein-Mohrau (Sudetenland), studierte von 1957 bis 1963 Chemie an der Universität Tübingen. 1966 promovierte er mit einer Arbeit über Graphiteinlagerungsverbindungen bei Prof. Rüdorff und trat 1967 in die Bayer AG ein. Seit 1986 hat er einen Lehrauftrag an der Universität-Gesamthochschule Siegen. Winter ist Leiter der Forschung und Entwicklung der Firma Hermann C. Starck, Berlin. Außerdem ist er einer der Autoren des Buchs „Industrielle Anorganische Chemie“.

3. Die Struktur von Si_3N_4 – Ursache für Härte, Beständigkeit und Festigkeit

Kristallines Siliciumnitrid kommt in zwei hexagonalen Modifikationen α und β vor, die aus einem dreidimensionalen Netz von SiN_4 -Tetraedern aufgebaut sind^[36, 37]. Die starre Struktur und die vorwiegend kovalenten Si-N-Bindungen sind die Ursache für die außergewöhnliche Härte, chemische Beständigkeit und Festigkeit dieses Materials.

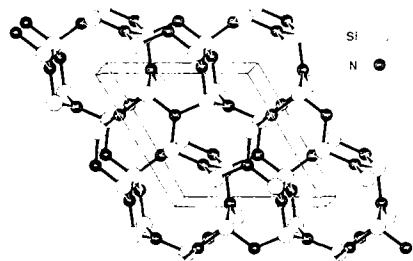


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Kristall. Blickrichtung annähernd entlang c .

Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Kristall. Die Elementarzelle enthält eine Si_6N_8 -Einheit^[38]. In c -Richtung sind Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 0.15 nm vorhanden, die für die Diffusion, auch größerer Atome, eine gewisse Rolle spielen können. Die Elementarzellen der α -Phase bestehen aus $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ -Einheiten^[24], da hier in c -Richtung keine Kanäle auftreten, ist die Fremdatomdiffusion deutlich erschwert (Abb. 3).

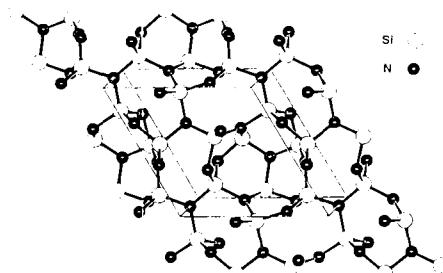


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Kristall. Blickrichtung annähernd entlang c .

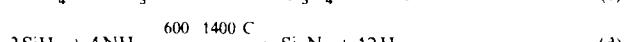
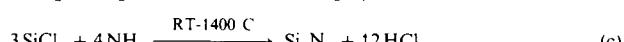
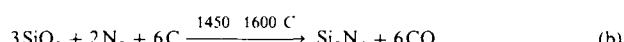
In den frühen Arbeiten über die Bedingungen, die zur bevorzugten Bildung der α - oder der β -Phase führten, wurde vermutet, daß die α -Phase eine sauerstoffstabilisierte Tieftemperaturmodifikation mit einem schmalen Existenzbereich entsprechend der Summenformel $\text{Si}_{11.4-11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.3-0.5}$, also eigentlich eine Oxinitridphase ist^[36, 40-42]. Zur Bildung der α -Phase benötigt man jedoch deutlich weniger Sauerstoff als zunächst angenommen wurde^[43], und durch Abscheidung aus der Gasphase konnten sehr sauerstoffarme $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Einkristalle hergestellt werden^[39, 44-47]. Heute betrachtet man α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ als polymorphe Modifikationen. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ gilt als stabile Tieftemperaturmodifikation, da einerseits der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt eines Pulvers um so höher liegt, je niedriger die Synthesetemperatur, und da andererseits die $\alpha \rightarrow \beta$ -Transformation erst bei Temperaturen $> 1650^\circ\text{C}$ abläuft. Eine

$\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung konnte, möglicherweise infolge kinetischer Hemmung, bisher noch nicht beobachtet werden.

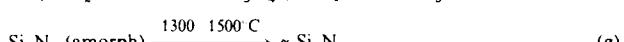
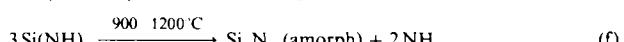
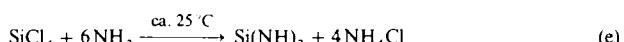
Der α/β -Gehalt kommerziell erhältlicher Si_3N_4 -Pulver wird üblicherweise mit Röntgenbeugung bestimmt^[48, 49]; aber auch IR-^[50-52] und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie lassen sich gut einsetzen^[53-55]. Dabei liefert die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie nicht nur Informationen zur Unterscheidung und Quantifizierung der kristallinen Phasen, sondern auch amorphes Si_3N_4 läßt sich bestimmen^[54]. Diese Methode ist auch zum Studium von Sintervorgängen geeignet^[56, 57].

4. Die Synthese von Si_3N_4 -Pulver

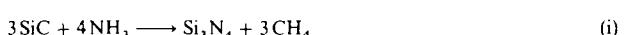
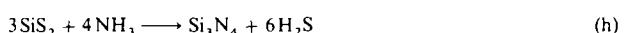
Zur technischen Herstellung qualitativ hochwertiger Si_3N_4 -Pulver sind vor allem drei Synthesewege wichtig (siehe Abschnitte 4.2 bis 4.4): die Nitridierung von Siliciumpulver^[58-61] [Gl. (a)], die carbothermische Reduktion von SiO_2 unter Stickstoff- [Gl. (b)] oder Ammoniakatmosphäre^[62-66] und die Ammonolyse reaktiver Siliciumverbindungen^[67-71] [Gl. (c) und (d)].



Anders als die Direktnitridierung oder die carbothermische Reduktion führen die Ammonolysen nicht direkt zu kristallinem Si_3N_4 . Zunächst bildet sich das äußerst hydrolyseempfindliche Siliciumdiimid [Gl. (e)], das über amorphes Si_3N_4 in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umgewandelt werden muß [Gl. (f) und (g)]^[67-69, 72].

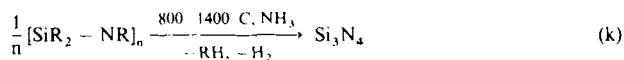


Eine Reihe weiterer Reaktionen [Gl. (h)^[73-75], (i)^[76], (j)^[77, 78]] konnten aus technisch-wirtschaftlichen Gründen, meist infolge zu aufwendiger Reaktionsführung, zu geringen Stoffumsätzen oder der Entwicklung unerwünschter Partikelmorphologien, keine Bedeutung erlangen.



Auch aus Silazanen [Gl. (k)] oder Siloxanen ist Si_3N_4 über pyrolytische bzw. carbothermische Abbaureaktionen herstellbar^[79]. Aufgrund der vergleichsweise aufwendigen Herstellung und Handhabung von Silazanen ist dieser Weg weniger für die Pulversynthese als vielmehr für die Herstellung von Si_3N_4 -Fasern oder -Beschichtungen interessant, da sich geeignete aufgebaute Polymere gut verspinnen oder aus der

Schmelze oder Lösung auftragen lassen und mit einer keramischen Ausbeute von ca. 60–80% pyrolysiert werden können. Prinzipiell interessant sind Silazane aber auch als Binden- oder Plastifizierungsmittel bei der Pulverformgebung von Si_3N_4 -Pulver durch Pressen oder Spritzguß, da sie bei der Pyrolyse letztlich zu Si_3N_4 abgebaut werden.



4.1. Anforderungen an die Pulvereigenschaften

Die folgenden chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmen, ob ein Si_3N_4 -Pulver für die Hochleistungskeramik geeignet ist: Reinheit, Kristallinität, Partikelform, Partikelgrößenverteilung, Agglomerationszustand der Partikel, Phasengehalt, aber auch technologische Eigenschaften, wie gute Verarbeitbarkeit in den verschiedenen Pulverformgebungsverfahren und gute Sinteraktivität.

Um die während des Sintervorgangs unvermeidliche Volumenverminderung (Schwindung) zu minimieren sowie bei der Gefügeverdichtung Dichtegradienten im Formteilvolumen zu vermeiden, muß bei der Pulverformgebung eine möglichst hohe, aber auch gleichförmige Packungsdichte der Partikel erzielt werden. Dies läßt sich über definierte Partikelgrößenverteilungen, eine kugelförmige (globulare) Partikelform, mittlere Teilchengrößen kleiner 1 µm und Ausschluß von groben oder hart agglomerierten Partikeln erreichen. Diese Faktoren sowie ein definierter C- und O-Gehalt, der Ausschluß von Fremdpartikeln und ein hoher Gehalt an $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase sind wichtige Charakteristika besonders sinteraktiver Pulver und begünstigen eine homogene Gefügebildung während des Sinterns. Für das Beeinflussen der Sinteraktivität des Pulvers gilt in grober Näherung: je feiner die Partikel, je höher die Sinteraktivität. Da bei feineren Partikeln jedoch die Verarbeitbarkeit des Pulvers immer schwieriger wird (Staubentwicklung, schlechtes Verdichtungsverhalten, hohe Sinterschwindung), müssen auf der Suche nach universell einsetzbaren Pulvern natürlich häufig Kompromisse zwischen gegenläufigen Forderungen eingegangen werden. Dadurch sind aber auch spezielle Pulverdesigns möglich, d. h. maßgeschneiderte Pulver mit besonderen Vorzügen in bestimmten Verarbeitungsprozessen können hergestellt werden. Ein frei fließendes, nicht staubendes und gut zu verdichtendes Si_3N_4 -Pulvergranulat zur Befüllung automatisch arbeitender Pressen mag diesen Punkt als Beispiel illustrieren.

Manche Pulvereigenschaften, beispielsweise der α/β -Phasengehalt, müssen bereits während der Synthese festgelegt werden, andere Eigenschaften, etwa die Feinheit, eine bestimmte Partikelgrößenverteilung und der C/O-Gehalt, können noch im Anschluß an die Synthese durch geeignete Aufbereitungsverfahren (Mahlung, Sichten und Glühprozesse) beeinflußt werden. Um den Aufbereitungsaufwand möglichst gering zu halten, wird man bestrebt sein, möglichst viele der geforderten Eigenschaften schon durch das Synthese- verfahren sicherzustellen. In welchem Umfang dies verfahrenstechnisch durchführbar und wirtschaftlich sinnvoll ist, hängt natürlich von der Art des eingeschlagenen Synthesewegs ab.

4.2. Si_3N_4 -Herstellung durch Direktnitridierung von elementarem Silicium

Die Direktnitridierung von elementarem Silicium – also der Prozeß, der vor über 80 Jahren Si_3N_4 erstmals in zweifelsfreier Stöchiometrie lieferte^[80] – ist immer noch der dominierende industrielle Syntheseweg von Siliciumnitrid^[45–46]. Die wesentlichen Verfahrensschritte sind die Nitridierung des eingesetzten Siliciums, ein Mahlprozeß sowie die abschließende Reinigung des Rohpulvers (Abb. 4).

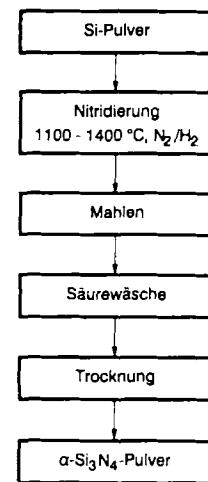


Abb. 4. Verfahrensablauf der Si_3N_4 -Herstellung durch Direktnitridierung.

Durch Wahl unterschiedlich reiner Siliciumpulver läßt sich bereits die Grundreinheit des entstehenden Si_3N_4 -Pulvers beeinflussen. Neben dem handelsüblichen, preiswerten, metallurgischen Silicium verschiedener Reinheitsstufen ist es möglich, Halbleiter Silicium, ein Rohstoff von extrem hoher Reinheit, für hochreine Si_3N_4 -Pulverqualitäten einzusetzen^[81].

Die Synthesereaktion, bei der Si-Pulverschüttungen entweder diskontinuierlich in Kammeröfen oder kontinuierlich in Schuböfen gemäß Gleichung (a) ($\Delta H = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit Stickstoff umgesetzt werden, läuft erst oberhalb von 1100°C mit befriedigender Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Kinetik hängt stark von der Feinheit und der chemischen Reinheit des eingesetzten Siliciumpulvers ab^[60, 61, 82, 83]. Insbesondere Spuren von Eisen katalysieren die Nitridierung^[82, 84] und der stark exotherme Verlauf dieser Reaktion erfordert eine sorgfältige Prozeßführung. Allgemein begünstigen niedrige Temperaturen und der Zusatz von H_2 zum Nitridergas die Bildung der gewünschten α -Phase^[60, 61, 85]. Zu hohe Temperaturen fördern einerseits die Bildung der unerwünschten β -Phase, bewirken andererseits eine starke Versinterung der aus Si_3N_4 -Primärpartikeln bestehenden Agglomerate und verursachen so letztlich einen höheren Aufwand beim Mahlen des Produktes. Eine exakte Reaktionsführung ist ferner notwendig, um einen durch die Exothermie der Reaktion induzierten, unkontrollierten Wärmestau im Pulverbett und damit eine Temperaturerhöhung über den Siliciumschmelzpunkt hinaus zu vermeiden^[60, 61, 82]. Eine zu starke Wärmeentwicklung nach Einsetzen der Reaktion kann durch Reduktion des Nitridergasangebotes abgefangen („Exothermesteuerung“^[86]) oder durch eine geeignete, meist empirisch

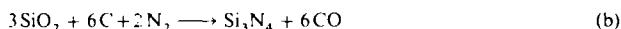
ermittelte und auf die Nitridierkinetik des Pulvers, die Pulverschüttichte und -zuladung sowie auf den Ofentypus abgestimmte Temperaturlöpführung vermieden werden^[60, 61, 82].

Nach der Synthese wird das versinternde Si_3N_4 -Rohprodukt zunächst grob zerkleinert und anschließend auf die gewünschte Partikelfeinheit gemahlen. Je nach Aufbereitungsverfahren wird eventuell anfallender Metallabrieb aus den Mahlschritten durch eine abschließende Säurewäsche entfernt.

Eine Variante des beschriebenen Wegs der Direktnitridierung ist die sogenannte SHS-Synthese (self-propagating high-temperature synthesis)^[87–90], bei der die Reaktion unter erhöhtem N_2 -Druck nach lokaler Entzündung, ähnlich der Thermitereaktion, in Form einer äußerst rasch fortschreitenden Verbrennung abläuft^[91–95]. Die Reaktionszone kann unter diesen Bedingungen mit Geschwindigkeiten bis zu 0.1 m s^{-1} durch das Pulverbett wandern, wobei Temperaturen > 1700°C erreicht werden. Es entsteht ein Produkt mit sehr hohem β - Si_3N_4 -Anteil ($\beta > 95\%$), das die übliche Aufbereitung (Mahlung und Säurewäsche) erfordert^[95]. Die Frage, inwieweit sich auch Si_3N_4 -Pulver mit hohem β -Gehalt zur Herstellung von Si_3N_4 -Hochleistungskeramik eignen, wurde in der Vergangenheit zwar vereinzelt positiv beantwortet^[96, 97], wird aber bei der Untersuchung der SHS-Pulver neu gestellt werden müssen^[95]. Bei der weiteren Entwicklung des SHS-Wegs, der auch andere refraktäre Verbindungen liefert^[87–90, 94], bleibt abzuwarten, ob eine gezielte Phasensteuerung und die Umsetzung in den großtechnischen Maßstab kostengünstig gelingt. Ob der SHS-Weg auch die direkte Herstellung qualitativ hochwertiger gesinterter Bauteile erlaubt, ist noch nicht geklärt.

4.3. Si_3N_4 -Herstellung durch carbothermische Reduktion

Bei diesem Verfahren wird ein Gemisch aus feinpulvrigem SiO_2 und Kohlenstoff in einer strömenden N_2 -Atmosphäre bei Temperaturen um 1500°C zur Reaktion gebracht, wobei über eine Reihe von Teilreaktionen beispielsweise über die Gleichungen (l), (l) und (m) entsprechend der Gesamtreaktion (b) Si_3N_4 gebildet wird.



Da preiswerte und in großen Mengen verfügbare Silicate als Rohstoffe eingesetzt werden können, widmete man der carbothermischen Reduktion bereits zu Anfang der technischen Herstellung von Si_3N_4 als Grundstoff für die Ammoniaksynthese besondere Aufmerksamkeit^[5–11, 98]. Der chemischen Reinheit und der Partikelmorphologie wurden keine Beachtung geschenkt; vielmehr setzte man den Reaktionsgemischen aus Quarzsand, Silicaten, Kohle und Koks sogar geringe Mengen verschiedener Metalloxide zu, um die Reaktionstemperatur zu erniedrigen. Durch Säurewäsche und oxidatives Behandeln gelang eine erste Reinigung des Produktes von metallischen Verunreinigungen und nicht umgesetztem Kohlenstoff^[11].

Moderne Herstellungsverfahren kontrollieren bereits über die chemische Reinheit der Ausgangsstoffe die Produkt-

reinheit. Neben hochreinen, synthetischen Stoffen aus Pyrolyse^[62] oder Sol-Gel-Reaktionen^[63, 99, 100] können auch natürliche Rohstoffe, wie Quarzsand^[98] oder Tonminerale^[101], dann natürlich zu Lasten der Reinheit, eingesetzt werden. Obwohl die Stöchiometrie der Gesamtreaktion lediglich ein SiO_2/C -Gewichtsverhältnis von 1:0.4 verlangt, erfordert die Praxis doch einen wesentlich höheren C-Überschuss, so daß mit SiO_2/C -Gewichtsverhältnissen im Bereich von 1:2 bis 1:10 gearbeitet wird^[62–66, 102, 103]. Besonders gute Resultate lassen sich mit extrem feinteiligen SiO_2 - und C-Pulvern, wie sie z. B. aus Gasphasenpyrolysen gewonnen werden, erzielen^[62, 103, 104]. Eine intensive Homogenisierung des Gemisches ist unerlässlich für einen gleichmäßigen und vollständigen Reaktionsablauf. Als Alternative bieten sich Verfahren an, die über Polykondensationsreaktionen von Siliciumhalogeniden mit polymerisierbaren Alkoholen wie Furfurol zu gut handhabbaren, granulierfähigen Polymerisaten führen, in denen Si, O und C in ultradisperser Verteilung vorliegen. Thermisches Cracken dieser Polymerisate führt zu einem äußerst homogenen SiO_2/C -Gemisch, das bei der carbothermischen Reduktion eingesetzt werden kann^[105].

Da die carbothermische Reduktion reversibel sein kann, wird das entstehende CO aus dem System entfernt. In der Praxis, in der die Reaktion kontinuierlich in Schuböfen oder Drehrohren oder diskontinuierlich in Kammeröfen durchgeführt wird, hält man den CO-Partialdruck durch Spülen mit N_2 niedrig. Obwohl generell die Si_3N_4 -Bildungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, muß beachtet werden, daß oberhalb von 1450°C , abhängig vom CO-Partialdruck, auch steigende Mengen des nicht mehr abzutrennenden SiC gebildet werden^[65, 99, 106] (Abb. 5).

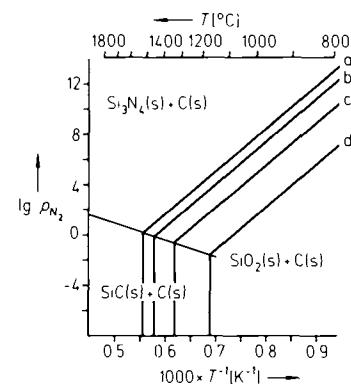


Abb. 5. Stabilitätsdiagramm des Systems $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ bei unterschiedlichen CO-Partialdrücken [106], wobei alle Verbindungen sich im festen Zustand (s) befinden. p_{CO} : a) 1 atm, b) 0.345 atm, c) 0.1 atm, d) 0.01 atm.

Zur Kontrolle von Partikelgröße und Partikelmorphologie ist es günstig, dem Reaktionsgemisch globulare Si_3N_4 -Partikel oder Si_3N_4 -Whisker als Keime zuzusetzen^[66]. Da auch Kohlenstoff als Nucleationszentrum für die Si_3N_4 -Bildung wirkt, beeinflußt seine Partikelfeinheit die Pulvercharakteristika ebenfalls. Sehr feine, oberflächenreiche C-Pulver begünstigen die Bildung globularer Si_3N_4 -Partikel, gröbere, oberflächenarme C-Pulver dagegen die Whisker-Bildung^[99, 102].

Nach dem Syntheseschritt wird das Reaktionsprodukt, damit es eine definierte Feinheit und Partikelgrößenverteilung erhält, gemahlen (Abb. 6). Durch Glühen unter Luftsauerstoff^[66], unter NH_3 oder in chlorhaltiger Atmosphä-

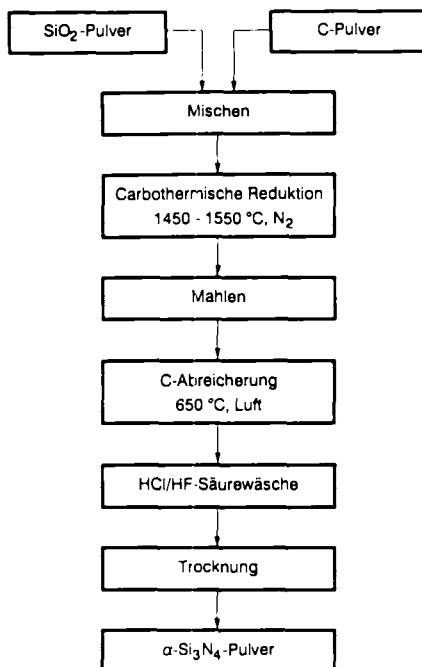


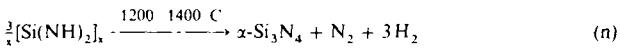
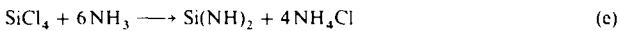
Abb. 6. Verfahrensablauf der Si₃N₄-Herstellung durch carbothermische Reduktion.

re^[107, 108] bei 600 bis 800 °C wird überschüssiger Kohlenstoff abgereichert. Falls erforderlich, kann schließlich unvollständig umgesetztes SiO₂ durch eine HF-Wäsche entfernt werden.

4.4. Ammonolyse reaktiver Siliciumverbindungen

4.4.1. Si₃N₄-Herstellung durch Reaktion von SiCl₄ mit NH₃ in flüssiger Phase

Die Arbeiten zur Untersuchung der Flüssigphasenreaktion von SiCl₄ mit NH₃ reichen zurück bis in das Jahr 1830. Persoz^[109] erhielt bei dieser Umsetzung einen weißen Niederschlag, den er für Siliciumtetraamid, Si(NH₂)₄, hielt. Später wurde dieser Niederschlag letztlich als Siliciumdiimid, Si(NH)₂, identifiziert^[67-69, 110-114]. Obwohl die Reaktion in ihrer einfachsten Form gemäß der bereits erwähnten Gleichung (e) beschrieben werden kann, zeigten weitergehende Untersuchungen einen sehr komplexen Reaktionsverlauf, der zu unterschiedlich stark polymerisiertem, sehr hydrolyseempfindlichem [Si(NH)₂]_x führt^[112]. Eine anschließende Hochtemperaturpyrolyse führt über mehrere Zwischenstufen und amorphes Si₃N₄ unter NH₃- oder N₂/H₂-Abspaltung zu stabilem, verarbeitungsfähigem α -Si₃N₄^[67-69, 112-117] [Gl. (n)]. Die Transformation von amorphem Siliciumnitrid in kristallines α -Si₃N₄ erfolgt dabei in einer diffusionskontrollierten Reaktion oberhalb von 1200 °C mit einer Aktivierungsenergie von 306 kJ mol⁻¹^[118].



Es ist bemerkenswert, daß nicht abgetrenntes NH₄Cl aus Reaktion (e) die Pyrolyse des Siliciumdiimids beeinflußt^[115].

In Abwesenheit von NH₄Cl ist Si(NH)₂ stabil bis 200 °C, verliert bei weiterer Temperaturerhöhung sukzessive NH₃, bis letztlich amorphes Si₃N₄ gebildet wird. Dagegen führt die thermische Zersetzung in Gegenwart von NH₄Cl als HCl-Lieferant zunächst zu einer Verbindung der Zusammensetzung Si₂N₃H₂Cl, die erst bei Temperaturen oberhalb von 800 °C zu amorphem Si₃N₄ abgebaut wird.

Durch Pyrolyse von Si(NH)₂ bei Temperaturen < 1473 K wird ein extrem feines, hydrolyseempfindliches, amorphes Si₃N₄-Pulver mit Primärpartikelgrößen von ca. 10 bis 30 nm und spezifischen Oberflächen größer 100 m² pro g gebildet, das bei längerem Tempern im Temperaturbereich von 1200 bis 1400 °C unter Partikelvergrößerung zu α -Si₃N₄ kristallisiert. Ab 1500 °C bildet sich verstärkt die β -Phase^[69]. Partikelmorphologie, Partikelgröße und Phasengehalt werden durch Verweilzeit, Temperatur und Verunreinigungen beeinflußt^[119, 120].

Da über die SiCl₄/NH₃-Flüssigphasenreaktion aus leicht zu reinigenden, gut verfügbaren Ausgangsstoffen ein sehr reines, feinteiliges Si₃N₄-Pulver gewonnen werden kann, wird diese auch als Diimid-Versfahren bezeichnete Reaktion mittlerweile im technischen Pilotmaßstab durchgeführt (Abb. 7). Die

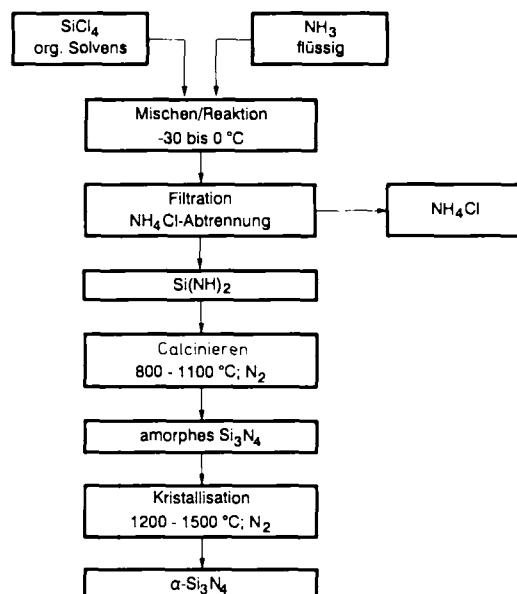


Abb. 7. Verfahrensablauf der Si₃N₄-Herstellung durch SiCl₄/NH₃-Flüssigphasenreaktionen.

SiCl₄/NH₃-Reaktion läuft in einem Zweiphasensystem aus organischem Solvens und flüssigem NH₃^[172, 116, 117, 121] oder durch Eintragen von SiCl₄-Dampf in flüssiges NH₃ ab^[122], wobei sich das als Nebenprodukt anfallende NH₄Cl in überschüssigem NH₃ löst. Der Si(NH)₂-Niederschlag wird abfiltriert, zum Entfernen von NH₄Cl-Resten mit flüssigem NH₃ gewaschen und anschließend durch Calcinen über amorphes Si₃N₄ zu α -Si₃N₄ kristallisiert. Diese Vorgehensweise hat den verfahrenstechnischen Vorteug, daß keine korrosiven NH₃/HCl-Dämpfe, wie bei thermischen NH₄Cl-Abtrennungen, entstehen. Im großtechnischen Maßstab müssen jedoch die gemäß Gleichung (o) entstehenden großen NH₄Cl-Mengen abgetrennt werden; letztlich muß dieses Be-



gleitprodukt ökonomisch günstig und ökologisch unbedenklich weiterverwendet werden.

4.4.2. Si_3N_4 -Herstellung durch Reaktion von SiCl_4 oder SiH_4 mit NH_3 in der Gasphase

Aufgrund der überwiegend homogenen Keimbildung sind Gasphasenreaktionen zur Herstellung extrem feinteiliger Pulver sehr geeignet^[123]. Nach Keimbildung und Keimwachstum in der Reaktionszone schließen sich die Partikel zu Aggregaten und Agglomeraten zusammen und können als feiner Staub abgeschieden werden (Abb. 8).

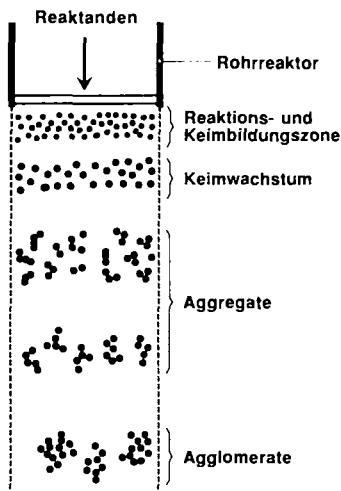
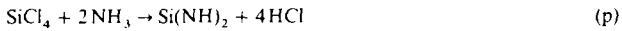


Abb. 8. Partikelbildung bei Gasphasenreaktionen [123].

Die Reaktionen von SiCl_4 oder SiH_4 mit NH_3 in der Gasphase sind sowohl aus Kostengründen als auch unter verfahrenstechnischen Aspekten von besonderem Interesse. Aus verfahrenstechnischer Sicht müssen bei Verwendung des kostengünstigen SiCl_4 die korrosiven Eigenschaften des als Begleitprodukt entstehenden Ammoniumchlorids beachtet werden. Dagegen muß beim Einsatz des teuren SiH_4 wegen dessen spontaner Entflammbarkeit an Luft eine umfangreiche Sicherheitstechnik installiert werden. Die verfahrenstechnischen Vorteile sind jedoch, daß bei Einsatz von SiH_4 nur Wasserstoff als leicht abzutrennendes Begleitprodukt entsteht. Wird SiCl_4 verwendet, kann durch günstig gewählte Verfahrensparameter der NH_4Cl -Anfall erheblich niedriger als beim Flüssigphasenverfahren gehalten werden [Gl. (p)].



Statt in aufwendigen Druckbehältern können die Gasphasenreaktionen bei Normaldruck in beheizten Rohrreaktoren (Abb. 9) durchgeführt werden, die – wie die verfahrenstechnisch ähnlichen großtechnischen Verfahren zur SiO_2 - und TiO_2 -Herstellung durch SiCl_4 - bzw. TiCl_4 -Verbrennung zeigen – eine gute technologische Basis zur kontinuierlichen Produktion sehr großer Pulvermengen sind. Ähnlich der $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Flüssigphasenreaktion bilden sich bei den $\text{SiH}_4/\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenreaktionen aufgrund kurzer Verweilzeiten der Gas- und Partikelströme in der heißen Reaktions-

zone amorphe Siliciumnitridvorstufen, die schließlich zu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallisiert werden müssen.

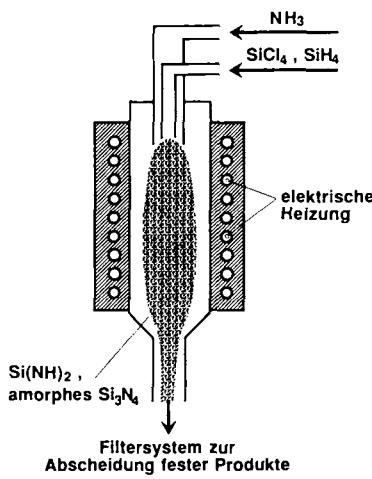


Abb. 9. Prinzip eines Gasphasenreaktors zur Si_3N_4 -Synthese aus SiCl_4 und NH_3 .

Die Umsetzung von SiH_4 mit NH_3 im Temperaturbereich von 500 bis 900 °C führt zu amorphen Pulvern mit Partikelgrößen zwischen 30 und 200 nm sowie zu BET-Oberflächen bis $26 \text{ m}^2 \text{ pro g}$ ^[70, 71]. Eigene Untersuchungen der $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenreaktion im Temperaturbereich von 300 bis 1700 °C lieferten amorphe Si_3N_4 -Vorstufen mit BET-Oberflächen bis zu $300 \text{ m}^2 \text{ pro g}$ ^[124, 125]. Aus der erforderlichen Kristallisation resultiert eine Partikelvergrößerung, wobei

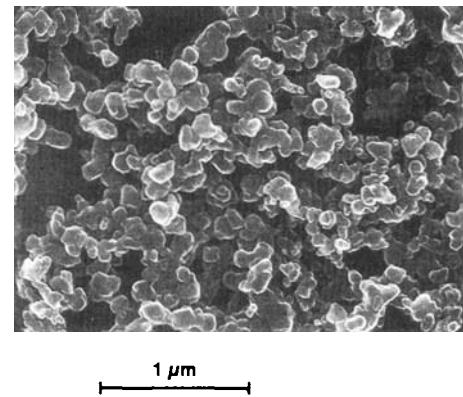


Abb. 10. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Pulver durch Kristallisation von amorphem Si_3N_4 aus der $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenreaktion.

BET-Oberflächen von ca. 2 bis $20 \text{ m}^2 \text{ pro g}$ erhalten werden können^[70, 125]. Die strikte Kontrolle von Verunreinigungen, Temperatur und Verweilzeit ist wichtig zur Bildung gleichförmiger, sehr feinteiliger kristalliner $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Partikel (Abb. 10). Die Pulver aus dem in Abbildung 11 zusammenfassend dargestellten $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenprozeß erfordern aufgrund ihrer inhärenten Feinteiligkeit gegenüber der Pulvergewinnung durch Direktnitridierung oder durch die carbothermische Reduktion einen erheblich geringeren Aufbereitungsaufwand und zeichnen sich durch hohe chemische Reinheit, gute Verarbeitbarkeit und hohe Sinteraktivität aus.

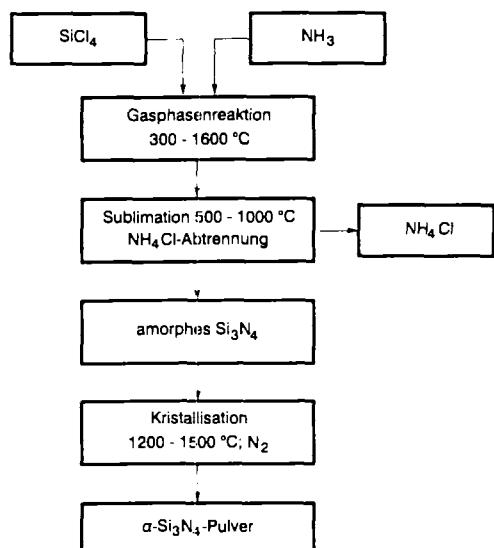


Abb. 11. Verfahrensablauf der Si₃N₄-Herstellung durch die SiCl₄/NH₃-Gasphasenreaktion.

4.5. Herstellung von Si₃N₄-Pulver durch laserinduzierte und plasmachemische Reaktionen

Laserinduzierte^[126 - 129] und plasmachemische^[130 - 134] Reaktionen als Alternativen zur bereits besprochenen thermischen Gasphasenreaktion sollen die heterogene Keimbildung über den Kontakt des reagierenden Gasgemisches mit der heißen Reaktorwand ausschließen, um so ein Höchstmaß an Partikelfeinheit und -gleichförmigkeit zu gewährleisten. Charakteristika dieser Prozeßvarianten, die beide auf den bereits beschriebenen chemischen Reaktionen basieren, sind extrem schnelle Aufheiz- und Abkühlraten von ca. 10⁵ bis 10⁶ K s⁻¹, verbunden mit schnellen Reaktionszeiten in der Größenordnung von ca. 10⁻³ s. Die Abbildungen 12 und

Leistung des Lasers oder Plasmagenerators beeinflußt. Grundsätzlich ist beim laserinduzierten Verfahren vor allem der geringe Reaktionsquerschnitt des gebündelten Laserstrahls problematisch, der zu niedrigen Produktbildungsraten in der Größenordnung weniger Gramm pro Stunde führt. Bei plasmachemischen Reaktionen zerfallen die Reaktanten aufgrund der extremen Temperaturen von einigen Tausend K in Radikale, die in den Temperaturgradienten der Reaktionszone auf unterschiedliche Weise miteinander reagieren können. Da zusätzlich noch die Strömungsmechanik

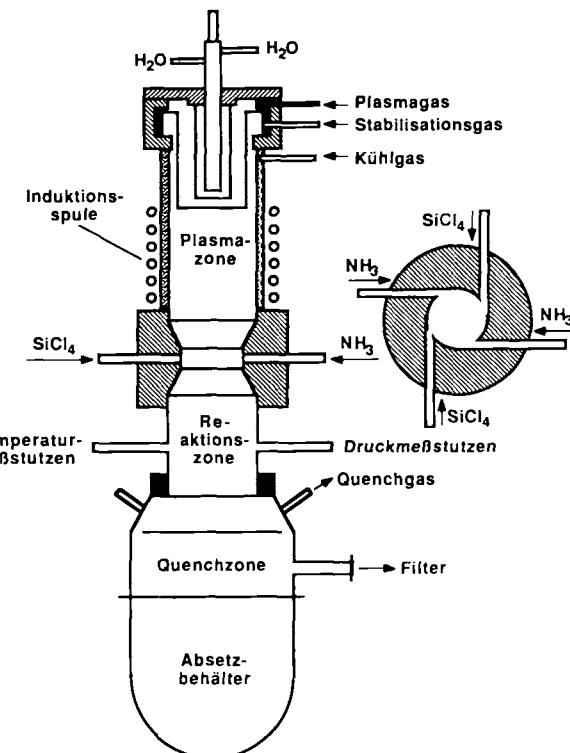


Abb. 13. Reaktor zur plasmachemischen Synthese von Si₃N₄ aus SiCl₄ und NH₃ [133].

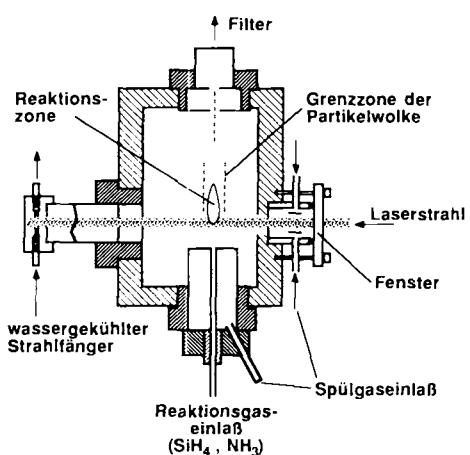


Abb. 12. Reaktor zur laserinduzierten Si₃N₄-Synthese aus SiH₄ und NH₃ [126].

13 zeigen Apparaturen zur laserinduzierten bzw. plasmachemischen Si₃N₄-Synthese aus den Gasphasensystemen SiH₄/NH₃ und SiCl₄/NH₃. Partikelgröße, Kristallinität, Phasengehalt und Stöchiometrie der Pulver werden durch Massenfluß, Druck, stöchiometrisches Verhältnis der Reaktanten,

in der Reaktionszone eine wichtige Rolle spielt, ist es schwierig, den Reaktionsverlauf präzise zu beeinflussen. Beide Prozeßvarianten führen zwar zu extrem feinteiligen Pulvern mit Primärpartikelgrößen von 10 bis 30 nm und Oberflächen größer 100 m² pro g, die Pulver sind jedoch häufig aufgrund der schwierigen Reaktionsführung nicht stöchiometrisch zusammengesetzt, liegen amorph oder in wechselnden, nicht genau reproduzierbaren α/β-Phasenverhältnissen vor und können zudem wechselnde Mengen freies Silicium aus Zersetzungreaktionen als unerwünschtes Nebenprodukt enthalten. Aufgrund dieser Schwierigkeiten werden laserinduzierte oder plasmachemische Reaktionen trotz vielfältiger Forschungsaktivitäten zur technischen Synthese von Si₃N₄-Pulver zur Zeit nicht eingesetzt.

5. Siliciumnitrid-Whisker

Nach der Entdeckung, daß Kristallwhisker sehr hohe mechanische Festigkeiten haben^[135], setzten intensive Forschungsarbeiten über Eigenschaften, Herstellung und Anwen-

dung auch keramischer Whisker ein^[136, 137]. Ihr Einsatz in whiskerverstärkten metallischen oder keramischen Kompositwerkstoffen soll die Bruchzähigkeit oder allgemein die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs verbessern. Auf wirtschaftliche Weise große Mengen morphologisch gleichförmiger, hochreiner keramischer Whisker herzustellen, ist jedoch heute noch problematisch. Bei der Entwicklung entsprechender Fertigungsverfahren kommt arbeitshygienischen Maßnahmen eine besondere Bedeutung zu, um ein Gefährdungspotential, wie es von Asbestfasern ausgeht, von vornherein auszuschließen^[138, 139].

Zur Herstellung von Si_3N_4 -Whiskern werden chemisch die gleichen Wege wie bei der Synthese globularer Si_3N_4 -Pulver beschritten. Zusätzlich werden eine Reihe weiterer Maßnahmen ergriffen, um allgemeine Prinzipien, wie Gasphasentransportreaktionen oder Kristallisation über Gasphasenflüssigkeits-Feststoff(VLS)-Mechanismen, zur Whiskerbildung einzusetzen (VLS = Vapour-Liquid-Solid).

5.1. Whisker als Produkte der Reaktion von Si mit N_2

Durch Reaktion von Siliciumdampf mit N_2 und anschließende Kondensation können auch bei der Direktnitridierung von elementarem Silicium Si_3N_4 -Whisker gebildet werden. Abbildung 14 zeigt eine einfache Reaktionsapparatur^[140].

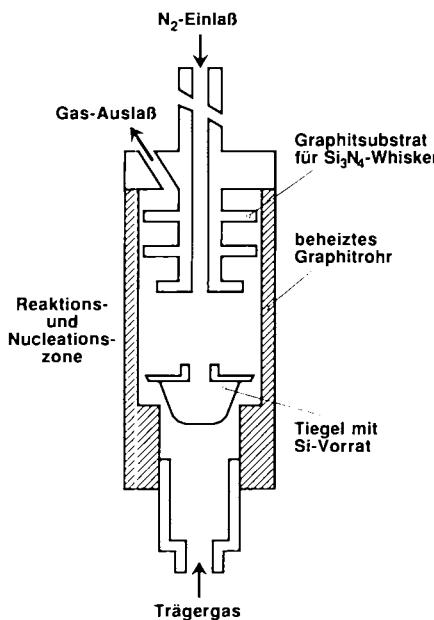


Abb. 14. Reaktor zur Si_3N_4 -Whiskersynthese aus einer Si/N_2 -Gasphasenreaktion [140].

Durch starkes Erhitzen des Siliciums wird im Tiegel Si-Dampf erzeugt, der zusammen mit einem inertem Trägergas nach oben in eine Reaktionszone geleitet wird und dort mit N_2 oder NH_3 reagiert. Die Si_3N_4 -Whisker wachsen auf den Graphitflächen auf und können von dort abgereinigt werden.

5.2. Whisker als Produkte der carbothermischen Reduktion von SiO_2

Bei diesem Verfahren, das auch kontinuierlich in Durchschuböfen durchgeführt werden kann, erhält man Whisker

aus der Gasphasenreaktion von SiO mit N_2 oder NH_3 in CO -haltiger Atmosphäre^[141 – 143]. Über eine geeignete Stöchiometrie der Reaktionsmischung aus SiO_2 -haltigem Rohstoff und Kohlenstoff, Zuschläge von Si-Pulver oder Metalloxiden, Feinteiligkeit der Rohstoffe, Homogenität und Schüttdichte der Mischung sowie die Temperaturlösung lässt sich die SiO -Bildung und damit die Whiskerbildung optimieren. Der Zusatz von Si_3N_4 -Whiskerkeimen zur Reaktionsmischung begünstigt ebenfalls die Whiskerbildung^[143].

5.3. Whisker als Produkte der Reaktion von SiCl_4 mit NH_3

Wie bereits beschrieben, führt die Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 zunächst zu $\text{Si}(\text{NH})_2$, das zu amorphem Si_3N_4 calciniert wird. Setzt man diesem amorphen Material etwas Fe oder SiO_2 zu und erhitzt diese Mischung unter Sauerstoffausschluß auf 1200 bis 1500 °C, bilden sich über Fe- oder Silicat-haltige Eutektika durch einen VLS-Mechanismus Si_3N_4 -Whisker^[72, 143] (Abb. 15).

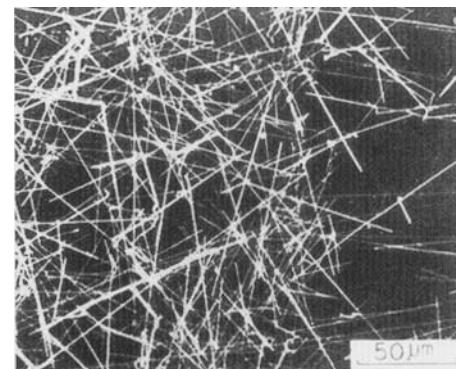


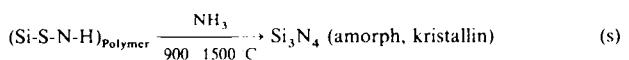
Abb. 15. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Whisker durch Kristallisation aus amorphem Si_3N_4 [72].

5.4. Whisker als Produkte der Reaktion von SiS_2 mit NH_3

Ursprünglich konzipiert als Möglichkeit zur Herstellung sehr reinen Si_3N_4 -Pulvers bietet die Umsetzung von SiS_2 mit NH_3 einen guten Zugang zu Si_3N_4 -Whiskern^[73 – 75]. Zunächst wird Si-Pulver und H_2S bei hoher Temperatur zu SiS_2 umgesetzt [Gl. (q)].



Der hohe Dampfdruck von SiS , das während der Reaktion durch Dissoziation von SiS_2 gebildet wird, führt dazu, daß SiS_2 -Whisker über einen VLS-Mechanismus, bei dem SiS - und Schwefeldampf in eutektischen Tröpfchen absorbiert werden, wachsen. SiS_2 reagiert mit NH_3 zu einem (Si-S-N-H)-Polymerisat, das unter NH_3 -Atmosphäre thermisch in amorphes Siliciumnitrid zersetzt wird [Gl. (r) und (s)]. Das



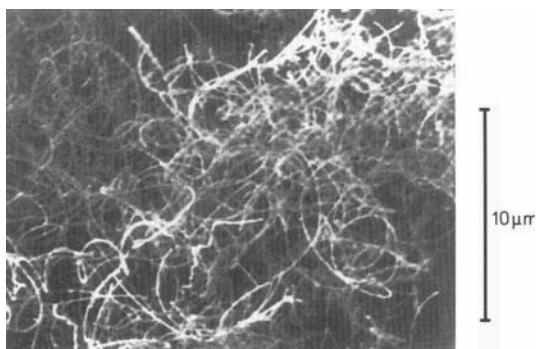


Abb. 16. Amorphe Si_3N_4 -„Spaghetti“ aus thermischer Zersetzung von ($\text{Si}-\text{S}-\text{N}-\text{H}$)_n-Polymerisat [74].

amorphe Silicium-nitrid fällt mit „spaghettiartiger“ Morphologie an (Abb. 16) und kann unter Retention der Morphologie zu α - Si_3N_4 kristallisiert werden.

5.5. Whisker als Produkte der Reaktion von SiC mit NH_3

Diese Reaktion von SiC mit NH_3 kann zu morphologisch sehr ungewöhnlichen Si_3N_4 -Partikeln führen. Durch Erhitzen eines Gemisches von SiC - und Fe-Pulver unter NH_3 auf 1440 °C und kurzzeitiger Temperaturerhöhung auf 1480 °C erhielten Glemser und Horn^[76] spiralförmige α - Si_3N_4 -Kristalle (Abb. 17, links). Die Spiralen wuchsen teilweise bis zu einer Größe, die mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnten.

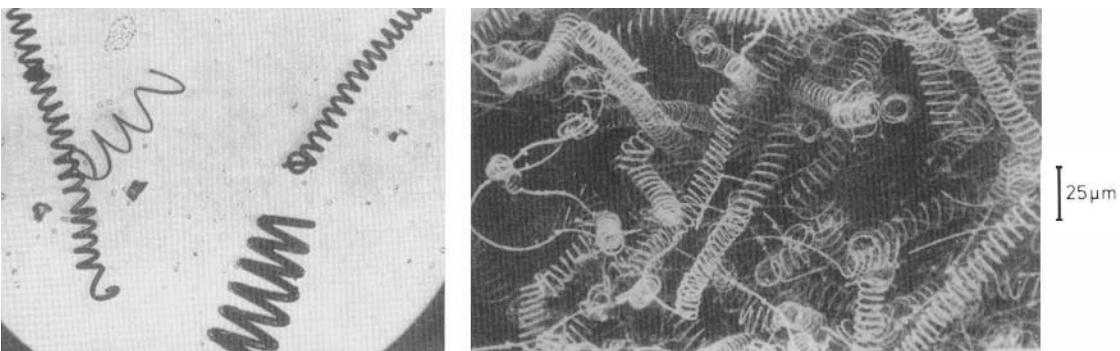


Abb. 17. Links: α - Si_3N_4 -Spiralen, die bei der Reaktion von SiC mit NH_3 in Gegenwart von Fe entstehen [76]. Rechts: α - Si_3N_4 -Spiralen, die sich durch Gasphasenabscheidung aus einer Mischung von Si_2Cl_6 , NH_3 , und H_2 auf ein Fe-beschichtetes Graphitsubstrat gebildet haben [144].

Vor kurzem wurden analoge Beobachtungen bei der Untersuchung der Gasphasenabscheidung von Si_3N_4 aus einer Mischung von Si_2Cl_6 , NH_3 und H_2 bei 1200 °C auf ein Graphitsubstrat, das mit einer eisenhaltigen Verbindung beschichtet wurde, gemacht^[144, 145]. Die ca. 0.5 bis 1.0 μm dicken, spiralartig gewundenen Fasern (Abb. 17, rechts) bestehen aus α - Si_3N_4 mit geringen Verunreinigungen an C und O. Die Spiralen sind regelmäßig geformt mit einer konstanten Steigung von 3 bis 5 μm , einem Durchmesser von ca. 5 bis 10 μm und einer Länge von ca. 50 bis 100 μm . Die Spiralen bilden sich offenbar nur in einem engen Dickenintervall der Faser von 0.1 – 5 μm .

5.6. Eigenschaften von Si_3N_4 -Whiskern

Einige Eigenschaften kommerziell erhältlicher Si_3N_4 -Whisker sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Problematisch bei der Herstellung von Keramikwhiskern ist, die geforderte chemische Reinheit und auch eine einheitliche und möglichst gleichförmige Whiskermorphologie zu erhalten. Aufgrund

Tabelle 1. Eigenschaften kommerziell erhältlicher Si_3N_4 -Whisker.

| Produktbezeichnung | Tateho SNW [a] | Ube SN-W [b] |
|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Herstellverfahren | carbothermisch | aus amorphem Si_3N_4 |
| Phase | α | α |
| Durchmesser d | 0.1 – 1.6 μm | 0.1 – 0.4 μm |
| Länge l | 5 – 200 μm | 5 – 20 μm |
| Streckungsgrad l/d | 3 – 2000 | 10 – 200 |
| Dichte | 3.18 g cm^{-3} | 3.18 g cm^{-3} |
| Fe | max. 1000 ppm | 4000 – 5000 ppm |
| Al | max. 2000 ppm | < 100 ppm |
| Ca | max. 5000 ppm | < 100 ppm |
| Mg | max. 2000 ppm | keine Angabe |
| O | keine Angabe | 2 – 3 % |

[a] Tateho Chem. Ind., Japan [143]. [b] Ube Ind., Japan [72].

technologischer Schwierigkeiten ist eine homogene Verteilung der Whisker in einem Matrixmaterial kaum zu erzielen, so daß sich häufig bruchauslösende Gefügefehler bilden. Die eigentlich beabsichtigte Gefügeverstärkung verkehrt sich dann in ihr Gegenteil^[146, 147]. Hinzu kommen grundsätzliche Probleme bei der Verarbeitung dieser Materialien (beispielsweise beim Trockenpressen und Sintern), da sich Hauf-

werke aus nadelförmigen Partikeln häufig wesentlich schlechter verdichten lassen als solche aus globulären Partikeln.

6. Bemerkungen zu den Herstellungsverfahren von Si_3N_4 -Pulver

Ein Vergleich chemisch-physikalischer Charakteristika von Pulvern, die mit den zur Zeit üblichen Verfahren hergestellt werden, zeigt, daß prinzipiell alle Verfahren reine und feinte-

lige Si_3N_4 -Pulver für den Einsatz in der Hochleistungskeramik liefern können (Tabelle 2). Feinteiligkeit, Korngrößenverteilung und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel, die häufig die Verarbeitbarkeit der Pulver beeinflussen, können vielfach auch losgelöst von den eigentlichen Syntheseverfahren mit unterschiedlich hohem Aufwand durch eine geeignete Pulveraufbereitung variiert werden. Direktnitridierung

Aktivierung dieser Vorgänge durch Erhöhung der Temperatur ist durch die dann immer stärker in Erscheinung tretende Zersetzungreaktion (t) begrenzt. Da sich bei ca. 1900 °C ein N_2 -Gleichgewichtspartialdruck von ca. 1 bar einstellt, darf diese Temperatur ohne spezielle Vorsichtsmaßnahmen nicht erreicht werden.

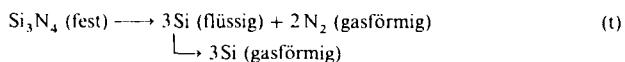


Tabelle 2. Vergleich hochreiner Si_3N_4 -Pulver aus verschiedenen Herstellungsverfahren.

| Pulvertyp | DN 1 [a] | DN 2 [b] | GP [c] | FP [d] | CT[e] |
|----------------------------------|----------|----------|--------|--------|-----------|
| <i>Elementaranalyse [Gew.-%]</i> | | | | | |
| N | 38.2 | 38.2 | 38.5 | >38.0 | 37.5 |
| O | 1.8 | 2.1 | 1.7 | 2.0 | 1.1 - 1.6 |
| C | <0.2 | <0.2 | <0.05 | <0.2 | 0.9 |
| Cl | <0.001 | <0.001 | <0.1 | <0.01 | [f] |
| Fe | <0.008 | <0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.007 |
| Al | <0.005 | <0.06 | <0.004 | <0.005 | 0.2 |
| Ca | <0.002 | <0.01 | <0.002 | <0.005 | 0.01 |
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | >92% | >94% | >90% | >95% | 98% |
| <i>mittlere Teilchengröße</i> | | | | | |
| d_{50} [μm] | 0.6 | 0.8 | 0.5 | 0.5 | 0.9 |

[a] DN 1 = Direktnitridierung (LC 12 SX, H. C. Starck, Berlin). [b] DN 2 = Direktnitridierung (LC 10, H. C. Starck, Berlin). [c] GP = Gasphasenverfahren (Grade GP, H. C. Starck, Berlin). [d] FP = $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Flüssigphasenverfahren (SN E 10, Ube Ind., Tokyo). [e] CT = carbothermisches Verfahren (A 200, Toshiba Ceramics, Tokyo). [f] Nicht bestimmt.

und carbothermische Reduktion gehen von kostengünstigen Rohstoffen aus und liefern direkt kristalline Produkte; diese Pulver müssen aber sehr intensiv aufbereitet werden. Die Ammonolyse reaktiver Siliciumverbindungen führt zwar zunächst zu hydrolyseempfindlichen Zwischenprodukten, die zu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ calciniert werden müssen. Durch die hohe inhärente Pulverfeinteiligkeit ist jedoch der Aufbereitungsaufwand im Vergleich zur Direktnitridierung und Carbothermie erheblich geringer. Zur Zeit werden vor allem dem Direktnitridierverfahren und dem $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenverfahren die besten Chancen eingeräumt, die Pulverbasis für die Herstellung breit einsetzbarer Si_3N_4 -Sinterkeramik zu liefern.

Die Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 -Whiskern haben gegenwärtig keine kommerzielle Bedeutung, da Si_3N_4 -whiskerverstärkte Keramik aus Kostengründen noch keine breitere Anwendung gefunden hat. Insbesondere die carbothermische Reduktion und die Whiskerherstellung aus amorphem Siliciumnitrid sollten aus verfahrenstechnischen und ökonomischen Gründen am besten geeignet sein, einen eventuell steigenden Bedarf zu befriedigen.

7. Herstellung des Werkstoffs Siliciumnitrid

7.1. Grundlagen des Sinters und der Gefügeentwicklung

7.1.1. Physikalisch-chemische Aspekte des Sinters von Si_3N_4

Die bei Oxidkeramiken üblichen trockenen Sinterverfahren zur Verdichtung eines Pulverformkörpers sind bei Si_3N_4 nicht anwendbar, da infolge der stark kovalenten Si-N-Bindungen der Stofftransport durch Korngrenzen- oder Gitterdiffusion auch bei hohen Temperaturen zu gering ist. Die

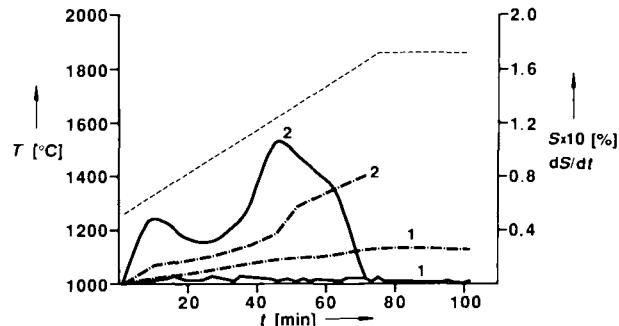


Abb. 18. Dilatometrische Untersuchung des Si_3N_4 -Sinterverhaltens in Abwesenheit (1) und in Gegenwart (2) eines stickstoffgesättigten Glases als Additiv [153]. Temperatur —, dS/dt —, Schwindung S —•—, dS/dt in $[\% \text{ min}^{-1}]$.

Die Wirksamkeit dieser Mechanismen illustriert ein Modellversuch mit einem vorsynthetisierten, stickstoffgesättigten Mg-Al-Silicatglas als Sinteradditiv (Abb. 18). Der dilatometrisch aufgezeichnete Sinterprozeß mit zugesetztem Additiv zeigt um 1300 °C zunächst die Verdichtung nur durch kapillarkraftinduzierte Partikelumlagerungen, da die Stickstoffsättigung des Glases noch keine weitere Lösung von N_2 oder Si_3N_4 ermöglicht. Mit zunehmender Temperatur steigt die Si_3N_4 -Löslichkeit, und es setzt die Verdichtung über Lösungs-Wiederausscheidungs-Prozesse ein. Eine Si_3N_4 -Probe ohne Sinteradditiv zeigt dagegen eine völlig unzureichende Verdichtung.

Eine weitere wichtige Maßnahme ist die Sinterung unter erhöhtem N_2 -Druck, um die Zersetzungreaktion gemäß Gleichung (t) zurückzudrängen. Abbildung 19 zeigt, daß sich dadurch der anwendbare Temperaturbereich zum Sintern von Si_3N_4 erheblich erweitert.

7.1.2. Gefügeentwicklung

Nach Umlagerungsprozessen, die die Packungsdichte der Partikel erhöhen, ohne den Partikelgrößenbereich oder die

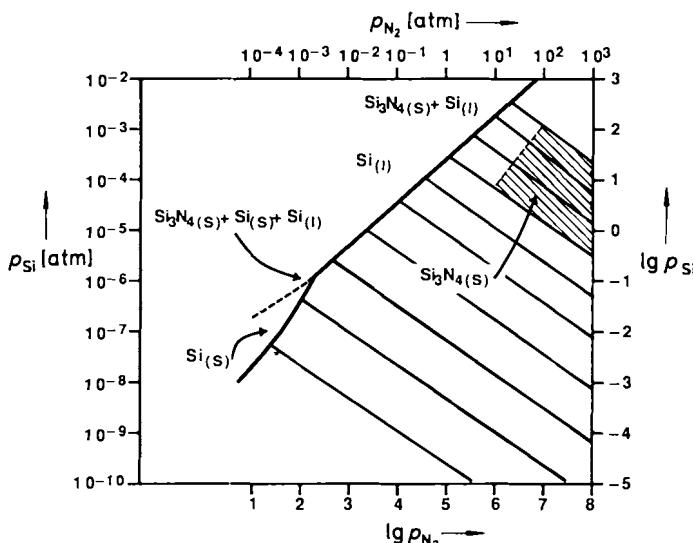


Abb. 19. Siliciumdruck im Gleichgewicht mit Siliciumnitrid als Funktion des Stickstoffdruckes und der Temperatur [149]. Die breiten Linien zeigen die Temperaturschritte im Bereich von 1300 °C bis 2200 °C in 100 K-Abständen. Der fein schraffierte Bereich ist der Sinterbereich von Si_3N_4 . Die Abkürzungen s und l bedeuten solid bzw. liquid. Bei den logarithmischen Druckangaben wurden die Werte in Einheiten von Pa eingesetzt.

Partikelform zu beeinflussen, setzt die eigentliche Verdichtung durch Lösungs-Wiederausscheidungs-Vorgänge ein. Nach heutigem Wissensstand hängt die Gefügeentwicklung davon ab, ob im Ausgangspulver überwiegend die α - oder β - Si_3N_4 -Modifikation vorliegt. Im ersten Fall führt die Ausscheidung von gelöstem α - Si_3N_4 nahe der Löslichkeitsgrenze oder aus übersättigten Lösungen zur Kristallisation von β - Si_3N_4 -Körnern fern des energetischen Minimums in Form von Nadeln oder Stäbchen^[154]. Dies ist für zahlreiche Anwendungen erwünscht, da ein feinkörniges Gefüge aus ungeordneten nadel- oder stäbchenförmigen Körnern die bruchmechanischen Eigenschaften positiv beeinflusst (in-situ-Whiskerverstärkung)^[155, 156].

Setzt man ein β - Si_3N_4 -Pulver ein, laufen die Vorgänge bei der Verdichtung durch Lösung und Wiederausscheidung nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen ab. Die Differenz der Oberflächenenergie zwischen großen und kleinen Partikeln führt zu einem kontinuierlichen Auflösen von energiereichen kleinen Körnern und Wiederausscheidung auf energieärmeren großen Körnern. Dieser Vorgang ermöglicht ein Kornwachstum unter Minimierung der Grenzflächenener-

gie, was zur Bildung eines Gefüges aus gedrungenen oder globularen Körnern führt^[157].

Wird die thermische Behandlung über die vollständige Verdichtung hinaus fortgesetzt, so fördert dies auch in Gefügen aus Si_3N_4 -Stäbchen ein Kornwachstum unter Minimierung der Grenzflächenenergie (Ostwald-Reifung) und führt zur Vergrößerung und Globularisierung des Gefüges. In einem derart fortgeschrittenen Zustand gleichen sich die Gefüge von Si_3N_4 -Sinterkeramik, die aus α - oder β - Si_3N_4 -Pulvern hergestellt wurden, einander an. Studien der Gefügeentwicklung beim Sintern eines α - Si_3N_4 -Pulvers zeigt Abbildung 20.

Bei all diesen Werkstoffen verbleibt nach dem Sintern in den Korngrenzen und an Korntripelpunkten eine amorphe oder teilkristalline Sekundärphase (Abb. 21). Da die Werk-

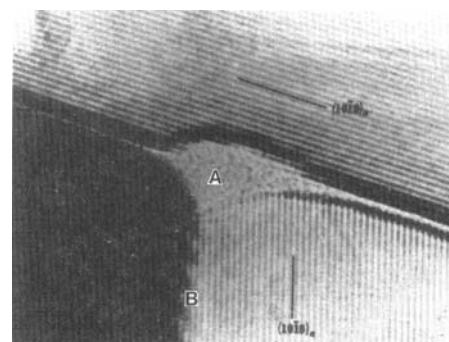


Abb. 21. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Bild der amorphen Sekundärphase an Korngrenzen in gesintertem Si_3N_4 [159]. Die schwarzen Linien bezeichnen die Richtung $(10\bar{1}0)_s$. A einen Korntripelpunkt. B eine Korngrenze.

stoffeigenschaften vor allem bei hohen Temperaturen durch die Sekundärphase maßgeblich beeinflusst werden, ist die Verminderung, Modifizierung oder vollständige Vermeidung dieses Phänomens derzeit ein weltweiter Forschungsschwerpunkt bei der Optimierung der Si_3N_4 -Sinterkeramikeigenschaften^[160].

7.1.3. Einfluß von Sinteradditiven

Der prozentuale Anteil und die Chemie der Silicat-Schmelzphase, die sich nach Zusatz der Sinteradditive bilden kann, sind von großer Bedeutung für den Sinterverlauf, da

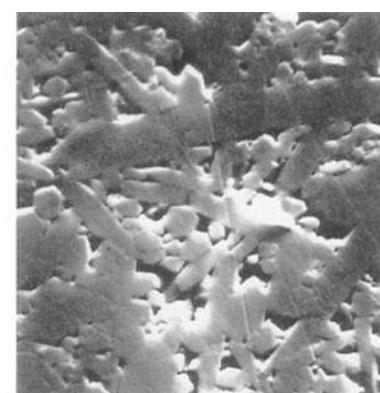
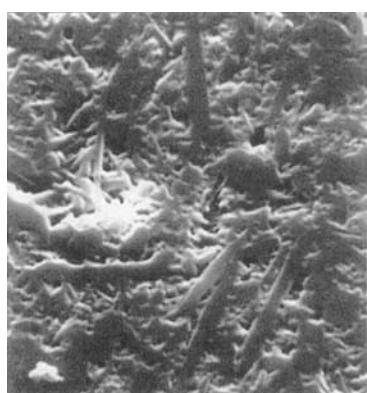


Abb. 20. Gefügeentwicklung beim Sintern eines $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotierten Si_3N_4 -Pulvers [158]. Links: 1800 °C (10 min); Mitte: 1800 °C (2 h), anschließend 1820 °C (2 h); rechts: 50 Sinterzyklen (Bedingungen siehe Mitte). Additive: 15 Gew.-% Y_2O_3 + 3.5 Gew.-% Al_2O_3 .

sie unter anderem den geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus beeinflussen. So ist beispielsweise in MgO-dotierten Systemen die Lösungsgeschwindigkeit, in Y_2O_3 -dotierten Materialien dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit bestimend^[161]. Für verschiedene typische Zusätze ist die Beeinflussung des Sinterverlaufs durch unterschiedliche Additive in Abbildung 22 dargestellt. So kann die erst bei relativ hoher Temperatur ablaufende Verdichtung bei Y_2O_3 -dotiertem Si_3N_4 durch Zusatz von Al_2O_3 auf das niedrige Temperaturniveau der Verdichtung von ($\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$)-dotiertem Material gesenkt werden.

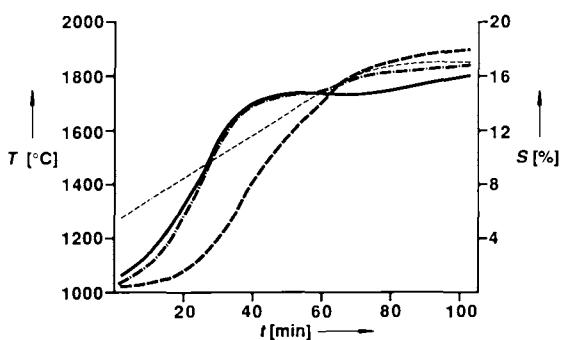


Abb. 22. Beeinflussung des Sinterverlaufs durch die Art der Additive.
Temperatur. —— $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, -·- $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, -·— Y_2O_3 ,
 S = Schwindung.

Verschiedene Additivsysteme können bis zu bestimmten Konzentrationen auch in die sich neu ausscheidenden Si_3N_4 -Körner unter Bildung von Mischkristallstrukturen der Form $\alpha\text{-Me}(\text{Si},\text{Al})_3(\text{N},\text{O})_4$ oder $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ eingebaut werden^[162, 163]. Die Erwartung, daß sich damit korgrenzphasenfreie Si_3N_4 -Werkstoffe herstellen lassen, erfüllte sich jedoch bisher nur bei Be-dotierten Materialien^[149, 160].

Art und zugesetzte Menge der Additive beeinflussen ferner die Gefügebildung und somit letztlich die Werkstoffeigenschaften. Feinkörnige Gefüge aus Si_3N_4 -Stäbchen bilden sich bevorzugt in Systemen, deren Silicat-Schmelzphase bei der Sintertemperatur relativ hochviskos ist, beispielsweise in Systemen, die mit Oxiden von Seltenen Erden dotiert sind. Besonders deutlich wird der Additiveinfluß auf die Gefügebildung bei den β' -SiAlON-Werkstoffen, in denen bevorzugt nahezu globulare Kornformen entstehen. Diese werden in Abbildung 23 mit einem unter Zusatz von $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gesinterten Material, das ein nadelartiges Gefüge zeigt, verglichen. Die exakten Gründe für diese Effekte sind bisher nicht umfassend geklärt.

7.1.4. Einfluß von Si_3N_4 -Pulvercharakteristika

Neben den Additiven hängen Sinterverhalten, Gefügebildung und resultierende Werkstoffeigenschaften maßgeblich von den Charakteristika des eingesetzten Si_3N_4 -Pulvers ab. Von noch größerer Bedeutung sind jedoch die Pulvereigenschaften nach der Aufbereitung des Sinteransatzes, die nach dem heutigen Stand der Technik der Formgebung und Sinterung vorgeschaltet werden muß. Die relevanten Pulvereigenschaften unterteilen sich in physikalische, chemische und technologische Charakteristika, die in komplexer Kombination Verarbeitungsverhalten und Sinteraktivität bestimmen.

Der Einfluß des $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phasengehalts sowie gegebenenfalls amorpher Anteile wurde bereits angesprochen und ist bereits seit langer Zeit Gegenstand intensiver Diskussion^[54, 124, 155, 164, 165]. Ein hoher $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt fördert demnach die Sinterfähigkeit und die Bildung stäbchenförmiger $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körner. Hinsichtlich der Sinteraktivität würde amorphes Si_3N_4 noch stärkere Vorteile bieten, aber seine Anwendung im technischen Maßstab ist aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit sowie der geringen Pulverschüttichte und der damit verbundenen enorm hohen Volumenschwund beim Sintern mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Unter den chemischen Pulvercharakteristika spielt der Sauerstoffgehalt eine wichtige Rolle, da Sauerstoff als Reaktionspartner der Sinteradditive das Erweichungsverhalten, den Anteil und die Viskosität der sich bildenden Silicat-Schmelzphase beeinflußt. Große Volumina der Flüssigphase und niedrige Viskositäten fördern zwar das Sintern, beeinträchtigen jedoch die Hochtemperatureigenschaften des Werkstoffs, sofern die Flüssigphase als amorphe Korngrenzphase erhalten bleibt. Der in Abstimmung mit den Sinteradditiven einzustellende Sauerstoffgehalt von 1 bis 2 % ist also ein Kompromiß zwischen optimalem Sinterverhalten und angestrebten Werkstoffeigenschaften.

Von Bedeutung ist ferner die Verteilung des Sauerstoffgehalts im Partikel. Konzentriert sich ein hoher Anteil des Gesamtsauerstoffgehalts auf der Partikeloberfläche, steht er zur Bildung der Silicat-Schmelzphase durch Reaktion mit den Sinteradditiven direkt zur Verfügung und erhöht die Sinteraktivität des Pulvers^[166, 167]. Qualitativ hochwertige Si_3N_4 -Pulver zeichnen sich daher durch einen hohen Anteil Oberflächensauerstoff aus, so daß die zugesetzte Menge des zur Verdichtung notwendigen Additivzusatzes vermindert werden kann mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften. Abbildung 24 zeigt die Umhüllung eines Si_3N_4 -Partikels mit einer amorphen, sauerstofffreien Schicht^[168].

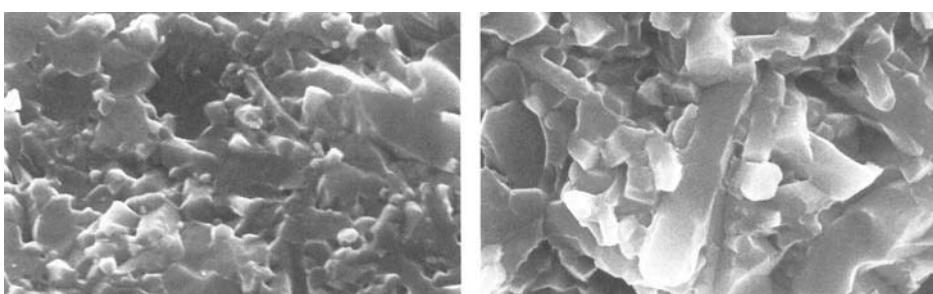


Abb. 23. Links: Globulares Gefüge in einem β' -Si-Al-O-N-Werkstoff; rechts: nadelartiges Gefüge in einem $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotierten Si_3N_4 -Werkstoff.

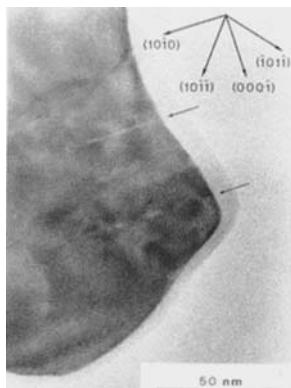


Abb. 24. TEM-Aufnahme der Umhüllung eines Si_3N_4 -Partikels mit einem amorphen, sauerstofffreien Saum [168]. Einstrahlrichtung ($\bar{1}2\bar{1}0$). Die Pfeile markieren Shockley-Partialversetzungen.

Freier Kohlenstoff beeinflußt das Sinterverhalten negativ, da durch Reaktion mit den sauerstofffreien Schichten flüchtiges SiO und CO gebildet wird, wodurch der Gesamt-sauerstoffgehalt vermindert wird. Dadurch ändert sich das chemische Verhalten der Silicat-Schmelzphase undefiniert, so daß es zur unvollständigen Sinterung, zur unvorteilhaften Gefügebildung und letztlich zu schlechten Werkstoffeigenschaften führt^[153, 169]. Die Auswirkungen gebundenen Kohlenstoffes in Form von SiC sind aufgrund der Stabilität dieses Materials, das praktisch als inertes Füllmaterial angesehen werden kann, weniger gravierend^[108, 147].

Bei zusätzlichen Verunreinigungen muß unterschieden werden, ob sie sich bei der Sinterung in der flüssigen Phase unter Inkorporation in die Silicatstruktur auflösen oder ob sie als partikuläre Einschlüsse mit oder ohne Reaktion in der Si_3N_4 -Matrix erhalten bleiben. Metallocide und -halogenide werden, soweit sie sich nicht während des Sinterprozesses verflüchtigen, in der flüssigen Phase gelöst und vermindern meist deren Viskosität mit den entsprechenden Auswirkungen auf Sinterverhalten, Gefügeentwicklung und Werkstoffeigenschaften. Partikel aus elementarem Metall (wie Fe, Mn, Ti usw.) reagieren mit der Si_3N_4 -Matrix zu Siliciden oder Nitriden^[170]. Die sich im Vergleich zu den ursprünglichen Partikelgrößen einstellenden größeren Inhomogenitäten^[170] führen im allgemeinen zu schlechteren mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs, wie am Beispiel der Biegefestigkeit in Abbildung 25 dargestellt.

Die granulometrischen Pulvereigenschaften, die die Partikelgrößenverteilung, die Partikelmorphologie und den Ag-

glomerationszustand der Pulverpartikel umfassen, beeinflussen das Verarbeitungsverhalten und den notwendigen Aufbereitungsaufwand zur Herstellung eines gut sinterfähigen Versatzes. Da mit zunehmender Feinteiligkeit die Sinteraktivität durch den Anstieg der Oberflächenenergie zunimmt, werden bevorzugt sub- μm -Pulver mit möglichst hohen Anteilen an Partikeln kleiner $1 \mu\text{m}$ und BET-Oberflächen im Bereich $7-20 \text{ m}^2 \text{ pro g}$ eingesetzt. Weil es technisch bisher kaum möglich ist, Si_3N_4 -Pulver zu 100% mit Partikelgrößen kleiner $1 \mu\text{m}$ herzustellen, kommt dem Grobkorn-Anteil ($> 1 \mu\text{m}$) besondere Bedeutung zu. Da sich grobkörnige Partikel relativ langsam auflösen, können sie die Sinterung verzögern und auch als Gefügeinhomogenitäten erhalten bleiben. Ähnliche Effekte treten bei faserigen, whiskerähnlichen Si_3N_4 -Partikeln auf, die darüber hinaus das Verarbeitungsverhalten bei der Formgebung beeinträchtigen. Gewöhnlich versucht man bei der Pulveraufbereitung zum Sinterversatz nicht mehr, den Grobkorn-Anteil oder abweichende Partikelmorphologien zu verändern. Die Aufbereitung muß jedoch garantieren, daß grundsätzlich vorhandene Primärkornagglomerate im Si_3N_4 -Ausgangspulver zerteilt werden, da diese aufgrund ihrer Größe und des Fehlens von Sinteradditiven im Agglomeratinnern zu sehr großen festigkeitslimitierenden Defekten im Sinterkörper führen können. Größe und Härte derartiger Agglomerate bestimmen die Dispergierbarkeit sowie den erzielbaren Homogenitätsgrad des Sinteranzuges und sind dadurch ein ganz wesentliches Gütekriterium für ein Si_3N_4 -Pulver. Die Mechanismen, die zur Agglomeration führen, und die Eigenschaften der Partikelagglomerate qualitativ und quantitativ beschreiben zu können, wird in Zukunft zunehmend wichtiger^[172].

Die Form – splittrig/eckig bis rundlich/globular – und die Größenverteilung der Primärartikel bestimmen die erzielbare Verdichtung bei der Pulverformgebung und damit das Ausmaß der Sinterschwindung. Eine möglichst hohe Dichte des Pulverformteils verhindert die Gefahr, daß sich infolge hoher Schwindungswerte kritische Spannungen aufbauen, die zum Teil bereits beim Sinterprozeß zu Rissen im Sinterkörper führen können.

Physikalische, chemische und technologische Pulvereigenschaften beeinflussen – wie gezeigt – in komplexer Wechselwirkung das Sinterverhalten, die Gefügeentwicklung und damit die Werkstoffeigenschaften. Der relative Einfluß einer bestimmten Pulvereigenschaft kann durch Einsatz statistischer Rechenverfahren abgeschätzt werden^[167, 171].

7.2. Technologische Ausführung

7.2.1. Aufbereitung

Die Verarbeitung eines Si_3N_4 -Pulvers zu einem sinterfähigen Versatz erfordert eine Aufbereitung mit dem Ziel, Partikelagglomerate und eventuell vorhandene grobkörnige Partikel zu zerteilen sowie die Sinteradditive möglichst homogen im Pulver zu verteilen. Zu diesem Zweck eignen sich Naßaufbereitungen mit Mühlen hoher Energiedichte. Zu beachten sind Art und Menge des Abriebs beim Mahlen sowie der Sauerstoffeintrag durch partielle Hydrolyse des Si_3N_4 -Pulvers bei der Aufbereitung in wasserhaltigen oder der Kohlenstoffseintrag bei der Aufbereitung in organischen Medien. Der Aufwand orientiert sich an der Qualität des eingesetzten

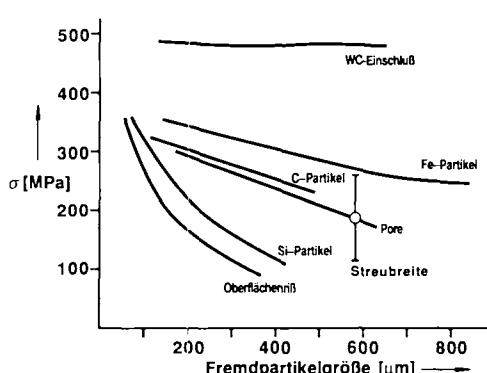


Abb. 25. Abhängigkeit der Bruchspannung σ von der Fremdparticelgröße in einer Si_3N_4 -Sinterkeramik [171].

Pulvers, am beabsichtigten Formgebungs- und Sinterverfahren sowie am Eigenschaftsprofil des herzustellenden Bauteils. Da sich die Pulvercharakteristika während der Aufbereitung erheblich ändern können, müssen strikte Kontrollen eine größtmögliche Gleichförmigkeit der Aufbereitung im laufenden Prozeß sicherstellen.

Besser noch als durch intensive, mechanische Dispergierung können extrem homogene Sinteradditivverteilungen mit Fällungsreaktionen aus Salzlösungen erzielt werden. Dies kann über die Cottrocknung mit Salzlösungen^[153], über das Einfüllen von Hydroxiden^[173] oder auch über die Hydrolyse von Metallalkoholaten^[174, 175] erreicht werden. Ab-

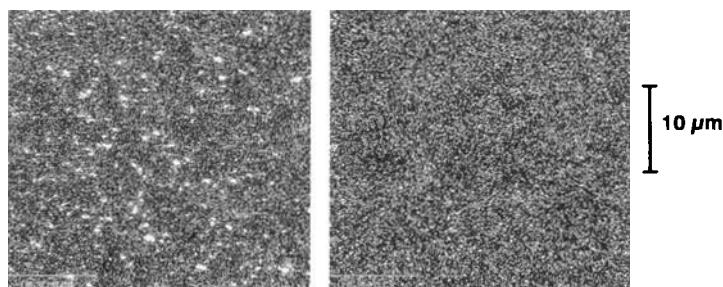


Abb. 26. Y-Verteilung in einem Y_2O_3 -dotierten Si_3N_4 -Sinterpulverversatz. Links: durch mechanisches Dispergieren von Y_2O_3 , rechts: durch Einfüllen von $\text{Y}(\text{OH})_3$.

bildung 26 demonstriert, daß diese Vorgehensweise zu äußerst homogenen Additivverteilungen führt.

7.2.2. Formgebung

Zur Pulverformgebung werden die in der keramischen Industrie gebräuchlichen Verfahren axiales oder isostatisches Pressen, Strangpressen, Schlickergießen oder Spritzgießen eingesetzt (Abb. 27). Die Wahl des Verfahrens richtet sich

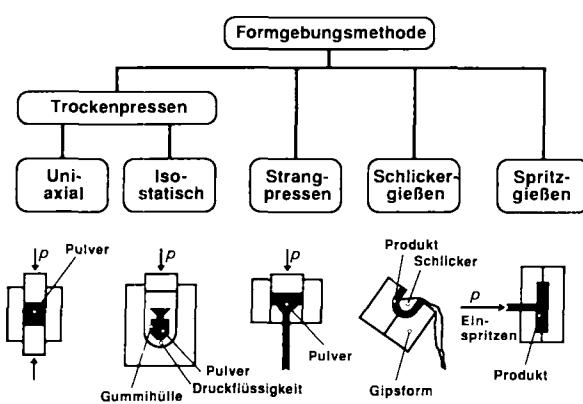


Abb. 27. Verfahren zur Formgebung von keramischen Pulvern. p = Druck.

nach der Komplexität des zu fertigenden Teils sowie nach der Wirtschaftlichkeit und Serienfähigkeit des Verfahrens. Während die Preßverfahren vor allem zur Herstellung einfacher geometrischer Formen, beispielsweise Zylinder oder Platten, eingesetzt werden, können durch Schlickergießen oder Spritzgießen endkonturennah Formteile sehr komplizierter Gestalt

in großen Serien gefertigt werden. Alle Formgebungsverfahren erfordern spezifische, meist organische Prozeßhilfsmittel: Bindemittel sorgen beim Pressen für eine Mindeststabilität des Pulverpreßlings. Dispergierhilfsmittel ermöglichen die Herstellung hochfeststoffhaltiger, langzeitstabiler Partikel-suspensionen für den Schlickerguß und Plastifizierhilfsmittel ermöglichen das Spritzgießen des keramischen Pulvers. Da wahrscheinlich insbesondere mit dem Spritzgießverfahren eine rationelle Serienfabrikation komplexer Bauteile in großen Stückzahlen hergestellt werden kann, wird an der Entwicklung dieses Verfahrens weltweit intensiv gearbeitet^[176–178]. Die organischen Prozeßhilfsmittel müssen vor dem Sintern möglichst schnell und rückstandslos ohne Induktion von Defekten, wie Poren oder Rissen, aus dem Pulverformteil ausgetrieben werden. Aufgrund der hohen Plastifiziermittelmenge von ca. 10 bis 25 Gewichtsprozent ist dieser Prozeß vor allem beim Spritzguß äußerst kritisch. Zwar ist die Formgebung selbst in wenigen Sekunden beendet, aber das Austreiben des Plastifiziermittels erfordert je nach Wandstärke des Formteils und Art des Plastifiziermittels einige Stunden bis einige Tage. Deshalb versucht man, organische Plastifiziermittel zu entwickeln, die nach der Formgebung schnell und kontrolliert thermisch oder chemisch abgebaut werden können.

7.2.3. Sintern

Die zur Herstellung von Si_3N_4 -Sinterkeramik eingesetzten Sinterverfahren sind zusammen mit charakteristischen Verfahrensmerkmalen in Abbildung 28 zusammengestellt.

Während das axiale Heißpressen mit Graphitmatrizen nur für relativ einfache geometrische Formen (Zylinder, Platten) eingesetzt wird, ermöglicht das heißeisostatische Pressen auch das Sintern komplexer Bauteile^[179]. Die Formkörper werden in hochschmelzenden Metallen oder Gläsern gasdicht eingekapselt; das erweichende Kapselmaterial überträgt beim Aufheizen durch plastische Deformation den von außen eingestellten hohen Gasdruck gleichmäßig auf den Formkörper. Die Verdichtung erfolgt unter Beibehaltung der Form. Nach Abschluß der Verdichtung muß die Kapsel mechanisch (z. B. durch Sandstrahlen) oder chemisch (z. B. durch Ätzen) entfernt werden. Dies zeigt, daß das sogenannte Kapsel-heißeisostatische-Pressen ein aufwendiges und für eine Massenfertigung ungeeignetes Verfahren ist. Meist wird es für Teile eingesetzt, die extremen Bedingungen standhalten müssen und deren Herstellung auf anderem Wege nur mit noch höherem Aufwand möglich wäre^[180]. Allerdings kann man mit diesem Verfahren additivfreie Si_3N_4 -Werkstoffe herstellen, die aufgrund ihres äußerst geringen Gehalts an (manchmal sogar völlig fehlenden) amorphen Korngrenzenphasen außerordentlich gute Hochtemperatur-eigenschaften haben^[181, 182]. Diese Entwicklungen sind bisher nur im Labormaßstab getestet worden, können aber möglicherweise für langzeithochtemperaturbeständige Si_3N_4 -Bauteile größere Bedeutung erlangen.

Eine kostengünstige Massenfertigung zur Herstellung endabmessungsnaher Si_3N_4 -Keramik ist durch das Anfang der siebziger Jahre entwickelte und mittlerweile industriell eingesetzte N_2 -Gasdrucksintern^[149] möglich. Bei diesem Verfahren wird der Pulverformkörper in einem Pulverbett aus Si_3N_4 und BN auf Sintertemperatur gebracht. Temperatur- und

| Verfahren | Heißpressen | Sintern –Normaldruck SSN | Sintern –Gasdruck (GP-)SSN | Heißisostatisches Sinter-HIP | Pressen Kapsel-HIP |
|--|--|--|--|---|--|
| Material-Kurzbezeichnung | HPSN | | | HIP-SSN | HIP-SN |
| Ausgangsstoffe | Si_3N_4 -Sinter-ansätze | Si_3N_4 -Formkörper | | Si_3N_4 -Formkörper | |
| Verfahrensschritte | Heißpressen | Sintern | | Vorsintern (zu $\geq 93\%$ th. D.) | Kapseln |
| Bedingungen T t p (Gas) | $\leq 1880^\circ\text{C}$ $\geq 1 \text{ h}$ $(\leq 50 \text{ MPa mech.})$ | $< 1820^\circ\text{C}$ $< 5 \text{ h}$ 0.1 MPa N_2 | $< 2100^\circ\text{C}$ $< 5 \text{ h}$ $\leq 10 \text{ MPa N}_2$ | $< 2000^\circ\text{C}$ $< 2 \text{ h}$ $\leq 200 \text{ MPa (N}_2 + \text{Ar})$ | $< 2000^\circ\text{C}$ $< 4 \text{ h}$ $\leq 200 \text{ MPa Ar}$ |
| Endprodukt | dichter Rohkörper | endkonturennahes Bautell | | endkonturennahes Bautell | |
| Verfahrensmerkmale | | | | | |
| Lineare Schwindung | nur Höhe | $\leq 18\%$ | | Gesamt $\leq 18\%$ | |
| Nachbearbeitung | sehr aufwendig | gering | | gering | meist etwas aufwendiger |

Abb. 28. Sinterverfahren zur Herstellung dichter Si_3N_4 -Bauteile. mech. = mechanisch. th. D. = theoretische Dichte.

Druckverlauf müssen der Ofenform, den Sinteradditiven und der Formkörpergeometrie angepaßt werden (Orientierungswerte in Abb. 28). Beim Sintern unter Normaldruck ist die Maximaltemperatur durch die Zersetzung des Si_3N_4 auf ca. 1820°C begrenzt. Sintern unter erhöhtem N_2 -Druck ermög-

maldrucksintern erreicht ist. Diese Methode verkürzt die zur vollständigen Verdichtung erforderliche Zeit und kann durch Ausheilen von Defekten zu einer Steigerung der Festigkeit und Zuverlässigkeit der Si_3N_4 -Sinterkeramik beitragen. Abbildung 29 zeigt den Temperatur-Druck-Zeit-Verlauf eines typischen Gasdrucksintercyclusses^[149].

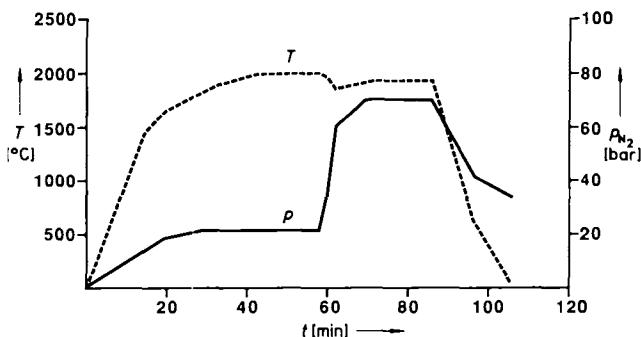


Abb. 29. Temperatur-Druck-Zeit-Profil während des Gasdrucksinterns von Si_3N_4 [149].

licht einerseits eine weitere Temperaturerhöhung, andererseits eine Druckunterstützung der Verdichtung, die allerdings erst wirksam wird, wenn das Stadium geschlossener Porosität oberhalb von ca. 93 % theoretischer Dichte durch Nor-

7.2.4. Endbearbeitung

Da die gesinterten Bauteile nur in den seltensten Fällen wie gebrannt, d. h. unbearbeitet eingesetzt werden können, müssen insbesondere beim Einsatz als Motoren- oder Maschinenbauteile noch Form- und Toleranzkorrekturen durchgeführt und hochwertige Funktionsflächen geschaffen werden. Aufgrund der großen Härte und vergleichsweise hohen Zähigkeit von Si_3N_4 -Werkstoffen sind diese Schritte aufwendig und kostenintensiv. Diese Korrekturen werden im wesentlichen durch mechanisches Trennen, Schleifen, Hohnen, Läppen und durch Ultraschallerosion erreicht. Entwicklungsarbeiten beschäftigen sich mit der Laserbearbeitung und Funkenerosion^[183, 184]. Besonders interessant ist die Ultraschallerosion, da sie die Herstellung sehr komplexer Formteile, beispielsweise von Gasturbinen, aus einfachen Monolithen ermöglicht (Abb. 30). Allgemein muß die End-

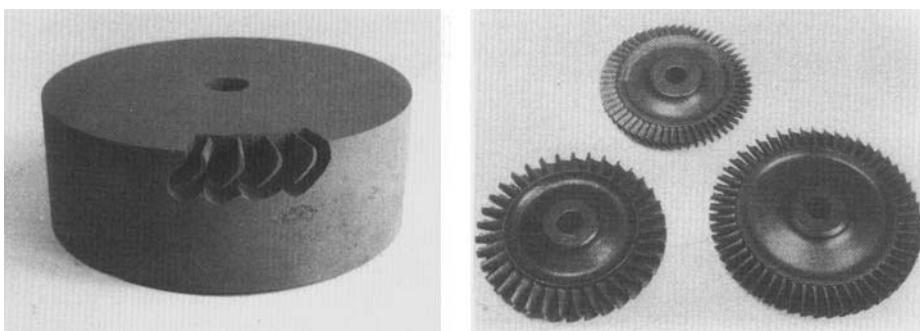


Abb. 30. Links: Bearbeitungsstudie zur Ultraschallerosion eines Turbinenrades aus einem heißgepreßten Si_3N_4 -Sinterkeramik-Monolithen [185]. Rechts: Turbinenräder aus Si_3N_4 -Sinterkeramik für den Einsatz in Automobilgasturbinen [186].

bearbeitung sehr sorgfältig durchgeführt werden, um festigkeitsmindernde, bruchauslösende Oberflächendefekte, wie Risse, Kerben oder Kornausbrüche, zu vermeiden.

8. Physikalische und chemische Eigenschaften

8.1. Physikalische Eigenschaften

In Tabelle 3 sind verschiedene Eigenschaften dichtgesinteter Si_3N_4 -Werkstoffe zusammengestellt. Die Streubreite der mechanischen Eigenschaften ergibt sich vor allem durch Gefügeunterschiede, die wesentlich durch die Charakteristika des eingesetzten Pulvers, durch Art und Menge der Sinteradditive, die Art der Formgebung und Sintertechnik sowie die Temperatur-, Druck- und Zeitführung während des Sinterns beeinflußt werden.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von dichten Si_3N_4 -Werkstoffen.

| Eigenschaften | Werte |
|--|--|
| Zersetzungstemperatur | 2173 K |
| Theoretische Dichte (th. D.) | α -Phase: 3.168 - 3.188 g cm^{-3} β -Phase: 3.19 - 3.202 g cm^{-3} |
| Werkstoffdichte | 95 - 100% th. D. |
| Wärmeausdehnungskoeffizient (293 - 1473 K) | $2.9 \cdot 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Spezifische Wärme | $700 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Elektrischer Widerstand [a] | $10^{13} \Omega \text{cm}$ |
| Mikrohärte (Vickers) | 1400 - 1700 MN m^{-2} |
| Festigkeit [a] [b] | 600 - 1000 MPa |
| Bruchzähigkeit [a] | $5 - 8 \text{ MPa m}^{1/2}$ |
| Elastizitätsmodul [a] | 280 - 320 GPa |
| Wärmeleitfähigkeit [a] | $15 - 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Kritische Temperaturdifferenz bei Thermoschock | 600 - 800 K |

[a] Raumtemperatur. [b] Vierpunktbiegung.

Die Biegefesteitk ist sicherlich der am häufigsten bestimmte Kennwert und wird oft als plakatives Qualitätskriterium angesehen. Während sich noch vor einigen Jahren

verlässigkeit charakterisierenden Weibull-Modul (statistischer Kennwert zur Beschreibung der Eigenschaftsverteilung einer Probenvielfalt) abzulesen, da hier die Fähigkeit zum Ausheilen gewisser Gefügedefekte, wie Poren, Lunkern oder inneren Rissen, zum Tragen kommt. Als Richtwerte für Weibull-Moduli kommerzieller Werkstoffe gelten: drucklos gesintertes $\text{Si}_3\text{N}_4 > 10$, gasdruckgesintertes Si_3N_4 (GP-SSN) > 15 und heißeostatisch gepresstes Si_3N_4 (HIP-SSN) > 20.

Biegefesteitk pauschal zu vergleichen, macht heute keinen Sinn mehr, da mittlerweile Werkstoffe für spezielle Anwendungen entwickelt werden. Qualitätskriterium ist dann nicht mehr nur die Biegefesteitk bei Raumtemperatur, sondern z.B. das Festigkeitsniveau oberhalb 1000 °C, die Bruchzähigkeit, Härte oder Verschleißbeständigkeit. Zur Zeit sind Festigkeitsniveaus von ca. 800 bis 1000 MPa bei Raumtemperatur technisch möglich, vereinzelt auch größer 1000 MPa^[188, 189].

Durch gezielte Gefügeentwicklung (in-situ-Whiskerverstärkung) ist es ferner gelungen, die Bruchzähigkeit von Si_3N_4 -Werkstoffen von etwa 7 MPa $\text{m}^{1/2}$ auf nahezu 10 MPa $\text{m}^{1/2}$ zu steigern^[190]; Abbildung 31 zeigt den Vergleich eines solchen Gefüges im Vergleich zu einem konventionellen Werkstoff^[191]. Mit der gezielten Gefügeentwicklung wurde ein Bruchzähigkeitsniveau erreicht, das bisher nur durch Verstärkungsmaßnahmen mit Fremdbestandteilen (Whisker, Platelets) erzielt werden konnte^[192, 193].

Die bei Temperaturen über 1000 °C bei vielen Si_3N_4 -Werkstoffen einsetzende Festigkeitsabnahme ist auf das Erweichen amorpher Korngrenzphasen zurückzuführen. Der prozentuale Anteil und die Eigenschaften dieser Phasen bestimmen auch die Langzeitfestigkeit und das Kriechverhalten. Alle Maßnahmen, die man durch Veränderung der Werkstoffe oder der Verfahrenstechnik zur Verbesserung des Festigkeitsverlaufs und des Festigkeitsniveaus bei hohen Temperaturen ergreifen kann, zielen daher zusammen mit einer Gefügeoptimierung auf höherrefraktäre, kristallisierte und prozentual verminderte Anteile der Korngrenzphase. Über eine erfolgreiche Realisierung dieser Konzepte wurde bereits berichtet^[189].

Eine Bewertung eines kommerziell verfügbaren, MgO-dotierten Werkstoffes ist in Abbildung 32 wiedergegeben^[194]. Hier sind einerseits die aus der Weibull-Analyse resultierende

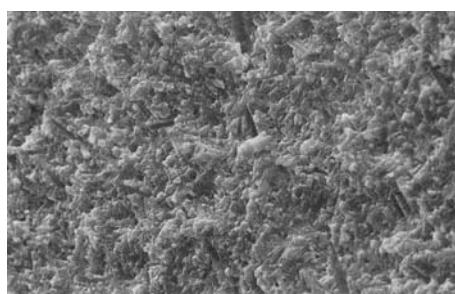


Abb. 31. Steigerung der Bruchzähigkeit K_{Ic} durch in-situ-Whiskerverstärkung [191]. Links: Gefüge eines konventionellen Si_3N_4 -Werkstoffes ($K_{Ic} = 6.5 \text{ MPa m}^{1/2}$); rechts: Gefüge eines in-situ-whiskerverstärkten Werkstoffes ($K_{Ic} = 9.5 \text{ MPa m}^{1/2}$).

deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Herstellverfahren der eingesetzten Pulver zeigten^[187], haben sich diese Differenzen durch die qualitative Optimierung der eingesetzten Si_3N_4 -Pulver und der einzelnen Prozeßschritte weitgehend ausgeglichen. Der Einfluß des Sinterverfahrens ist am ehesten aus dem die Festigkeitsstreuung und Werkstoffzu-

Bruchwahrscheinlichkeit im linear-elastischen Bereich bis ca. 900 °C und mögliche Ursachen positiver oder negativer Abweichungen durch Defektausheilung oder Defektinduktion zu ersehen. Andererseits zeigt die Abbildung die Lebensdauer des Materials unterhalb der Kurzzeit-Bruchlast. Um zuverlässig ein vorzeitiges Versagen zu vermeiden, darf

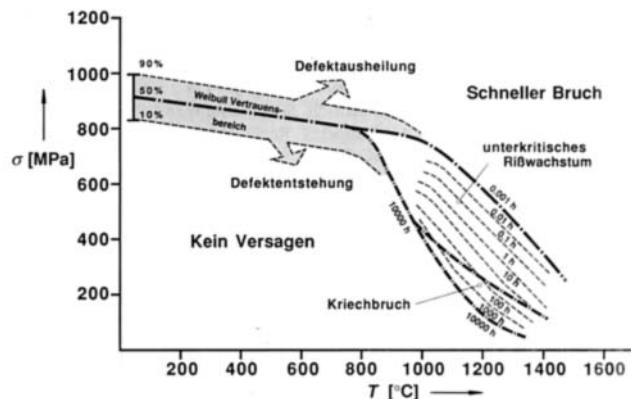


Abb. 32. Festigkeitsverhalten eines heißgepreßten MgO-dotierten Si_3N_4 -Werkstoffes in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit [164]. σ = Biegebeanspruchung.

der Werkstoff folglich nur deutlich geringeren Temperatur-Last-Bedingungen ausgesetzt werden als sie den Kurzzeitwerten entsprechen.

8.2. Chemische Eigenschaften

Im Hinblick auf die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des Werkstoffes Siliciumnitrid wurden vor allem die chemischen Eigenschaften in bezug auf das Korrosionsverhalten untersucht^[195–198].

Siliciumnitrid verhält sich gegenüber zahlreichen Metallschmelzen – wie Al, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag und Cd – inert, während es mit einigen Übergangsmetallen (z. B. Fe, Co, Ni, V und Cr) unter Metallsilicidbildung und Stickstoffentwicklung heftig reagiert. Bei Kontakt mit Salzsäure, oxidierten Schlacken und Gläsern wird Si_3N_4 nur langsam angegriffen.

Mit Ausnahme von Flußsäure ist dieser Werkstoff gegen Mineralsäuren beständig. Durch heiße, stark basische Lösungen und Schmelzen werden vor allem poröse Si_3N_4 -Werkstoffe angegriffen, wobei sich Ammoniak entwickelt.

Beim Einsatz thermisch hochbelasteter Motorenbauteile (Ventile, Turbolader oder Gasturbinen) aus Si_3N_4 -Keramik ist das Oxidationsverhalten besonders wichtig. Da sich Si_3N_4 beim Glühen an Luftsauerstoff mit einer dünnen SiO_2 -Schicht überzieht, ist selbst bei Temperaturen bis zu 1400 °C eine gute Oxidationsbeständigkeit gegeben. Bei der Hochtemperaturoxidation treten zwei grundsätzlich verschiedene Schädigungsmechanismen auf^[196]: Zum einen diffundieren aufgrund des höheren Sauerstoffpotentials an der Oberfläche Sinteradditiv- und Verunreinigungselemente in den Korngrenzphasen in Richtung Oberfläche. Durch Reaktion mit der SiO_2 -Schicht an der Oberfläche werden niedrigviskose, oxidische Glasphasen gebildet, die Si_3N_4 unter N_2 -Bildung verstärkt angreifen. Durch die N_2 -Entwicklung können sich Poren bilden, und Modifikationsänderungen der Korngrenzphasen führen zu unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glasphasen und Matrixmaterial, so daß Defekte induziert werden, die die Werkstofffestigkeit herabsetzen.

Ein zweiter Schädigungsmechanismus kann zur völligen Materialzerstörung führen, falls während des Sinterprozesses (abhängig von der Art der Additive) kristalline Phasen

gebildet werden, die sehr leicht und unter großer Volumenzunahme oxidieren. Im Werkstoff können dann so hohe Spannungen auftreten, daß der Zusammenhalt völlig verloren geht. Dieses Phänomen wurde vor allem bei einigen ternären Y-Si-O-N- und Ce-Si-O-N-Phasen beobachtet^[199]. Geeignete Wahl der Sinteradditivzusammensetzung, Verwendung hochreiner Pulver, Reduktion der Additivmenge und des Sauerstoffgehalts im Pulver sind daher wichtige Punkte auf dem Weg zur Entwicklung hochtemperaturoxidationsbeständiger Si_3N_4 -Werkstoffe.

9. Zusammenfassung

Siliciumnitridkeramik ist ein vielversprechender Werkstoff für Anwendungen im Maschinen- und Motorenbau, in der Verschleißtechnik und chemischen Verfahrenstechnik, überall dort, wo hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, Härte und geringes spezifisches Gewicht gefordert sind. Schneidkeramik, Kugellager, Mühlenauskleidungen, Gleitringdichtungen und Motorenbauteile wie Ventile, Ventilführungen, Turboladerrotoren und Gasturbinenräder sind Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten, bei denen der Werkstoff sich entweder einen festen Platz erobert hat oder als Basismaterial in Entwicklungsprojekten getestet wird.

Die für die Werkstoffherstellung erforderlichen qualitativ hochwertigen Si_3N_4 -Pulver werden auf kommerzieller Basis zur Zeit vor allem durch die Direktnitridierung, in geringem Umfang auch über die $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Flüssigphasenreaktion (Diimid-Prozeß) hergestellt. Unter den sich in der Entwicklung befindenden Verfahren hat vor allem der $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ -Gasphasenprozeß das Potential, auf ökonomischem Wege hochreine, sehr sinteraktive Si_3N_4 -Pulver in großen Mengen zu liefern.

Die chemischen und physikalischen Charakteristika der einzusetzenden Pulver, Art und Menge der Sinteradditive sowie die Art der verwendeten Sintertechnik beeinflussen die Werkstoffeigenschaften in hohem Maße. Das Zusammenspiel dieser Punkte bestimmt die Gefügebildung sowie Art und Zusammensetzung der sich an den Korngrenzen aus den Sinteradditiven bildenden Silicatphase. Die Kristallisation dieser Phase oder die Reduktion ihres Anteils sind wichtige Ansatzpunkte zur weiteren Verbesserung von Werkstoffeigenschaften, wie Festigkeit, Kriechverhalten und Korrosionsbeständigkeit, vor allem bei hohen Temperaturen.

Ein fehlerfrei arbeitender Fertigungsprozeß von der Pulversynthese bis zum bearbeiteten Bauteil ist für die Herstellung zuverlässig funktionsfähiger Keramikbauteile notwendig. Ausgehend von einem preisgünstigen, hochwertigen und leicht zu verarbeitenden Si_3N_4 -Pulver sind zur Herstellung sehr komplexer Bauteile in großen Serien vor allem das Spritzgießen zur Pulverformgebung und die endkonturennahe, drucklose Sinterung zur Verdichtung interessant. Die Entwicklung rationell arbeitender Verfahren zur Endbearbeitung des sehr harten Werkstoffes ist ein wichtiger Punkt zur Senkung der momentan noch hohen Bearbeitungskosten.

Die Arbeiten an wirtschaftlichen Synthesen hochwertiger Si_3N_4 -Pulver, an qualitativen Verbesserungen der Pulver- und Werkstoffeigenschaften sowie an wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung zuverlässig arbeitender Bauteile in

großen Serien können nicht isoliert betrachtet werden, sondern sind in ihrer Gesamtheit notwendige Voraussetzungen für eine zukünftige breite Anwendung von Siliciumnitrid-Hochleistungskeramik.

Eingegangen am 8. Mai 1991 [A 844]

- [1] H. Sainte-Claire Deville, F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **34** (1859) 248.
- [2] DRP 236 342 (1909); Zus.-Pat. 236 892 (1909); Zus.-Pat. 241 510 (1909), BASF.
- [3] G. L. Williams, H. W. Campbell, US 1 379 668 (1918).
- [4] H. Mehner, DRP 88 999 (1899).
- [5] A. S. Larsen, O. J. Storm, DRP 229 638 (1909).
- [6] BE 11 091 (1913), Société Générale des Nitrures.
- [7] A. R. Lindblad, US 1 311 568 (1918).
- [8] A. S. Larsen, O. J. Storm, DRP 231 090 (1910).
- [9] DRP 234 129 (1909), BASF.
- [10] F. von Bichowsky, US 1 415 280 (1921).
- [11] DRP 237 436 (1909), BASF.
- [12] E. M. Lenoe, R. N. Katz, J. J. Burke: *Ceramics for High Performance Applications III*, Plenum, New York 1979.
- [13] F. L. Riley, *Sprechsaal 118* (1985) 225.
- [14] W. Bunk, M. Böhmer, H. Küller: *Keramische Komponenten für Fahrzeuggasturbinen II*, Springer, Berlin 1984.
- [15] P. Walzer, M. Langer, *Motortech. Z.* **44** (1983) 1.
- [16] M. Taguchi, *Adv. Ceram. Mater.* **2** (1987) 754.
- [17] E. Gugel, *Keram. Z.* **39** (1987) 698.
- [18] K. H. Jack, *Endeavour 11* (1987) 80.
- [19] F. Thümler, G. Grathwohl, *Keram. Z.* **40** (1988) 157.
- [20] D. Fingerle, M. Fripan, U. Dworak, *ZWF Z. wirtsch. Fertigung* **82** (1987) 392.
- [21] J. Heinrich, J. Huber, P. Stigl, *ZWF Z. wirtsch. Fertigung* **82** (1987) 487.
- [22] H. Knoch, K. Hunold, *Tech. Mitt.* **80** (1987) 31.
- [23] D. Steinmann, *Chem. Anlagen + Verfahren*, 1988, 11.
- [24] K. Uppenbrock, *Sprechsaal 121* (1988) 135; *ibid.* **121** (1988) 494; *ibid.* **122** (1989) 232.
- [25] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3041.
- [26] C. Boberski, R. Hamminger, M. Peuckert, F. Aldinger, R. Dillinger, J. Heinrich, J. Huber, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101** (1989) 1592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1560; *Adv. Mater.* **1989**, 378.
- [27] A. J. Moulson, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 1017.
- [28] L. Michalowsky, A. Rendtel, *Silikattechnik 38* (1987) 78.
- [29] M. E. Washburn, W. S. Coblenz, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 356.
- [30] H.-J. Klebe, *Dissertation*, Universität Köln 1988.
- [31] H. Schubert, *Fortschrittsber. Dtsch. Keram. Ges.* **5** (1990) 29.
- [32] J. R. Alcock, F. L. Riley, *J. Eur. Ceram. Soc.* **6** (1990) 339.
- [33] G. Bandyopadhyay, F. M. Mahoney, D. L. Sordelet, K. French in V. J. Tenney (Hrsg.): *Ceramic Materials and Components for Engines*, Am. Ceram. Soc. 1989, S. 1397 ff.
- [34] J. T. Neil, A. E. Pasto, L. J. Bowen, *Adv. Ceram. Mater.* **3** (1988) 225.
- [35] F. Aldinger, H.-J. Kaltz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 371.
- [36] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 465.
- [37] S. Wild, P. Grieveson, K. H. Jack, *Spec. Ceram.* **5** (1972) 385.
- [38] R. Grün, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 800.
- [39] K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamane, *J. Am. Ceram. Soc.* **58** (1975) 90.
- [40] D. H. Hardie, K. H. Jack, *Nature* **180** (1957) 323.
- [41] K. Blegen, *Spec. Ceram.* **6** (1975) 223.
- [42] K. H. Jack in F. L. Riley (Hrsg.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, Leyden 1977, S. 45.
- [43] US 1 937 792 (1976), Lucas Ind. Ltd.
- [44] H. Haag, W. D. Glaser, B. Krämer in F. L. Riley (Hrsg.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, Leyden 1977, S. 315 ff.
- [45] I. Kohatsu, J. W. McCauley, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 917.
- [46] K. Kijima, N. Setaka, H. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **24/25** (1974) 183.
- [47] H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest, E. C. Skaar, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 395.
- [48] C. P. Gazzura, D. R. Messier, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 777.
- [49] K. Suzuki, Y. Kano, *Yogyo Kyokaishi* **92** (1984) 101.
- [50] J. P. Luongo, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1560.
- [51] R. A. Andrievskii, M. A. Leontev, *Inorg. Mater.* **20** (1984) 1786.
- [52] T. K. Trout, J. M. Bellama, F. E. Brinckman, R. A. Faltynek, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 399.
- [53] G. R. Hatfield, K. R. Carduner, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 4209.
- [54] K. R. Carduner, R. O. Carter, M. E. Milberg, G. M. Crosbie, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2794.
- [55] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4676.
- [56] R. Dupree, M. H. Lewis, G. Leng-Ward, D. S. Williams, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 393.
- [57] K. R. Carduner, R. O. Carter, M. J. Kokosz, C. Peters, G. Crosbie, E. D. Stiles, *Chem. Mater.* **1** (1989) 302.
- [58] G. Schwier, G. Nietfeld, *Werkstoffe und Konstruktion* **2** (1988) 149.
- [59] G. Schwier, G. Nietfeld, *Sprechsaal 121* (1988) 174.
- [60] G. Boden, S. Klemm, K. Quaritsch, *Silikattechnik 38* (1987) 161.
- [61] G. Boden, R. Irmisch, G. Himpel, T. Reetz, *Sprechsaal 122* (1989) 224.
- [62] Y. Tuohino, R. Laitinen, K. Torkell in G. L. Messing, S. Hirano, H. Hausner (Hrsg.): *Proc. 3rd Int. Conf. Powder Processing Sci.*, Am. Ceram. Soc. 1990, S. 337 ff.
- [63] K. Komeya, H. Inoue, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1243.
- [64] H. Inoue, K. Komeya, A. Tsuge, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 205.
- [65] M. Mori, H. Inoue, T. Chirai in F. L. Riley (Hrsg.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, Den Haag 1983, S. 149 ff.
- [66] T. Ishii, A. Sano, I. Imai in S. Somiya, A. Mitomo, M. Yoshimura (Hrsg.): *Silicon Nitride - 1*, Elsevier Appl. Sci., London 1990, S. 59 ff.
- [67] M. Blix, W. Wirbelauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 4220.
- [68] O. Glemser, P. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1959) 134.
- [69] K. S. Mazdiyasni, C. M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 628.
- [70] S. Prochazka, C. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **57** (1978) 579.
- [71] W. M. Shen, EP 365 295 (1989), Union Carbide Corp.
- [72] Y. Kohtoku in S. Somiya, M. Nitomo, M. Yoshimura (Hrsg.): *Silicon Nitride - 1*, Elsevier Appl. Sci., London 1989, S. 71 ff.
- [73] P. E. D. Morgan, *US-Departement of Energy, DOE-Report 83-004 283* (1983).
- [74] P. E. D. Morgan, E. A. Pugar, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 699.
- [75] P. E. D. Morgan, US 4 552 740 (1985).
- [76] O. Glemser, H.-G. Horn, *Naturwissenschaften* **49** (1962) 538.
- [77] M. Hoch, K. Nair, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **58** (1979) 187.
- [78] K. Komeya, H. Inoue, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1243.
- [79] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **2** (1990) 398.
- [80] L. Weiss, T. Engelhardt, *Z. Anorg. Chem.* **65** (1910) 38.
- [81] A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 285.
- [82] H. M. Jennings, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 951.
- [83] R. Pompe, L. Hermansson, T. Johansson, E. Djurle, D. E. Hatcher, *Mater. Sci. Eng.* **71** (1985), 355.
- [84] M. Mitomo, *J. Mater. Sci.* **12** (1977) 273.
- [85] H. M. Jennings, B. J. Dalgleish, P. L. Pratt, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 2573.
- [86] J. A. Mangels, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60** (1981) 613.
- [87] A. G. Merzhanov, P. Borovinskaja, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204** (1972) 366.
- [88] V. Hlavacek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70** (1991) 240.
- [89] Z. A. Munir, J. B. Holt, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 710.
- [90] A. G. Merzhanov, *Adv. Mater.* **2** (1990) 570.
- [91] K. Hirao, Y. Miyamoto, M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) C 60.
- [92] A. S. Musksyan, V. M. Martynenko, A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, M. Yu. Blinov, *Fiz. Vzryva* **22** (1986) 43.
- [93] K. Hirao, Y. Miyamoto, M. Koizumi, *Adv. Ceram. Mater.* **2** (1987) 780.
- [94] S. Kumar, J. A. Puszynski, V. Hlavacek in Z. A. Munir, J. B. Holt (Hrsg.): *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, VCH Publishers, New York 1990.
- [95] J. Lis, S. Majowowski, J. A. Puszynski, V. Hlavacek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70** (1991) 244.
- [96] M. Shimada, T. Okamoto, M. Koizumi, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.* **41** (1984) 1.
- [97] T. Nishioka, M. Myake, H. Matsumoto, M. Higuchi, JP 6 389 459 (1988).
- [98] E. Friedrich, L. Sittig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **143** (1925) 293.
- [99] A. Szwedja, A. Henry, K. H. Jack, *Proc. Br. Ceram. Soc.* **31** (1981) 107.
- [100] M. Mitomo, Y. Yoshioka, *Adv. Ceram. Mater.* **2** (1987) 253.
- [101] Y. Sugahara, J. Miyamoto, K. Kuoda, C. Kato, *Appl. Clay Sci.* **4** (1989) 11.
- [102] S. J. P. Durham, K. Shanker, R. L. Drew in H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano (Hrsg.): *Proc. 2nd Int. Powder Process. Sci. Conf.*, Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln 1988, S. 313 ff.
- [103] A. Hendry, K. H. Jack, *Spec. Ceram.* **6** (1975) 199.
- [104] K. Shanker, S. Grenier, R. A. L. Drew in G. L. Messing, S. Hirano, H. Hausner (Hrsg.): *Proc. 3rd Int. Powder Process. Sci. Conf.*, Am. Ceram. Soc. 1990, S. 329 ff.
- [105] W. Krumbe, B. Laubach, G. Franz, EP 362 605 (1989), Bayer AG.
- [106] A. Yamaguchi, *Refractories* **38** (1986) 2.
- [107] W. Krumbe, B. Laubach, G. Franz, EP 237 680 (1990), Bayer AG.
- [108] L. Schönfelder, G. Franz, U. Wickel, G. Wötting, *Sci. Ceram.* **14** (1988) 119.
- [109] M. Persoz, *Ann. Chim. Phys.* **44** (1830) 315.
- [110] F. Lengfeld, *Am. Chem. J.* **21** (1899) 52.1.
- [111] E. Vigoureux, C. R. Hugot, *Hebd. Séances Acad. Sci.* **136** (1903) 1670.
- [112] M. Billy, *Ann. Chim.* **4** (1959) 795.
- [113] D. L. Segal, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **85** (1986) 184.
- [114] O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **291** (1957) 51.
- [115] M. Billy, M. Brossard, J. Desmaison, D. Giraud, P. Goersat, *J. Am. Ceram. Soc.* **58** (1975) 254.
- [116] US 4 196 178 (1980), Ube Industries.
- [117] T. Yamada, T. Kawahito, T. Luai in S. Somiya, E. Kanai, K. Ando (Hrsg.): *Proc. 1st Int. Symp. Ceram. Components for Engines*, KTK Scientific Publ., Tokio 1984, S. 333 ff.

- [118] R. Riedel, M. Seher, *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 21.
- [119] E. J. Jacquemij, P. J. van der Put, J. Schoonman, *High Temp. High Pressures* 20 (1988) 31.
- [120] J. Hojo, H. Maeda, A. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 96 (1988) 820.
- [121] Y. Kohtoku, T. Yamada, M. Migazaki, T. Iwai in W. Bunk, H. Hausner (Hrsg.): *Proc. 2nd Int. Symp. Ceram. Comp. for Engines*, Deutsche Keramische Gesellschaft 1986, S. 101ff.
- [122] G. M. Crosbie, R. L. Predmedsky, J. M. Nicholson, E. D. Stiles, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 68 (1989) 1010.
- [123] G. D. Ulrich, *Chem. Eng. News* 1984, 22.
- [124] G. Franz, G. Schwier in Kursten: *Proc. 5th Int. Symp. on Raw Materials for New Technologies*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1990, S. 139ff.
- [125] B. Laubach, G. Franz, U. Wickel, L. Schönfelder, DE 3536933 (1985), Bayer AG.
- [126] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 324.
- [127] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Haggerty, R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 330.
- [128] Y. Kizaki, T. Kandori, Y. Fujitami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 800.
- [129] W. Ymons, K. J. Nilsen, S. C. Danforth in W. Bunk, H. Hausner: *Proc. 2nd Int. Symp. Ceram. Mater. Comp. for Engines*, Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln 1986, S. 39ff.
- [130] J. Canteloup, A. Mocellin, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 6 (1975) 209.
- [131] G. J. Vogt, C. M. Hollobaugh, D. E. Hull, L. R. Newkirk, J. J. Petrovic, US-Departement of Energy, *DOE-Report 84-003774* (1984).
- [132] G. J. Vogt, R. S. Vigil, L. R. Newkirk, M. Tikula in C. J. Timmermans (Hrsg.): *Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. II, IUPAC 1985, S. 657ff.
- [133] O. Schulz, H. Hausner, *Elektrowärme Int. Ed.* B45 (1987) 174.
- [134] N. Kubo, S. Futakii, K. Shiraishi in S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura: *Silicon Nitride - 1*, Elsevier Appl. Sci., London, S. 93ff.
- [135] C. Herring, J. K. Galt, *Phys. Rev.* 85 (1952) 1060.
- [136] S. B. Hanna, F. F. Abdel-Mohsen, *Angew. Makromol. Chem.* 133 (1985) 25.
- [137] H. Grewe, K. Dreyer, J. Kolaska, *ceramic forum international - Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1987, 303.
- [138] F. Pott, *Zentralbl. Bakteriol. Mikrobiol. Hyg. Abt. Orig. B* 184 (1987) 1.
- [139] H.-G. Grimm, *Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz Prophyl. Ergon.* 38 (Suppl. 1) (1988) 2.
- [140] A. L. Cunningham, L. G. Davis, *SAMPE J.* 15 (1969) 120.
- [141] R. C. Johnson, J. K. Alley, W. H. Warwick, R. H. Shell, US 3244480 (1966).
- [142] M. Tanaka, T. Kawabe, JP 1324479 (1986).
- [143] K. Niwano in S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura (Hrsg.): *Silicon Nitride - 1*, Elsevier Appl. Sci., London 1989, S. 117ff.
- [144] *Techno Japan* 22 (1979) 79.
- [145] S. Motojima, H. Iwanaga, *Kinzoku* 59 (1989) 47.
- [146] G. Ziegler, *ceramic forum international - Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 68 (1991) 72.
- [147] P. Greil, M. J. Hoffmann, K. L. Weisskopf, G. Petzow, *Fortschrittsber. Dtsch. Keram. Ges.* 2 (1986) 87) 27.
- [148] G. R. Terwilliger, F. F. Langer, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1169.
- [149] S. Prochazka, C. D. Greskovich, *US-Army Materials and Mechanics Research Center Technical Report 7N-32* (1978), SRD-77-178.
- [150] J. T. Smith, C. L. Quackenbush in S. Somiya, S. Saito (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Factors in Denitration and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics*, Hakone 1978, S. 426ff.
- [151] M. Mitomo, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1103.
- [152] M. Mitomo in S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura (Hrsg.): *Silicon Nitride - 1*, Elsevier Appl. Sci., London 1990, S. 1ff.
- [153] G. Wötting, *Dissertation*, TU-Berlin 1983.
- [154] G. Wötting, G. Ziegler in S. Somiya (Hrsg.): *Proc. 1st Int. Symp. Ceram. Comp. for Engines*, KTK Scientific Publ., Tokio 1983, S. 412ff.
- [155] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 428.
- [156] G. Himsoldt, H. Knoch, H. Hübner, F. W. Kleislein, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 29.
- [157] M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2441.
- [158] G. Wötting, G. Ziegler, *Fortschrittsber. Dtsch. Keram. Ges.* 1 (1985) 33.
- [159] D. R. Clarke in F. L. Riley (Hrsg.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, Leyden 1983, S. 341ff.
- [160] P. Greil, *Sci. Ceram.* 14 (1988) 645.
- [161] S. Hampshire, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 31 (1981) 37.
- [162] K. H. Jack in F. L. Riley (Hrsg.): *Progress in Nitrogen Ceramics*, Nijhoff, Brighton 1981, S. 109ff.
- [163] Z.-K. Huang, P. Greil, G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc. Commun.* 1983, C 69.
- [164] V. K. Sarin, *Mater. Sci. Eng. A* 105/106 (1988) 151.
- [165] G. Wötting, G. Ziegler, *Powder Met. Int.* 18 (1984) 18.
- [166] M. Peuckert, P. Greil, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3717.
- [167] G. Nietfeld, U. Wickel, G. Wötting in H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano (Hrsg.): *Proc. 2nd Int. Conf. Ceram. Powder Process. Sci.*, Deutsche Keramische Gesellschaft 1989, S. 795ff.
- [168] G. Nabert, G. Ziegler, Werkstoff-Kolloquium des Instituts für Werkstoff-Forschung der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt Köln, 1990.
- [169] H. Knoch, G. E. Gazza, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 634.
- [170] J. T. Neil, A. E. Pasto, L. J. Bowen, *Adv. Ceram. Mater.* 3 (1988) 225.
- [171] D. Munz, O. Rosenfelder, K. Goebhels, H. Reiter in W. Bunk (Hrsg.): *Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III*, Springer, Berlin 1984, S. 513.
- [172] R. A. Bauer, R. van Weeren, P. J. van der Put, F. E. Kruis, B. Scarlett, J. Schoonman in G. L. Messing, H. Hausner, S. Hirano (Hrsg.): *Proc. 3rd Int. Conf. Ceram. Powder Process. Sci.*, Am. Ceram. Soc., Westerville 1990, S. 259ff.
- [173] J.-S. Kim, H. Schubert, G. Petzow, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1991, im Druck.
- [174] M. Kulig, W. Oroschin, P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 5 (1989) 209.
- [175] R. de Jong, R. A. McCandey in G. de With, R. A. Terpstra, R. Metselaar (Hrsg.): *Proc. 1st Eur. Ceram. Soc. Conf.*, Elsevier Appl. Sci., London 1989, S. 1150-1154.
- [176] M. J. Edirisinghe, J. R. G. Evans, *Int. J. High Tech. Ceram.* 2 (1986) 1, 249.
- [177] S. J. Stedmeyer, J. R. G. Evans, J. Woodthorpe, *Ceram. Int.* 16 (1990) 107.
- [178] U. Becker, *Kunststoffe* 80 (1990) 575.
- [179] B. Oberacker, A. Kühne, F. Thümmler, *Powder Met. Int.* 19 (1987) 43.
- [180] K. Hunold, *ceramic forum international - Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 60 (1983) 182.
- [181] S. Kume, H. Yoshida, M. Machida, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 95 (1987) 205.
- [182] I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto, Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1656.
- [183] W. König, M. Popp, J. Wemhöner in J. Kriegesmann (Hrsg.): *Technische Keramische Werkstoffe*, Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln 1989, Kap. 3.7.3.
- [184] G. Spur, I. Subotka, T. H. Tio, U. E. Wunsch, *FBM - Fertigungstechnologie* 64 (1987) 31; *ibid.* 65 (1988) 28.
- [185] E. Gugel, G. Leimer in W. Bunk (Hrsg.): *Keramische Komponenten für Fahrzeuggasturbinen III*, Springer, Berlin 1984, S. 133.
- [186] K. D. Mörgenthaler in W. Bunk (Hrsg.): *Keramische Komponenten für Fahrzeuggasturbinen III*, Springer, Berlin 1984, S. 389.
- [187] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, *J. Mater. Sci.* 22 (1990) 3041.
- [188] K. Ueno, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 97 (1989) 80.
- [189] K. Komeya, *Proc. 7th CIMTEC*, Montecatini 1990, im Druck.
- [190] Y. Tajima, K. Urashima, M. Watanabe, Y. Matsuo in G. L. Messing, F. Fuller, H. Hausner (Hrsg.): *Ceramic Transactions 1*, Am. Ceram. Soc., Westerville 1988, S. 1034ff.
- [191] G. Wötting, G. Schwier, H. Lange in S. Hirano, H. Hausner, G. L. Messing: *Proc. 4th Int. Conf. Ceram. Powder Process. Sci.*, Nagoya 1991, im Druck.
- [192] P. D. Stralek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986) 351.
- [193] H. Kodama, T. Miyoshi, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10 (1989) 1072.
- [194] G. D. Quinn, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4361.
- [195] A. Rabenau, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 40 (1963) 6.
- [196] G. Wötting, G. Ziegler, *Sprechsaal* 123 (1990) 1102.
- [197] H. Feld, E. Gugel, H. G. Nitzsche, *Werkst. und Korrosion* 1969, 671.
- [198] R. E. Tressler, M. McNallum (Hrsg.): *Proc. Symp. Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*, Am. Ceram. Soc., Westerville 1989.
- [199] J. T. Smith, C. L. Quackenbush, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59 (1980) 529.