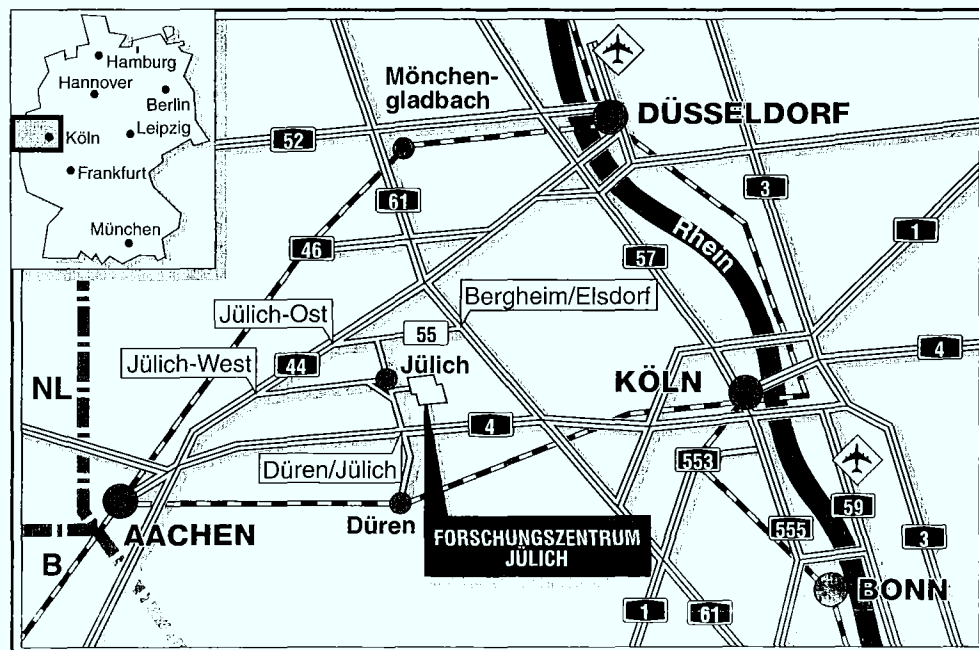


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

Reaktives Plasmaspritzen in kontrollierter Stickstoffatmosphäre zur Herstellung nitridhaltiger Beschichtungen

Tanja Eckardt



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3307

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3307

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

Reaktives Plasmaspritzen in kontrollierter Stickstoffatmosphäre zur Herstellung nitridhaltiger Beschichtungen

Tanja Eckardt

Kurzfassung

Reaktives Plasmaspritzen vereinigt Synthese und Schichtabscheidung eines Werkstoffes in einem Prozeßschritt. Von Interesse sind vor allem Nitridverbindungen, die sich durch gute Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Untersucht wird das Reaktionsverhalten von Silicium, Titan, Chrom und eines austenitischen Edelstahles unter stickstoffhaltiger Atmosphäre. Der Einfluß der Parameter Stickstoffkammerdruck, Substrattemperatur, Reaktionszeit und Pulverbeschaffenheit auf die Bildung von Siliciumnitrid wird bestimmt. Ein in situ Tempervorgang wird vorgestellt, das längere Reaktionszeiten zwischen metallischer Komponente und Gasatmosphäre ermöglicht. Titan, Chrom und austenitischer Edelstahl werden unter variiertem Kammerdruck und mit Hilfe eines Plasma-Reaktors verspritzt. Die vergleichende Betrachtung der ausgewählten Materialien weist ein hohes Stickstofflösungsvermögen und eine leichte Aufschmelzbarkeit im Plasma als vorteilhaft nach. Eine Stickstoffaufnahme in gelöster Form und/oder als Nitrid verbessert in allen Fällen die Mikrohärtigkeit der Schichten. Insgesamt zeichnet sich das reaktive Plasmaspritzen durch eine hohe Komplexität der Vorgänge aus, die zu einem heterogenen Schichtaufbau infolge des uneinheitlichen Verhaltens der Pulverpartikel führen. Das Verfahren ist geeignet, variable Stickstoffanteile in metallische Schichten einzuführen oder Metall/Nitrid-Verbundwerkstoffe herzustellen.

Abstract

Reactive plasma spraying combines synthesis and materials deposition in a single process step. Nitride compounds are of special interest as they are characterized by good wear and corrosion resistance. Reaction behaviour of silicon, titanium, chromium and an austenitic stainless steel under nitrogen containing atmosphere is investigated. The influence of the parameters nitrogen chamber pressure, substrate temperature, reaction time and powder constitution on the formation of silicon nitride is determined. An in situ heat treatment is introduced which provides extended reaction time between the metallic component and gaseous atmosphere. Titanium, chromium and austenitic stainless steel are sprayed under varying chamber pressure and with the assistance of a plasma reactor. From the comparison between these selected materials it is shown that high nitrogen solubility and good meltability are advantageous. Taking up nitrogen in soluble form and/or as a nitride improves microhardness of these coatings in all cases. Summarising the results reactive plasma spraying is a very complex process that leads to heterogeneous deposits as a consequence of non-uniform behaviour of the powder particles. This method can be used to introduce varying amounts of nitrogen in metal coatings or to produce metal/nitride composites.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	1
2. Die Werkstoffsysteme	3
2.1 Silicium-Stickstoff	3
2.2 Titan-Stickstoff	8
2.3 Chrom-Stickstoff	10
2.4 Austenitischer Stahl - Stickstoff	12
3. Experimentelles - Verfahren und Methoden	17
3.1 Grundlagen des Plasmaspritzens	17
3.1.1 Verfahrensvarianten	20
3.1.2 Reaktives Plasmaspritzen	22
3.2 Plasmaspritzbedingungen	27
3.2.1 Plasmaspritzen von Silicium und Siliciumnitrid	27
3.2.1.1 Probenhalterung und Beschichtungsvorgang	28
3.2.1.2 Temperaturmessung	30
3.2.2 Plasmaspritzparameter für Titan, Chrom und Edelstahl	32
3.3 Ausgangspulver und Substratwerkstoffe	33
3.4 Charakterisierung der Reaktionsprodukte	39
3.4.1 Röntgenbeugungsanalyse	39
3.4.2 Chemische Analyse	41
3.4.3 Gefügeuntersuchung	42
3.4.4 Elektronenstrahl-Mikroanalyse	43
3.5 Charakterisierung von Schichteigenschaften	43
3.5.1 Dichte	44
3.5.2 Mikrohärte	45
3.5.3 Gasdichtigkeit	46
3.5.4 Spezifische elektrische Leitfähigkeit	47
4. Ergebnisse im System Silicium-Stickstoff	48
4.1 Plasmaspritzen unter Stickstoffatmosphäre	48

4.2 Entwicklung eines in situ Tempervfahrens.....	52
4.2.1 Verändern der Substrattemperatur.....	53
4.2.2 Einfluß der Reaktionszeit.....	57
4.2.3 Spritzen von verschiedenen Siliciumqualitäten.....	60
4.2.4 Verwendung von Mischpulvern aus Silicium und Siliciumnitrid.....	63
4.3 Betrachtung der Grenzfläche Schicht-Substrat.....	70
4.4 Untersuchung und Bewertung der Schichteigenschaften.....	74
4.4.1 Mikrohärte und Dichte als Funktion des Stickstoffgehaltes.....	74
4.4.2 Gasdichtigkeit.....	77
4.4.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit.....	81
4.5 Zusammenfassende Diskussion zum Reaktionsablauf.....	84
5. Ergebnisse im System Titan-Stickstoff.....	88
5.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes.....	88
5.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors.....	92
6. Ergebnisse im System Chrom-Stickstoff.....	97
6.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes.....	97
6.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors.....	98
7. Aufstickungsverhalten von austenitischem Edelstahl.....	102
7.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes.....	102
7.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors.....	105
8. Vergleichende Betrachtung der Werkstoffe Silicium, Titan, Chrom und Edelstahl.....	108
9. Zusammenfassung.....	114
10. Literaturverzeichnis.....	117
Abkürzungen.....	129

1. Einleitung

Die Konkurrenzfähigkeit des Wirtschaftsstandortes Deutschland wird entscheidend von den Innovationen im Werkstoffbereich beeinflusst werden. Die Entwicklung neuer Werkstoffe erfolgt einerseits durch die Veränderung der physikalischen Struktur des Gefüges oder der chemischen Zusammensetzung vorhandener Werkstoffe bzw. auf der Basis neuer Werkstoffkonzepte. Zu den Innovationen zählen daher auch verbesserte konventionelle Werkstoffe, die sich dadurch neue Anwendungen erschließen /1/. Infolgedessen tritt immer häufiger eine Konkurrenzsituation verschiedener Werkstoffe für technologische Anwendungen und Funktionen auf. Beispiele hierfür sind der Ersatz von Metallen im Flugzeug- und Automobilbau durch faserverstärkte Kunststoffe oder die geplante Großserienanwendung von keramischen Ventilen im Kraftfahrzeugmotor /1/, /2/, /3/.

Neue Werkstoffentwicklungen tragen dazu bei, Lebensdauer und Effizienz technischer Systeme zu steigern, so daß Ressourcen und Energie eingespart werden können, um den ökologischen und ökonomischen Anforderungen der Gesellschaft an die Technik gerecht zu werden /4/. Die dazu notwendigen neuen Werkstoffe als auch die zunehmende Möglichkeit, unter verschiedenen Materialien auswählen zu können, beruhen auf neuen Technologien zu ihrer Herstellung und Verarbeitung. In diesem Zusammenhang wird immer wieder die Bedeutung von Beschichtungstechnologien hervorgehoben /1/. Mit Hilfe von Beschichtungen können Bauteile aus kostengünstigen, leicht zu fertigenden Materialien mit einer funktionalen Oberfläche versehen werden, die z. B. Verschleiß, Korrosion oder Wärmeverlust mindert. Dabei sind Beschichtungsverfahren im hohen Maße endkonturnahe Fertigungstechnologien, die es erlauben, große und komplex geformte Teile ohne nachfolgende Bearbeitung zu veredeln.

Das System Schicht-Bauteil kann als Verbundwerkstoff betrachtet werden, indem sich unterschiedliche, bisweilen konträre Eigenschaften vereinen und ergänzen. In vielen Anwendungen werden zähe, die Festigkeit tragende Grundwerkstoffe mit harten, verschleißbeständigen Schichten versehen. In der Elektronik sind elektrisch isolierende aber wärmeableitende Unterlagen erforderlich, die wiederum elektrisch leitende Kontakte oder metallische Oberflächen tragen.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit werden ein neues Werkstoffkonzept entwickelt, das bekannte Werkstoffe und ein bekanntes Herstellungsverfahren miteinander kombiniert und, im engeren Sinne, keine neuen Werkstoffe hergestellt. Die Erzeugung von verschleißfesten Nitriden aus den ausgewählten

Metallen Silicium, Titan und Chrom unter Stickstoffatmosphäre ist lange bekannt und erforscht. Das Prinzip des Plasmaspritzens ist ebenfalls seit Jahrzehnten als Beschichtungstechnik etabliert. Mit der Weiterentwicklung von Kammern und Plasmabrennern, die das Spritzen unter einem weiten Druckbereich und verschiedenen Gasatmosphären gestatten, können Werkstoffe in-situ als Schichten abgeschieden werden. Synthese und Herstellung der funktionalen Oberflächen eines Bauteiles geschehen gleichzeitig und am selben Ort, indem das eingegebene pulverförmige Material in der Plasmaflamme aufgeschmolzen wird, mit der Gasatmosphäre reagiert und auf dem Substrat eine Schicht bildet. Dieses Werkstoffkonzept wird als Reaktives Plasmaspritzen (RPS) bezeichnet.

Die Nichtoxidkeramik Siliciumnitrid besitzt eine hohe Festigkeit bis zu hohen Temperaturen, ein gutes Thermoschockverhalten und hohe Korrosionsbeständigkeit, so daß dickere Schichten dieses Materials in vielen Bereichen des Verschleißschutzes, Korrosionsschutzes oder des Hochtemperatureinsatzes wünschenswert sind. Das konventionelle Plasmaspritzen von Siliciumnitrid gelingt nicht, da dieser Werkstoff keinen stabilen Schmelzpunkt besitzt, der bei diesem Verfahren Voraussetzung für die Abscheidung auf dem Substrat ist. Dünne Siliciumnitridschichten können nur über Prozesse der chemischen Abscheidung aus der Dampfphase (CVD: chemical vapor deposition) abgeschieden werden. Demgegenüber zeichnen sich thermische Spritzverfahren durch höhere Auftragsraten, dickere Schichten und große Vielseitigkeit hinsichtlich der Werkstoffe, Geometrien und Bauteilgrößen aus.

Ein bereits bewährtes Material mit hoher Korrosionsbeständigkeit, das z. B. in der Offshore-Technik, dem Chemieanlagenbau oder der Medizintechnik verwendet wird, ist austenitischer Edelstahl. Dabei hat Stickstoff als Legierungselement einen positiven Einfluß, da die Festigkeit und gleichzeitig die Werkstoffzähigkeit erhöht werden /5/. Durch den Einbau von Stickstoff in fester Lösung auf Zwischengitterplätzen des Metallgitters kann außerdem der Einsatz des teuren Legierungselementes Nickel reduziert werden. Das Aufsticken von Stählen während des Beschichtungsprozesses ist ebenso dem neuen Werkstoffkonzept des Reaktiven Plasmaspritzens zuzuordnen.

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Erzeugung von nitridischen Hartstoffschichten durch Plasmaspritzen der metallischen Ausgangswerkstoffe Silicium, Titan und Chrom unter kontrollierter Stickstoffatmosphäre. Außerdem soll eine gezielte Stickstofflösung im austenitischen Gitter eines Edelstahles erreicht werden. Die Untersuchungen sollen Fragen nach dem Ort der Reaktion, im Flug und/oder auf dem Substrat, nach den wesentlichen einflußnehmenden Parametern und vorherrschenden Reaktionsmechanismen aufklären. Die ausgewählten Werkstoffe werden in bezug auf ihr Reaktionsverhalten miteinander verglichen, das mit elementspezifischen Eigenschaften korreliert wird.

2. Die Werkstoffsysteme

2.1 Silicium-Stickstoff

Das System Silicium und Stickstoff ist durch eine extrem geringe Löslichkeit des Stickstoffs im kubischen Gitter des Siliciums gekennzeichnet, wie der Ausschnitt des Phasendiagramms für sehr kleine Stickstoffkonzentrationen in Bild 2-1 zeigt. Außerhalb des Löslichkeitsbereiches von 9×10^{-6} at-% im festen Silicium und 0,012 at-% in der flüssigen Phase bildet sich als einzige stabile Verbindung des Systems Siliciumnitrid /6/.

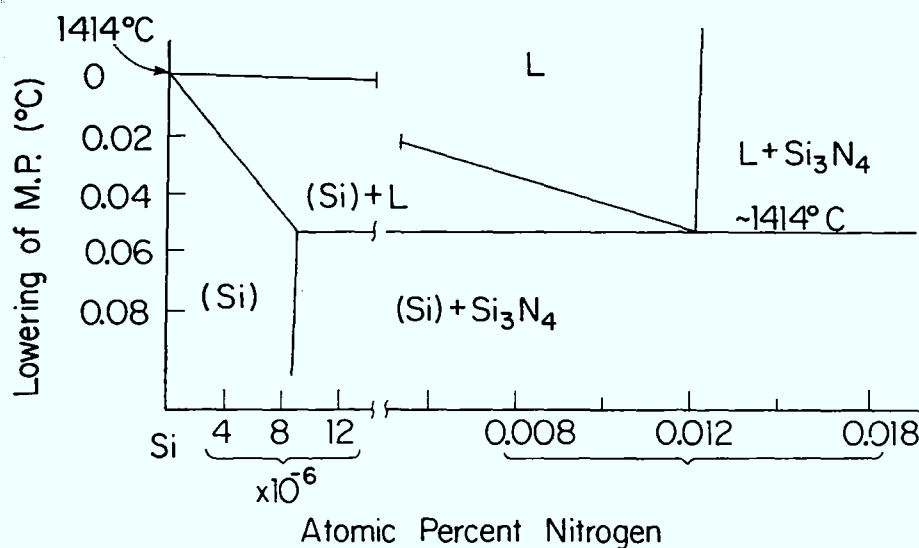


Bild 2-1: Ausschnitt des binären Phasendiagramms Silicium und Stickstoff /6/

Die binäre Verbindung mit überwiegend kovalentem Bindungsanteil tritt in zwei hexagonalen Modifikationen auf, die aus verzerrten SiN₄-Tetraedern aufgebaut sind. Aufgrund unterschiedlicher Stapelfolgen der Tetraederschichten hat α -Si₃N₄ (Stapelfolge: ABCD..ABCD) in c-Richtung einen doppelt so großen Gitterabstand wie das β -Si₃N₄ (Stapelfolge: AB..AB). Außerdem kommt es bei β -Si₃N₄ zur Ausbildung von hexagonalen Kanälen entlang der c-Achse, durch die eine leichtere Diffusion möglich wird. Als metastabile Phase wandelt α -Si₃N₄ bei höheren Temperaturen irreversibel in die thermodynamisch stabile β -Phase um /7/.

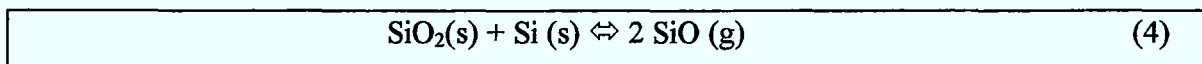
Von industrieller Bedeutung für die Herstellung von Siliciumnitrid ist die Direktnitridierung von Silicium mit Stickstoff, wobei Silicium in allen drei Aggregatzuständen exotherm mit gasförmigem Stickstoff reagieren kann /8/. Die exotherme Nitridbildung ist dabei mit einem Volumenzuwachs von 21,7 % verbunden. Die Reaktionen (1) und (3) gelten nur in der Nähe

des Siliciumschmelzpunktes. Der Dampfdruck gasförmigen Siliciums ist in diesem Temperaturbereich relativ gering und wird von Singhal /9/ mit 4×10^{-10} atm bei 1600 K und 1 atm N_2 -Druck angegeben.

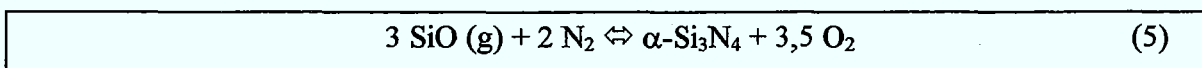
Fest:	$3 \text{ Si (s)} + 2 \text{ N}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (s)}$	(1)
	$\Delta G^\circ \sim -723 + 0,315 T \text{ kJ mol}^{-1}$	
Flüssig:	$3 \text{ Si (l)} + 2 \text{ N}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (s)}$	(2)
	$\Delta G^\circ \sim -874 + 0,405 T \text{ kJ mol}^{-1}$	
Gasförmig:	$3 \text{ Si (g)} + 2 \text{ N}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (s)}$	(3)
	$\Delta G^\circ \sim -2080 + 0,757 T \text{ kJ mol}^{-1}$	

Mit zunehmender Temperatur wird die Rückreaktion, also die Zersetzung in die Elemente einsetzen, womit der Stickstoffpartialdruck p_{N_2} und der Siliciumdampfdruck p_{Si} steigen. Die Nitridbildungsneigung, die durch ΔG° ausgedrückt wird, nimmt gleichzeitig immer weiter ab und wird bei ca. 1900°C und einem Stickstoffpartialdruck von 1 atm den Wert Null annehmen. Wenn nicht verhindert wird, daß die beteiligten Elemente das System verlassen, zersetzt sich Si_3N_4 immer weiter /7, 8/. Durch äußere Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes kann nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht auch wieder in Richtung der Nitridbildung verschoben werden. Dieser Effekt wird beim Sintern von Siliciumnitridwerkstoffen unter hohen Temperaturen und Drücken ausgenutzt, um die Zersetzung einzuschränken /7/.

Neben Silicium und Stickstoff stehen noch weitere gasförmige Substanzen wie SiN , Si_2N , SiO und auch gasförmigem SiO_2 mit Si_3N_4 im Gleichgewicht /9/. Da Siliciumnitrid in bezug auf das Oxid SiO_2 und das Oxynitrid $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ instabil ist, befindet sich immer eine oxidische Schicht auf Siliciumnitridpartikeln, ebenso wie auf Silicium /8/. Dieser Oxidfilm, der auf Pulvern typischerweise eine Dicke von 3 nm aufweist /10/, sorgt für eine Passivierung der Oberfläche, die für die gute Oxidationsbeständigkeit von Silicium- und Siliciumnitridwerkstoffen verantwortlich ist. Andererseits hat die Oxidschicht auf Siliciumpulvern eine verzögernde Wirkung in bezug auf die Nitridierungskinetik /11/. Nach Untersuchungen von Marcks /12/ wird die SiO_2 -Schicht entsprechend Reaktion (4) beseitigt, wobei ein SiO -Dampfdruck von 4×10^{-4} bar bei 1200°C entsteht:

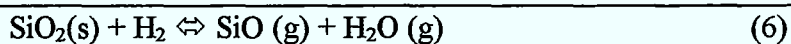


In der Literatur wird konträr diskutiert, ob das hierbei gebildete SiO in der Folge mit Stickstoff unter Bildung von Si_3N_4 , in diesem Fall der α -Modifikation, reagiert /13/, /14/, /15/:



Einigkeit herrscht jedoch darüber, daß α - Si_3N_4 über die Gasphasenreaktion nach Gleichung (3) mit gasförmigem Silicium gebildet wird, da die Morphologie der α -Phase in Form von Whiskern oder sogenannter α -Matte eine Kristallisation aus der Gasphase anzeigt /16/.

Nach Untersuchungen zum Einfluß von Wasserstoff im Nitridiergas resultiert ein steigender Anteil von α - Si_3N_4 mit zunehmendem Wasserstoffgehalt, da H_2 den Partialdruck von SiO entsprechend Gleichung (6) erhöht /17/. Dann soll SiO wiederum nach Gleichung (5) zu α - Si_3N_4 reagieren.



Im Gegensatz dazu wird die Bildung von β - Si_3N_4 bei Anwesenheit einer flüssigen Phase und zu einem geringen Teil auch bei Reaktion mit festem Silicium beobachtet /8, 18/. Die Beteiligung einer flüssigen Phase wird dadurch belegt, daß β - Si_3N_4 vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen über dem Siliciumschmelzpunkt (1414°C) gebildet wird und gut ausgebildete hexagonale Prismen zeigt, die in Siliciumkörner hineinwachsen /8, 16/. Weiterhin wurde beobachtet, daß schon geringe Mengen an Verunreinigungen wie Eisen mit der Bildung von β - Si_3N_4 und Beschleunigung der Nitridierungsrate verknüpft sind /19, 20, 21/. Zum einen katalysiert Eisen die Entfernung von Oxidschichten auf der Siliciumoberfläche, und zweitens beschleunigt es den Transport des Reaktionspartners Stickstoff durch das frühe Auftreten einer Schmelzphase. Das erste Eutektikum auf der siliciumreichen Seite des binären Fe-Si-Zustandsdiagramms liegt bei 1207°C /22/, so daß durch gebildete FeSi_x -Verbindungen bereits deutlich unter dem Siliciumschmelzpunkt eine flüssige Phase auftritt. Es wird angenommen, daß Stickstoff in der flüssigen Phase gelöst wird und zur Reaktionsfront transportiert wird, wo β - Si_3N_4 -Kristalle wachsen. Der Diffusionskoeffizient von Stickstoff in flüssigem Silicium ist identisch mit oder ohne Eisenverunreinigung, die Nitridierungsrate wird nur durch das frühe Auftreten von Schmelze und der damit verbundenen Bereitstellung eines schnellen Transportweges für Stickstoff begünstigt /20/.

Schließlich wurde auch diskutiert, daß Eisen die Bildung von atomarem Stickstoff fördert, der für die direkte Reaktion mit festem Silicium wie auch für Diffusionsvorgänge vorausgesetzt wird /15, 23/. Zur Veranschaulichung sind in Bild 2-2 die Diffusionskoeffizienten der wesentlichen Diffusionsvorgänge im System Silicium-Stickstoff als Arrhenius-Auftragung dargestellt, nachdem sie aus Literaturangaben /8, 20, 23/ berechnet wurden. Die Diffusion von Silicium in Siliciumnitrid ist aufgrund des großen Atomradius von Silicium unwahrscheinlich und wird nicht berücksichtigt /23/.

Bei Betrachtung der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren müssen einzelne Stadien der Nitridierung unterschieden werden. Zunächst wird die Reaktionsrate noch über den Gaszutritt

und die Reaktionen an den Partikel-Gas-Grenzflächen bestimmt. In zunehmenden Maße wird jedoch die Siliciumoberfläche vom Reaktionsprodukt bedeckt. Ein Fortschreiten der Reaktion hängt davon ab, ob Silicium verdampfen kann und dabei Porosität schafft, in die Stickstoff eindringen kann. In allen anderen Fällen muß Stickstoff durch Diffusion zur Grenzfläche $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ transportiert werden, an der die Reaktion stattfindet /23/. Anhand der Auftragung in Bild 2-2 wird deutlich, daß der Transport in flüssigem Silicium den schnellsten Stickstofftransport ermöglicht. Der Prozeß besteht aus den Etappen Lösung von Stickstoff in der Schmelze und Diffusion zu den wachsenden Keimen, gefolgt von deren Wachstum /20/. Durch das Fließvermögen von flüssigem Silicium kann auch hinreichend Raum für die auftretende Volumenexpansion geschaffen werden /23/.

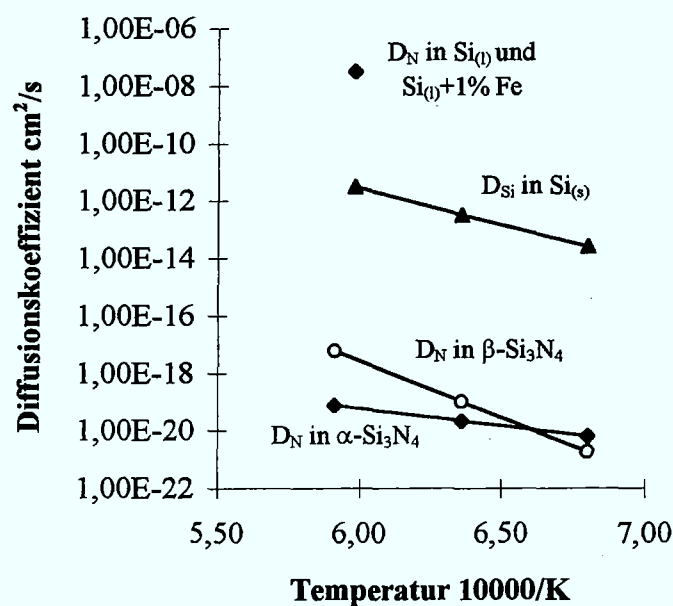


Bild 2-2: Diffusionskoeffizienten für den Transport von Silicium und Stickstoff

Auch beim Sintern von Siliciumnitridpulvern wird der Transport über eine Flüssigphase benutzt, um dichte Werkstoffe herstellen zu können. Aus der SiO_2 -Hülle und weiteren Sinteradditiven wird eine silicatische Schmelze gebildet, indem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ gelöst wird, aus der nach Übersättigung stäbchenförmiges $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallisiert. Die irreversible α - β -Transformation ist damit bei diesem Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß an die Anwesenheit einer Flüssigphase geknüpft /7, 13/. Diese Lösung von Si_3N_4 kann sowohl bei α - als auch $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Pulver erfolgen. Wird jedoch von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ausgegangen, entsteht ein für die mechanischen Eigenschaften günstiges Gefüge aus verzahnten stäbchenförmige Körnern /24/. In Tabelle 2-1 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Silicium und Siliciumnitrid zusammengestellt. Aufgrund des fehlenden stabilen Schmelzpunktes und der Zersetzungsneigung ist eine Verarbeitung von Siliciumnitridpulvern durch herkömmliches

Plasmaspritzen verhindert. Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit, Siliciumnitridschichten durch reaktives Plasmaspritzen herzustellen, sind vor allem die Eigenschaften dieser Nichtoxidkeramik interessant, aus denen die Anwendungen resultieren. Die Einsatzgebiete dichter Siliciumnitridkörper sind z. Zt. bei Zerspanungswerkzeugen, Ziehdüsen, Walzrollen, Lagerschalen und -kugeln, Dichtungen, Verbrennungskammern, Wärmetauschern und Metallschmelztiegeln zu finden /13/, /25/.

Tabelle 2-1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Silicium und Siliciumnitrid
/7, 26, 27, 28, 29/

	Silicium	Siliciumnitrid
Kristallstruktur	kubisches Diamantgitter	α -Si ₃ N ₄ : hexagonal, c/a $\approx$ 0,7 β -Si ₃ N ₄ : hexagonal, c/a $\approx$ 0,37
Dichte (g cm⁻³)	2,33	3,19
Schmelzpunkt (°C)	1414	Zersetzung: 1900°C, 1 bar N ₂
Siedepunkt (°C)	2680	--
Schmelzwärme (kJ mol⁻¹)	50,6	
Bildungswärme (kJ mol⁻¹)		-723
Sezifische Wärmekapazität (J kg⁻¹ K⁻¹)	707,6	700
Wärmeausdehnungskoeffizient (10⁻⁶ K⁻¹)	2,3 - 7,6 (0-100°C)	2,9 - 3,6 (0-1000°C)
Wärmeleitfähigkeit (W m⁻¹K⁻¹)	83,7	5-50 (je nach Porosität)
Spezif. elektr. Widerstand (Ω cm),	6 x 10 ⁴ - 2,3 x 10 ⁵	10 ¹⁰ - 10 ¹⁴ (20 °C) 10 ⁷ (1000°C)
Elastizitätsmodul (GPa)	113	120-330 (je nach Qualität)
Festigkeit (MPa)	687	200-1000 (4-Pkt-Biegung)
Härte	in HV nicht bekannt	1600 - 1800 HV
chemische Beständigkeit	Oxidationsbeständig bis 600°C, beständiger gegen Säuren, wenig gegen Alkali, flüssiges Si bildet leicht Silicide	Oxidationsbeständig bis 1200°C beständig gegen heiße Säuren, Angriff durch alkalische Lösungen und Schmelzen, mit einigen Metallen Silicidbildung

2.2 Titan-Stickstoff

Titan zeigt von den ausgewählten Werkstoffsystemen das höchste Lösungsvermögen an Stickstoff mit 23 at.-% bei 1050°C, wie dem Phasendiagramm Titan-Stickstoff in Bild 2-3 zu entnehmen ist /30/.

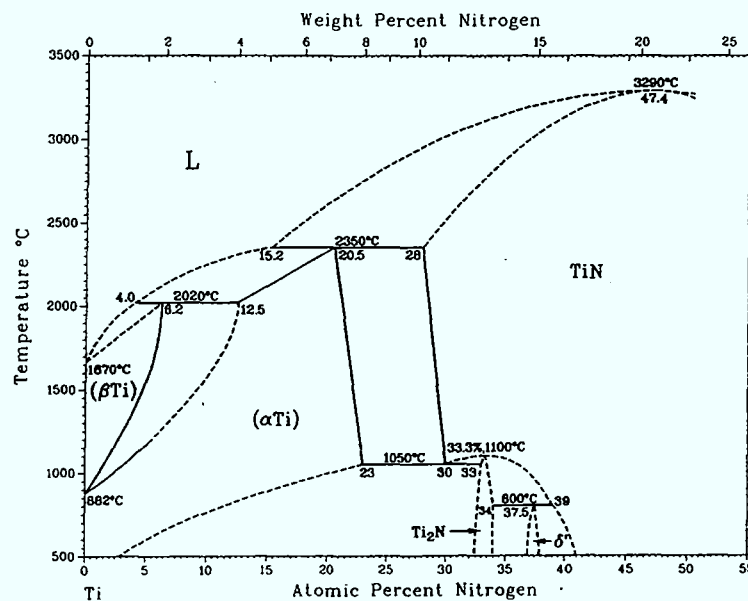


Bild 2-3: Ausschnitt des binären Phasendiagramms Titan-Stickstoff /30/

Metallisches Titan hat eine Tieftemperatur- und eine Hochtemperaturphase, das hexagonale α -Titan und das kubisch-raumzentrierte β -Titan, deren Umwandlungstemperatur bei 882°C liegt. Durch gelösten Stickstoff wird jedoch die α -Phase über einen größeren Temperaturbereich stabilisiert, so daß β -Titan nicht mehr vorliegt. Dabei wird das Gitter erheblich aufgeweitet.

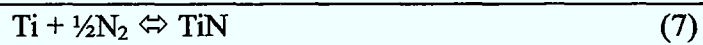
Tabelle 2-3: Kristallstruktur und Existenzbereich der stabilen Titanitride /30/

Phase	Bezeichnung	Kristallstruktur	Bereich der Zusammensetzung	Schmelz- bzw. Zersetzungstemp.
TiN	δ -TiN _{1-x}	kubisch-flächenzentriert	28 bis 55 at.-% N	3290°C, 47,4 at.-% N, kongruentes Schmelzen*
Ti ₂ N	ϵ -Ti ₂ N	tetragonal	~33 at.-% N	kongruente Umwandlung in TiN _{1-x} bei 1100°C
δ'	Ti ₂ N (α)	tetragonal	~38 at.-% N	peritektoide Umwandlung in TiN und Ti ₂ N bei 800°C

* Solidustemperatur ist abhängig vom N₂-Druck: $\log p = 8,68 - 31100/T$, für $T < 3290^\circ\text{C}$ inkongruentes Schmelzen

Dem Phasendiagramm sind mehrere Titannitride zu entnehmen, die in Tabelle 2-3 anhand der Daten von Wriedt und Murray /30/ zusammengefaßt sind. Aufgrund des größeren Stabilitätsbereiches hinsichtlich der Stöchiometrie und Temperatur ist vor allem das TiN_{1-x} von technischem Interesse. Wegen seiner goldgelben Farbe wird TiN_{1-x} für dekorative Zwecke verwendet, und aufgrund seiner Härte, Verschleißbeständigkeit und geringen Wechselwirkung mit Metallen für Schneidwerkzeuge oder Reaktionsbehälter als Beschichtung eingesetzt /24,31,32/.

Obwohl die Reaktion mit Stickstoff bereits ab 500-600°C einsetzt /27,33/ wird erst bei Temperaturen >1200°C in der direkten Umsetzung mit N_2 -Gas reines Titannitrid erhalten /24/:



Da ein parabolisches Zeitgesetz gefunden wird, wird eine Nitridierung an der Metalloberfläche mit anschließender Diffusion bzw. Stickstofflösung ins Metall hinein angenommen /33,35/.

In Tabelle 2-4 sind einige physikalische und chemische Eigenschaften von Titan und Titannitrid zusammengefaßt.

Tabelle 2-4: Physikalische und chemische Eigenschaften von Titan und TiN /24, 26, 27, 32, 34/

	Titan	Titannitrid
Kristallstruktur	α -Ti: hexagonal β -Ti: kubisch-raumzentriert Umwandlung bei 882°C	kubisch-flächenzentriert
Dichte (g cm^{-3})	4,51	5,4
Schmelzpunkt (°C)	1670	3290, 47,4 at.-%, 1 MPa
Siedepunkt (°C)	3260	--
Schmelzwärme (kJ mol^{-1})	14,2	
Bildungswärme (kJ mol^{-1})		-337,8
Wärmeausdehnungskoeffizient (10^{-6} K^{-1})	8,7	9,4
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	17,2	30
Spezif. elektr. Widerstand ($\Omega \text{ cm}$), 25°C	49×10^{-6}	25×10^{-6}
Elastizitätsmodul (GPa)	104	590
Härte	70-130 HV	2100 HV

Auf der Oberfläche von metallischem Titan bildet sich schon bei äußerst geringen Sauerstoffpartialdrücken eine Oxidschicht, die passivierend wirkt. Eine Zersetzung von TiO_2 ist bei den

erreichbaren Drücken in Plasmaspritzanlagen nicht zu erwarten, da Sauerstoffpartialdrücke von $> 10^{-10}$ mbar vorliegen /35/. Auch TiN verhält sich instabil gegenüber Sauerstoff ab Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$. Mit steigender Temperatur kommt es außerdem zur leichten Zersetzung von Titanitrid in seine Elemente, wodurch sich bei 2000 K ein Dampfdruck von $> 10^{-6}$ bar entwickelt /36/. Eine Reduktion von Titandioxid mit Hilfe von Wasserstoff ist nur von begrenztem Erfolg, da sich sehr leicht Titanhydrid bildet, das zu einer starken Versprödung des Titans führt. Steffens und Dvorak beobachteten beim Plasmanitrieren von Titanschichten daraufhin ein Abplatzen der Schicht /37/.

Das Plasmaspritzen von Titanitridpulvern wird durch den hohen Schmelzpunkt des Materials erschwert, der einen hohen Wärmeeintrag im Plasmabrenner erfordert. Vor allem begrenzen der inkongruente Schmelzpunkt bei N_2 -Drücken < 1 bar und die Zersetzungsneigung von Titanitrid den Erhalt einer homogenen, stöchiometrischen Titanitridschicht. Daher kann die in situ Synthese von Titanitridschichten durch reaktives Plasmaspritzen von Titanpulvern vorteilhaft sein.

2.3 Chrom-Stickstoff

Das Lösungsvermögen von Chrom liegt zwischen den bisher beschriebenen Extremen Silicium und Titan mit einer maximalen Stickstofflöslichkeit von 4,4 at.-% bei 1640°C . Ein Ausschnitt der chromreichen Seite des Phasendiagramms Chrom-Stickstoff ist in Bild 2-4 abgebildet /38/.

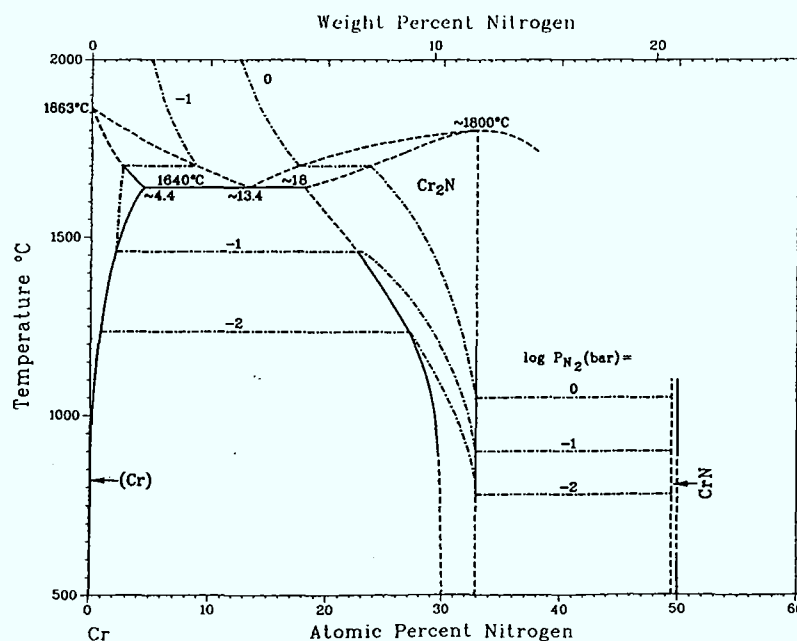


Bild 2-4: Ausschnitt des Phasendiagramms Chrom-Stickstoff /38/

Die strichpunktierten Linien in Bild 2-4 bezeichnen Isobaren des Stickstoffdruckes für $\log p_{N_2} = 0, -1$ bzw. -2 . Die Löslichkeit von Stickstoff in festem und flüssigem Chrom gehorcht dem Sievert'schen Quadratwurzelgesetz, wonach die gelöste Konzentration proportional zur Wurzel des aufgetragenen Stickstoffdruckes verläuft (s. auch Kap. 2.4) /35, 38/. Im binären System treten die zwei stabilen intermediären Chromnitride Cr_2N und CrN auf, deren Existenzbereiche in Tabelle 2-5 angegeben sind.

Tabelle 2-5: Kristallstruktur und Existenzbereiche der stabilen Chromnitride /38, 39/

	Kristallstruktur	Bereich der Zusammensetzung	Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur
Cr_2N	hexagonal dichteste Packung	18 bis 32,9 at.-% N	kongruentes Schmelzen bei 1800°C
CrN	kubisch-flächenzentriert	49,5 bis 50 at.-% N	Zersetzung in Cr_2N und N_2 : 1 bar N_2 bei 1050°C

Chrom nimmt bereits ab 600°C Stickstoff auf, was durch Verunreinigungen zusätzlich begünstigt sein kann /39/. Je nach Stickstoffdruck tritt jedoch oberhalb von 800° bis 1050°C wieder eine Stickstoffabgabe auf infolge der CrN -Zersetzung. Dem Phasendiagramm in Bild 2-4 entsprechend findet man unter Gleichgewichtsbedingungen oberhalb von 1100°C nur noch Cr_2N /35/.

Auch Chrom bildet eine festhaftende dichte Oxidschicht der Zusammensetzung Cr_2O_3 , der es seine gute Korrosionsbeständigkeit verdankt. Da der Zersetzungsdruck des Oxides relativ gering ist, ist mit einem Abdampfen während des Plasmaspritzprozesses auch unter Vakuumbedingungen nicht zu rechnen. Offenbar behindert jedoch die Oxidschicht nicht die Nitridbildung, da an Luft beide Verbindungen festzustellen sind /27, 35/.

Chromnitrid hat noch keine weite Verbreitung im Verschleiß- und Korrosionsschutz gefunden, so daß Werkstoffdaten nur unzureichend in der Literatur gefunden werden. Im Bereich der PVD Technologie (PVD: physical vapor deposition) wird in jüngeren Untersuchungen /40,41/ berichtet, daß CrN -Schichten Vorteile gegenüber TiN -Schichten zeigen. Chrombasis-Schichten zeigen weniger Wechselwirkung mit dem zu bearbeitenden Material, wo Titanbasis-Schichten zu adhäsivem Verschleiß, d.h. lokalen Mikroverschweißungen, neigen /40/. Die Oxidationsbeständigkeit von CrN liegt mit 800°C über der von TiN mit 600°C, so daß höhere Werkzeugtemperaturen zulässig sind /41/.

Wie diese Untersuchungen zeigen, ist eher das stickstoffreichere CrN wegen seiner Härte als Beschichtung von wissenschaftlich-technischem Interesse. Aufgrund seiner Zersetzung in Cr_2N

und N_2 bzw. seiner fehlenden Schmelzphase ist eine Verarbeitung durch herkömmliche Plasmaspritzverfahren jedoch nicht möglich.

In Tabelle 2-6 sind physikalische und chemische Eigenschaften von Chrom und Chromnitrid zusammengestellt, soweit sie der Literatur zu entnehmen sind.

Tabelle 2-6: Physikalische und chemische Eigenschaften von Chrom und Chromnitrid
/26, 32, 42, 43, 44/

	Chrom	Chromnitrid
Kristallstruktur	kubisch-raumzentriert	kubisch-flächenzentriert
Dichte ($g\ cm^{-3}$)	7,19	6,12
Schmelzpunkt ($^{\circ}C$)	1863	Zersetzung bei $1150^{\circ}C$ und 1 bar N_2
Siedepunkt ($^{\circ}C$)	2680	--
Schmelzwärme ($kJ\ mol^{-1}$)	16,9	
Bildungswärme ($kJ\ mol^{-1}$)		-110
Wärmeausdehnungs- koeffizient ($10^{-6}\ K^{-1}$)	6,2	2,3
Wärmeleitfähigkeit ($W\ m^{-1}K^{-1}$)	67	11,7
Spezif. elektr. Widerstand ($\Omega\ cm$),	13×10^{-6}	640×10^{-6}
Elastizitätsmodul (GPa)	186	400
Härte	120-570	2000

2.4 Austenitischer Stahl - Stickstoff

In reinem Eisen ist die Löslichkeit von Stickstoff sowohl in der festen Phase wie der flüssigen Phase sehr gering mit einer maximalen Löslichkeit von 0,1 Gew.-% (=0,4 at.-%) Stickstoff im α -Eisen /45/. Durch Zulegieren bestimmter Elemente, die keine starken Nitridbildner sein dürfen, wird die Stickstofflöslichkeit wesentlich erhöht. Dazu werden vor allem Chrom, Mangan und Molybdän eingesetzt /46, 47/, die die interstitielle Lösung von Stickstoff im Gitter fördern. Wie der Verlauf des Löslichkeitsverhaltens mit der Temperatur in Bild 2-5 zeigt, wird durch Zulegieren von 18 Gew.-% Chrom besonders im Austenitbereich das Stickstoff-

lösungsvermögen erhöht. Eine weitere Möglichkeit, den gelösten Stickstoffgehalt zu vergrößern, liegt in der Erhöhung des Stickstoffdruckes, wie die obere Kurve in Bild 2-5 andeutet /46/. Bei einem reinen Chromstahl ergibt sich jedoch weiterhin eine Löslichkeitsenke im δ -Ferritgebiet, was sich beim Erstarren in Ausscheidungen negativ bemerkbar macht. Durch weiteres Legieren mit Mangan und Nickel, die das Austenitgebiet stabilisieren, wird diese Lücke beseitigt und die Stickstofflöslichkeit steigt sogar weiter an /48/.

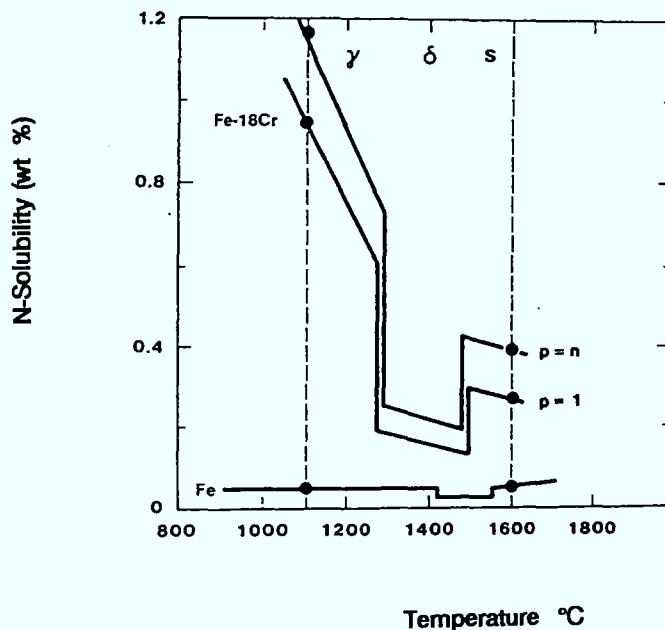


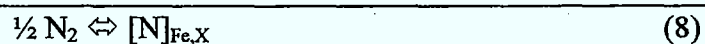
Bild 2-5: Verlauf der Stickstofflöslichkeit mit der Temperatur für reines Eisen, legiertes Eisen bei 1 bar N_2 -Druck ($p=1$) bzw. erhöhtem N_2 -Partialdruck ($p=n$; $n>1$) /46/

Auch Stickstoff selbst zählt zu den Elementen, die den Austenit, also das kubisch flächenzentrierte Gitter des Eisens, stabilisieren und damit das teure Legierungselement Nickel ersetzen /47/. Austenitische Stähle zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit, Nichtmagnetisierbarkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Durch die interstitielle Lösung von Stickstoff entstehen besonders günstige Kombinationen von hoher Festigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit, verbesserter Beständigkeit gegen Korrosion und Spannungsrißkorrosion /46,49/. Durch die Stabilisierung des Austenits kann der Stahl kaltverformt werden, ohne daß sich Verformungsmartensit bildet, und bleibt unmagnetisch. Die Erhöhung der Festigkeit ist auf mehrere Härtungsmechanismen zurückzuführen, die Uggowitzer /49/ in einer Übersicht zusammengestellt hat. Der wichtigste Mechanismus ist die Mischkristallhärtung, bei der von einer Wechselwirkung der Stickstoffatome mit den Versetzungen und der damit verbundenen Behinderung ihrer Bewegung ausgegangen wird. Hinzu kommt die Korngrenzenhärtung, bei der durch Segregation von Stickstoffatomen an die Korngrenzen deren Wanderung erschwert wird. Drittens tritt eine Versetzungshärtung durch Kaltverformung ohne die Bildung von Verformungsmartensit auf, da durch Stickstoff die Stapelfehlerenergie verringert wird und hohe Versetzungsdichten möglich werden. Schließlich kann durch Alterung bei 300° bis 600°C

eine Aushärtung erzielt werden, da Stickstoffatome an Versetzungen segregieren und damit ihre Bewegung verhindern /49/.

Diese positive Entwicklung der Eigenschaften gilt nur, wenn Stickstoff interstitiell im Gitter gelöst ist, und nicht bei Ausscheidung von Nitriden. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze und unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen scheidet sich bei legierten austenitischen Stählen Chromnitrid aus. Je nach Abkühlbedingungen scheidet sich bei Temperaturen zwischen 600° und 1100°C Cr₂N zunächst entlang der Korngrenzen, dann auch im Korn aus, wie anhand von Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagrammen bestimmt werden kann /50/. Chromnitridausscheidungen führen zur Versprödung des Gefüges und verschlechtern die Korrosionsbeständigkeit, da das wichtige Legierungselement Chrom durch Cr₂N gebunden wird /51,52/.

Für die Lösung von Stickstoff in Eisen oder einer Legierung gilt folgende Gleichung /47/:



Für diese Lösungsreaktion folgt die Reaktionskonstante K_s , die das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz beinhaltet, wenn die gelöste Menge an Stickstoff proportional zur Quadratwurzel des Stickstoffdruckes verläuft. Dabei ist die Stickstoffaktivität a_N das Produkt von Stickstoffkonzentration [%N], Aktivitätskoeffizient f_N und Wechselwirkungsparameter e_N^N /53/:

$$K_s = \frac{a_N}{\sqrt{p_{\text{N}_2}}} = \frac{[\% \text{N}] \cdot f_N \cdot 10 e_N^N [\% \text{N}]}{\sqrt{p_{\text{N}_2}}} \quad (9)$$

Die Wechselwirkungsparameter e_N^X geben den Einfluß einzelner Elemente auf die Stickstofflöslichkeit wieder, wobei in Gleichung (9) nur der Einfluß von Stickstoff auf sich selbst durch e_N^N berücksichtigt wird. Das Sievert'sche Gesetz gilt nur, wenn sich e_N^N Null nähert, also der wechselseitige Einfluß von gelösten Stickstoffatomen gering ist. Bei sehr hohen Drücken wird tatsächlich eine Abweichung vom Quadratwurzelgesetz beobachtet /53/. Der Einfluß anderer Legierungselemente X_i auf die Stickstoffaktivität und dessen Löslichkeit kann mit Hilfe von empirisch ermittelten Parametern berechnet werden. So ist der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f_N über Wechselwirkungsparameter 1. und 2. Ordnung e_N^X bzw. r_N^X und die Konzentration der jeweiligen Legierungselemente definiert /47/:

$$\log f_N = \sum_{i=1}^n e_N^{X_i} [\% X_i] + \sum_{i=1}^n r_N^{X_i} [\% X_i]^2 + e_N^N [\% \text{N}] \quad (10)$$

Gleichung (10) stellt bereits eine Vereinfachung der ursprünglichen Taylorreihe mit Gliedern höherer Ordnung dar. Häufig wird auch auf den Term zweiter Ordnung $r_N^X [\% X]^2$ bei der Vorausberechnung der Stickstofflöslichkeit verzichtet.

Weiterhin wird von Feichtinger und Zheng /47/ angegeben, daß die Wirkung von mehreren Legierungselementen additiv durch eine äquivalente Chromkonzentration $[\%Cr_{\text{äq}}]$ dargestellt werden kann, was durch den dominanten Einfluß des Elementes Chrom auf die Stickstofflöslichkeit begründet ist /53/.

$$[\%Cr_{\text{äq}}] = \sum c_N^{X_i} [\%X_i] \quad (11)$$

Hierbei bedeutet $[\%X_i]$ die Konzentration des jeweiligen Legierungselementes, und ist $c_N^{X_i}$ als Äquivalenzfaktor definiert, dessen Werte bei 1600°C für die hier betrachtete Legierung in Tabelle 2-7 tabelliert sind /47/. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein gängiger austenitischer Stahl für Korrosionsschutzanwendungen mit der Bezeichnung 316 L (X2 CrNiMo 17132, Werkstoff-Nr. 1.4404) untersucht, dessen Zusammensetzung ebenfalls in Tabelle 2-7 angegeben ist.

Tabelle 2-7: Zusammensetzung der 316 L-Legierung und Äquivalenzfaktoren

Element	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	C	N	Fe
in Gew.-%	16,9	12,8	2,3	0,4	0,27	0,018	0,08	Rest
$c_N^{X_i}$	1	-0,22	0,27	-0,90	0,5	-2,46	-2,7	--

Anhand der Gleichungen (9) bis (11) wird die Berechnung der maximalen Stickstofflöslichkeit erläutert. Zunächst wird nach Gleichung (11) die äquivalente Chromkonzentration aus der Summe der Legierungsanteile und ihrer Äquivalenzfaktoren berechnet. Dieser ergibt sich zu:

$$[\%Cr_{\text{äq}}] = 14,22 \%$$

Dieser Wert wird nun in Gleichung (10) für die Konzentration des Legierungselementes $[\%X_i]$ eingesetzt und die Wechselwirkungsparameter für Chrom e_N^{Cr} und r_N^{Cr} verwendet. Nach /53/ ergibt sich mit

$$e_N^{Cr} = -0,048 \text{ und } r_N^{Cr} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ und } e_N^N = 0,13$$

$$\log f_N = (-0,048) 14,22 + 3,6 \cdot 10^{-4} (14,22)^2 + 0,13 (0,08) = -0,599, \text{ so daß } f_N = 0,25 \text{ wird.}$$

Aus Gleichung (10) ergibt sich für reines Eisen $f_N=1$ und damit ist K_s in Gleichung (9) gleichbedeutend der Löslichkeit von Stickstoff in reinem Eisen bei 1 bar Druck. Durch Umstellen erhält man Gleichung (12), mit der sich für Legierungen die Stickstofflöslichkeit bei hohen Drücken berechnen läßt /48/:

$$[\%N]_{Fe, X, p} = \frac{[\%N]_{Fe, p_0}}{f_N^X} \sqrt{p_{N_2}} \quad (12)$$

wobei $[\%N]_{Fe,X,p}$ = Stickstofflöslichkeit in Mehrstofflegierungen bei einem Druck p
 $[\%N]_{Fe,p_0}$ = Stickstofflöslichkeit in reinem Eisen bei $p_0 = 1 \text{ bar}$
 P_{N_2} = Stickstoffpartialdruck in bar
 f_N^X = Aktivitätskoeffizient einer Mehrkomponentenlegierung

Damit erhält man für 1600°C , 1 bar $[\%N]_{316 L} = 0,176 \text{ Gew.-%}$. Legt man die maximale Löslichkeit von $0,1 \text{ Gew.-%}$ in der festen Phase reinen Eisens zugrunde, ergibt sich eine maximale Löslichkeit von **0,4 Gew.-%** in dieser Legierung.

Im Schäffler-Diagramm gewinnt man eine Übersicht über die Gefüge, die sich bei legierten Stählen nach rascher Abkühlung einstellen /46/. Für die Legierung 316 L läßt sich das Nickeläquivalent zu 14,81 und das Chromäquivalent zu 20,72 bestimmen, so daß diese Zusammensetzung - wie markiert - auf der Grenze zwischen den zwei Phasengebieten Austenit und Austenit+Ferrit liegt. Um den Ferrit zu unterdrücken oder Austenit stärker mit Chrom zu legieren, muß auch das Nickeläquivalent erhöht werden. Dies kann durch Zugabe von Stickstoff erfolgen, da Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit bei hoher Wirtschaftlichkeit verbessert werden.

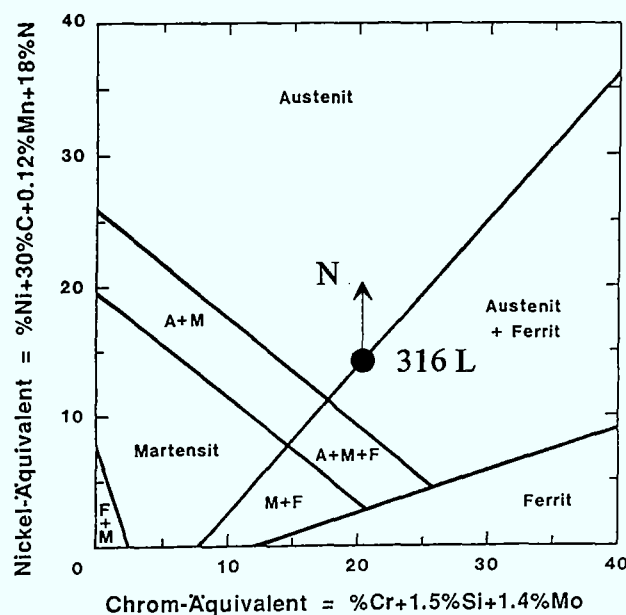


Bild 2-6: Konzentrationsbereiche und Gefügeausbildung legierter Stähle nach rascher Abkühlung (Schäffler-Diagramm) nach /46/

3. Experimentelles - Verfahren und Methoden

3.1 Grundlagen des Plasmaspritzens

Unter den vielen Beschichtungstechniken hat insbesondere das Plasmaspritzen eine große industrielle Bedeutung erreicht, da es eine hohe Flexibilität und Vielfalt aufweist. Durch die Möglichkeit, verschiedene Bauteile mit fast allen Materialien zu beschichten, ergibt sich eine nahezu unbegrenzte Zahl von Kombinationen. Ebenso vielfältig sind die erzielbaren Eigenschaften und funktionalen Oberflächen, woraus sich Anwendungen in allen Bereichen der Technik entwickelt haben /54/.

Die Basiseinheit eines Plasmabrenners besteht aus einer konischen Wolframkathode und einer zylindrischen Kupferanode, die in Bild 3-1 dargestellt sind. Zwischen diesen wassergekühlten Elektroden, die eine Düse bilden, wird durch Hochfrequenz ein elektrischer Gleichspannungslichtbogen gezündet /55/. Die Plasmagase, meist Argon mit Zusätzen von Wasserstoff, Stickstoff und/oder Helium, durchströmen den Ringspalt zwischen den Elektroden und werden durch den Lichtbogen ionisiert. Dadurch entsteht das Plasma, ein quasineutrales, aber elektrisch leitendes Gemisch aus Elektronen, Ionen und Atomen bzw. Molekülen. Die geladenen Teilchen werden durch das anliegende Potential beschleunigt und geben bei Zusammenstößen und Rekombinationen ihre kinetische Energie in Form von Wärme ab. Es werden Temperaturen bis 15000 K erreicht, wodurch ein enormer Druck erzeugt wird, der zu einer hohen Auströmungsgeschwindigkeit des Plasmagases führt /56/:

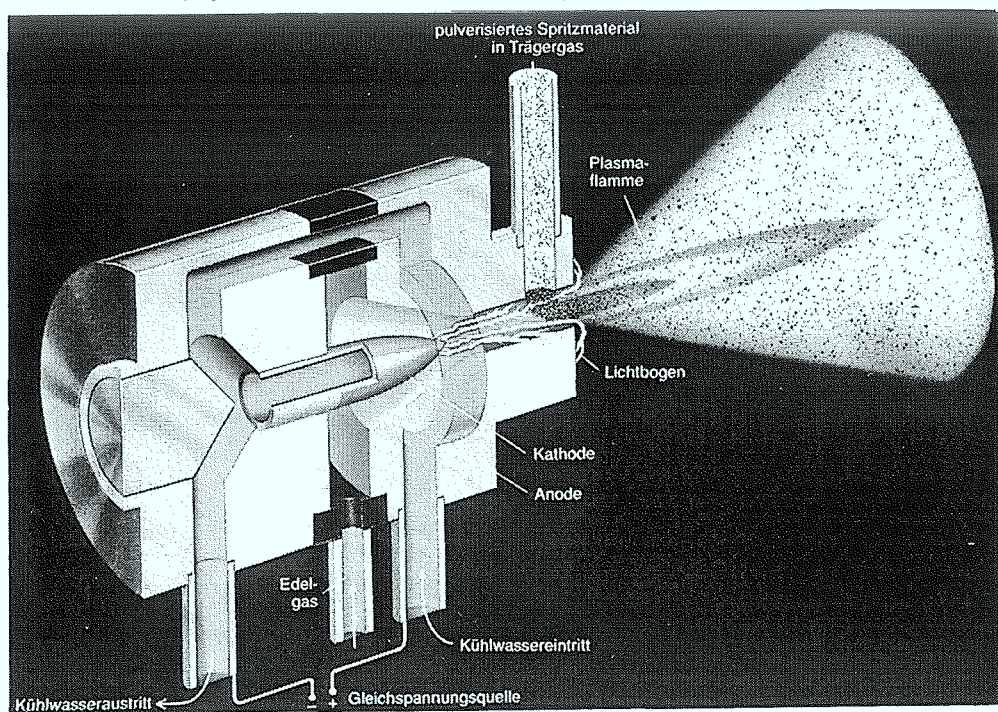


Bild 3-1: Prinzip eines Plasmabrenners /56/

An den wassergekühlten Wänden der Anode werden die Plasmagase nicht ionisiert, so daß eine nichtleitende Gasschicht das elektrische Feld des Plasmas einschnürt. Neben diesem thermalen Einschnürungseffekt tritt eine magnetische Einschnürung auf, da sich um die bewegten elektrischen Ladungen des Plasmas ein Magnetfeld bildet /56/. Der aus der Düse austretende Plasmastrahl ist also durch hohe Temperatur, Energiedichte und Strömungsgeschwindigkeit gekennzeichnet.

Durch Einführen pulverförmigen Materials radial zur Düsenaustrittsöffnung wird dieses aufgeschmolzen, beschleunigt und auf ein Substrat geschleudert, wo es erstarrt und tröpfchenweise eine Schicht mit lamellarer Struktur aufbaut. Das Verhalten des Pulvers im Plasmastrahl und sein Auftreffen auf dem Substrat bestimmen wesentlich die Qualität einer plasmagespritzten Beschichtung /57/. Neben den Pulvereigenschaften wie Dichte, Partikelgröße und Morphologie beeinflussen Injektionsort und -art die Flugbahn der Partikel. Der Verlauf dieser Pulverflugbahn und die Charakteristika des Plasmas - Gase, Wärmeinhalt, Geschwindigkeit und Temperaturverteilung - wirken sich auf Partikeltemperatur, -geschwindigkeit und Aufschmelzverhalten aus. Je nach Art des verwendeten Plasmagases lassen sich Temperatur und Enthalpie des Plasmas verändern, wie in Bild 3-2 verdeutlicht wird.

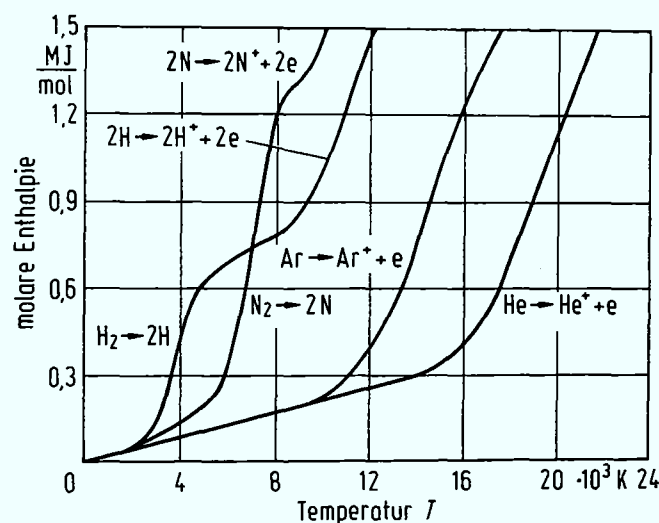


Bild 3-2 : Molare Enthalpie der Plasmagase in Abhängigkeit von der Temperatur /55/

Zweiatomige Gase wie Stickstoff und Wasserstoff steigern die Enthalpie, da durch die zusätzliche Dissoziation der Moleküle mehr Energie erhalten wird. Damit verbessert sich auch der Wärmeübergang auf die Partikel, die im Idealfall als schmelzflüssige Tropfen auf das Substrat treffen und sich fladenförmig ausbreiten. In der Praxis weist das Pulver jedoch ein breites Partikelgrößenspektrum auf, so daß einige Partikel bereits verdampft sind und andere

nicht aufgeschmolzen werden, bevor sie das Substrat erreichen. Die typische Lamellenstruktur plasmagespritzter Schichten wird durch die Einlagerung nicht aufgeschmolzener Teilchen und die Bildung von Hohlräumen gestört /56/, die die Kohäsion innerhalb der Schicht negativ beeinflussen.

Nach dem Aufprall der schmelzflüssigen Tropfen auf dem Substrat und der fladenförmigen Ausbreitung kommt es zur Erstarrung, wobei eine Wärmeübertragung auf das Grundmaterial erfolgt. Bild 3-3 veranschaulicht die Stadien des Schichtaufbaus sowie die vorherrschenden Haftungsmechanismen /58/.

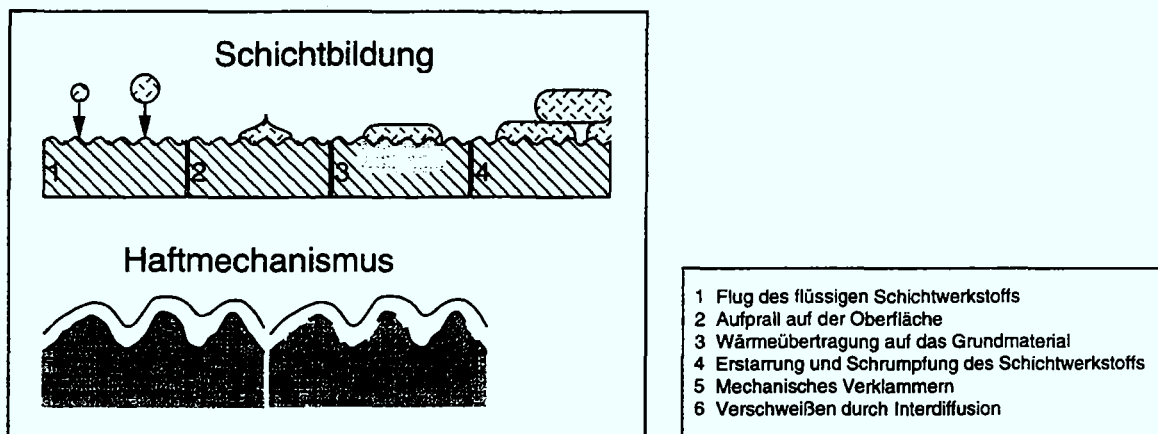


Bild 3-3: Schichtbildung und Haftmechanismus /58/

Infolge der Erstarrung der Spritzteilchen kommt es zur Schrumpfung und mechanischen Verklammerung mit der rauen Substratoberfläche. Durch Sandstrahlen kann diese Rauigkeit erhöht und damit die Haftung verbessert werden. Darüber hinaus können das Entstehen einer metallurgischen Bindung durch partielles Verschweißen, d.h. Aufschmelzen des Grundwerkstoffes, sowie Interdiffusionsvorgänge zur Haftung beitragen /58, 59/. Durch hohe Substrattemperaturen wird die Entstehung von Bindungen bei Metall/Metall-Kontakten begünstigt, da Benetzung und Diffusion zunehmen, wenn Oxidation ausgeschlossen ist. Die Haftung von keramischen Materialien auf Metallen wird durch erhöhte Substrattemperatur und/oder erhöhten Oxidationsgrad verbessert /60/.

Neben den Schrumpfspannungen entstehen im Schicht-Substrat-Verbund nach dem Abkühlen Makrospannungen, die durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungs-koeffizienten (WAK) α_i der Schicht bzw. des Substrates induziert sind. Wenn $\alpha_{\text{Substrat}} < \alpha_{\text{Schicht}}$ gilt, herrscht in der Schicht eine Zugspannung vor, während bei $\alpha_{\text{Schicht}} < \alpha_{\text{Substrat}}$ eine Druckspannung vorliegt /61/.

Die mechanische Belastbarkeit einer Beschichtung ist ein Kriterium für die Auswahl eines Werkstoffes bzw. des Beschichtungssystems, das sich aus Substratwerkstoff, Schichtwerkstoff

und Beschichtungsverfahren zusammensetzt /62/. Die Beanspruchung bzw. die Anforderung an das Bauteil und seine Schicht ergeben sich aus der jeweiligen Anwendung. Plasmagespritzte Schichten werden heute zur Erfüllung folgender Funktionen eingesetzt /63/:

- Verschleißschutz
- Korrosions-/Oxidationschutz
- Thermische Isolation
- Andere Funktionen, die elektrische, magnetische, optische, dekorative oder biokompatible Eigenschaften erfordern.

Die drei erst genannten Anwendungsgebiete nehmen die größten Marktanteile ein. Um bestimmte Schichteigenschaften zu erzielen, muß das für diesen Zweck optimale Beschichtungsverfahren gefunden werden. Daß sich die Prozeßparameter in einigen Aspekten unterscheiden, wirkt sich auf die Schichtqualität aus. Im folgenden Kapitel werden einige Verfahrensunterschiede erläutert.

3.1.1 Verfahrensvarianten

Die Unterscheidung der Plasmaspritzverfahren erfolgt nach den Umgebungsbedingungen, unter denen der Spritzprozeß durchgeführt wird. Darunter versteht man die Art des umgebenden Mediums (Luft, Inertgas, Reaktivgas) und den vorliegenden Druck (Vakuum, Hochdruck) /64/. Aufgrund ihrer technologischen Bedeutung wird nur auf das Plasmaspritzen unter Normalatmosphäre (APS), Vakuum (VPS) und kontrollierter Atmosphäre (CAPS) eingegangen. Ein gesondertes Kapitel ist dem Reaktiven Plasmaspritzen (RPS) gewidmet, da dort der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt.

- Atmosphärisches Plasmaspritzen (Luft, $p = 10^5 \text{ Pa}$)

Das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) ist in der Industrie am weitesten verbreitet und daher von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Der Spritzprozeß findet an Luft bei normalem Umgebungsdruck statt, so daß die Pulverpartikel mit den Bestandteilen der Luft, insbesondere mit Sauerstoff, reagieren können. Daher ist diese Verfahrensvariante nur für Materialien mit geringer oder keiner Oxidationsneigung geeignet /59, 64/. Charakteristisch für APS sind eine im Vergleich geringe Teilchengeschwindigkeit (350 - 450 m/s) und niedrige Plasmatemperaturen (3000° - 10000° C) /58/. Dadurch zeigen die Pulverpartikel ein eher schlechtes

Aufschmelzverhalten, das sich in Porosität und geringerer Haftfestigkeit der Schichten bemerkbar macht.

- Vakuumplasmaspritzen (Argon oder Stickstoff, $p < 10^5 \text{ Pa}$)

Um den Nachteilen der Oxidation und erhöhten Porosität zu begegnen, wurde das Plasmaspritzen bei niedrigen Umgebungsdrücken unter inerten Gasen entwickelt. Dazu ist eine Vakuumkammer und robotergesteuerter Brennerführung nötig, die das Verfahren aufwendiger machen. Demgegenüber stehen jedoch zahlreiche Vorteile /55, 58, 64, 65/:

- Schutz vor Oxidation und weniger Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre.
- Höhere Teilchengeschwindigkeit (bis zu 600 m/s) und weniger Abkühlung der Partikel während des Fluges $\Rightarrow$ geringere Porosität und bessere Haftung
- Reinigung des Substrates durch Sputtervorgänge bei negativer Polung des Bauteils möglich $\Rightarrow$ bessere Haftung
- Vorwärmen des elektrisch leitfähigen Substrates bei positiver Polarität möglich

Nach dem Einbau des Bauteils in die Vakuumkammer wird zur Entfernung von Restgasverunreinigungen, vor allem Sauerstoff, auf einen Druck von 10^{-2} mbar (Feinvakuum) abgepumpt. Anschließend wird auf den Arbeitsdruck von typischerweise 60-200 mbar (Grobvakuum) durch Argon- oder Stickstoffzufuhr erhöht.

Im Vakuum bildet sich ein eher laminarer Plasmastrahl aus, da der Gegendruck reduziert ist und die Wechselwirkungen mit der verdünnten Gasatmosphäre abgeschwächt sind. Dadurch verlängert sich die heiße Zone des Plasmastrahls, aber die Energiedichte sinkt gleichzeitig. Da die Verweildauer der Partikel gegenüber dem atmosphärischen Plasmaspritzen stark verringert ist, verschlechtert sich die Aufschmelzbarkeit hochschmelzender Materialien. Dies kann z. T. dadurch ausgeglichen werden, daß kleinere Kornfraktionen verwendet werden, die im Inneren der Plasmadüse sogar gegen die Strömungsrichtung injiziert werden können /66/.

- Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre (Argon oder Stickstoff, $p > 10^5 \text{ Pa}$)

Speziell modifizierte Plasmaspritzkammern bieten die Möglichkeit, den Gasdruck über Normaldruck hinaus zu erhöhen. Damit erfahren die ausströmenden Plasmagase und Pulverpartikel einen erhöhten Gegendruck. Die resultierende niedrige Teilchengeschwindigkeit und die damit verbundene längere Verweilzeit im Plasma können zum Vorteil genutzt werden, wenn schwer schmelzbare Materialien mit Schmelztemperaturen $>2000^\circ \text{ C}$ verspritzt werden sollen. Es wurde gezeigt, daß die Energiedichte des Plasmas konzentriert und der Wärmeübergang auf das Spritzpulver verbessert werden, wodurch ein steigender

Aufschmelzgrad und deutlich höhere Auftragsraten erzielt werden konnten /67/, /68/. Durch erhöhten Außendruck kann auch der Zersetzungsneigung einiger Verbindungen entgegengewirkt werden.

3.1.2 Reaktives Plasmaspritzen

Die beim atmosphärischen Plasmaspritzen auftretende Oxidation der Spritzpulver gehört zu den chemischen Reaktionen, die während des Spritzprozesses auftreten, allerdings ist sie meistens unerwünscht. Steffens und Müller /69/ fanden beim Lichtbogenspritzen von Titan unter Stickstoffatmosphäre die Bildung von Titannitrid, die sie jedoch als unerwünscht hinsichtlich Versprödung, Rißbildung und Verschlechterung der Haftung sowie der Korrosionsbeständigkeit der Schichten bewerteten.

Erst in den letzten Jahren wurde das reaktive Plasmaspritzen (RPS) Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, um gezielt Verbindungen herzustellen, die sich mit anderen Plasmaspritzvarianten nur schwer verarbeiten ließen oder um neue Werkstoffkombinationen mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Zur ersten Gruppe zählen Werkstoffe, die

- keinen stabilen Schmelzpunkt besitzen, z. B. Si_3N_4 , und/oder
- eine thermische Instabilität aufweisen, z. B. CrN.

Verbundwerkstoffe, bei denen Hartstoffe in einer duktilen metallischen Matrix eingebettet sind, sind interessante Kandidaten für Verschleißschutzanwendungen. Mechanisch gemischte Pulverblends sind jedoch für die plasmaspritztechnische Verarbeitung häufig problematisch, da sich die einzelnen Komponenten im Plasmastrahl unterschiedlich verhalten und infolge von Segregation zu inhomogenen, schlecht verbundenen Gefügen führen können /70/. Eine Synthese, die gleichzeitig mit der Abscheidung der Schicht verläuft, läßt eine homogene Verteilung, stärkere Kohärenz und bessere Haftung an die Matrix erwarten.

Das Reaktive Plasmaspritzen läßt sich definieren als:

In situ Synthese von Werkstoffen und gleichzeitige Bildung von Schichten durch chemische Reaktionen von festen oder flüssigen Ausgangsstoffen mit einer kontrollierten Gasatmosphäre während des Plasmaspritzvorganges.

In Bild 3-4 ist schematisch dargestellt, wie in der Literatur bislang die Wechselwirkungen von Pulverpartikeln mit der umgebenden Gasatmosphäre sowie die Bildung von Reaktionsprodukten beschrieben wird. Die Illustration erfolgte in Anlehnung an Smith et al.

/71/. Danach erfolgt die Phasenbildung sowohl während des Partikelfluges als auch nach der Abscheidung auf der Substratoberfläche, solange Zugang zur Gasatmosphäre besteht und die Lamellen noch nicht von den nächsten ankommenden Spritzpartikeln bedeckt sind.

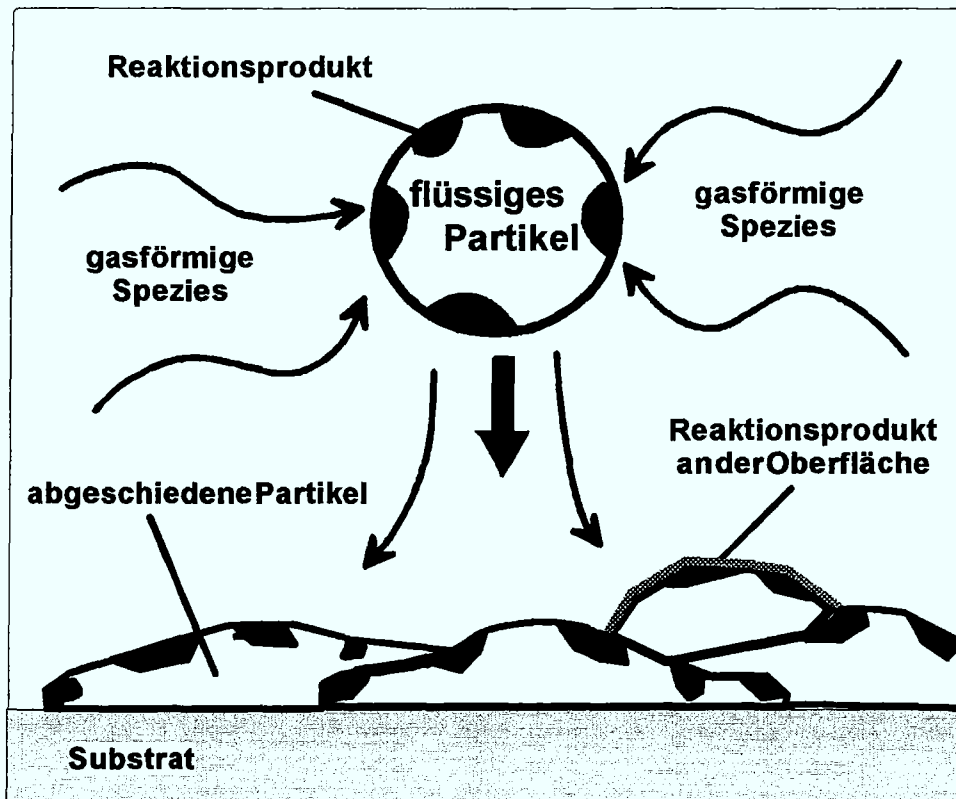


Bild 3-4: Schematische Darstellung der Phasenbildung beim Reaktiven Plasmaspritzen

Da bei diesem Verfahren Synthese und Beschichtung in einem Schritt erfolgen, und der ganze Prozeß unter den besonderen Bedingungen eines thermischen Plasmas stattfindet, ergeben sich eine Reihe von potentiellen Möglichkeiten bzw. Erwartungen. Beim Plasmaspritzen werden Pulver mit Korngrößen von 5-100 μm /61/ verwendet, so daß diese festen Ausgangsstoffe eine vergleichbare Reaktivität wie Pulver für das Reaktionssintern aufweisen und mindestens eine ähnliche Reaktionsrate zu erwarten ist. Je kleiner die Korngrößen, desto größer ist die spezifische Oberfläche des Pulvers und damit die Reaktionsfähigkeit. Durch die hohen Plasmatemperaturen erfolgt ein rasches Aufheizen oder sogar Überhitzen der Pulverpartikel, die dann besonders zu Reaktionen mit der Gasphase neigen /72/. Die kurze Verweildauer und hohe Teilchengeschwindigkeit bewirken außerdem eine extrem hohe Abkühlrate in der Größenordnung von 10^6 K/s , so daß die Kristallisation unterdrückt werden kann. Sehr kleine Korngrößen und metastabile Verbindungen können dann im abgeschiedenen Gefüge beobachtet werden /72, 73/. Auch im Plasmagas selbst liegen dissoziierte, ionisierte und

angeregte Gasspezies vor, die als sehr reaktiv angesehen werden müssen. Hinzu kommt, daß die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei hohen Temperaturen stark ansteigt, wodurch auch die Wärmeübertragung auf das Pulver begünstigt sein dürfte /74/. Aufgrund dieser besonders "reaktiven" Bedingungen unter hohen Prozeßtemperaturen könnte eine erhöhte Reaktionskinetik gegenüber Nicht-Plasmabedingungen vermutet werden /72/.

Vardelle et al. /75/ haben am Beispiel der Oxidation von Metallpulvern beim atmosphärischen Plasmaspritzen abgeschätzt, welche Prozesse bestimmend für die Reaktion während des Fluges und nach Auftreffen auf dem Substrat sind. Zunächst wird der Prozeß in drei Phasen eingeteilt:

1. Gas-fest-Reaktion während der Aufheizphase,
2. Gas-flüssig-Reaktion der geschmolzenen Tropfen während des Fluges und
3. Gas-fest-Reaktion nach dem fladenförmigen Abscheiden der Tropfen

In der ersten Phase besteht keine Gelegenheit für die Reaktion, da sich die Pulverpartikel im Inneren der Plasmaflamme aufhalten, wohin kein Sauerstoff der Umgebung gelangt /75/. Das bedeutet auf der anderen Seite, wenn Stickstoff als Komponente dem Plasmagas hinzugefügt würde, um Nitride zu erzeugen, kann in dieser Phase durchaus eine Reaktion eintreten. In der zweiten Phase des Spritzprozesses müssen mehrere aufeinanderfolgende Phänomene ablaufen: Stofftransport vom Gas zur Partikeloberfläche, die chemische Reaktion selbst und Diffusion in das Partikelinnere zum Fortschreiten der Reaktion. Durch Abschätzung von Transportkoeffizienten gelangen Vardelle et al. /75/ zu dem Schluß, daß in dieser zweiten Phase die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei einer Verweildauer der Partikel im Plasma bis zu 1 ms kann eine nanometerdicke Hülle um die Tropfen entstehen. In der dritten Phase schließlich ist die Diffusion als langsamster Schritt geschwindigkeitsbestimmend, aufgrund der längeren zur Verfügung stehenden Zeit kann jetzt ein erhöhter Oxidanteil gebildet werden. Aus diesen Überlegungen wird schließlich geschlossen, daß Oxidation während des Fluges und nach dem Auftreffen auf dem Substrat ablaufen kann, wobei der überwiegende Teil der Reaktion auf der Substratoberfläche verläuft, solange die Spritzteilchen den heißen Gasen ausgesetzt sind.

Als Vorteile des reaktiven Plasmaspritzens werden prinzipiell die in situ Synthese, eine relativ große Pulveroberfläche, hohe Temperaturen, schnelle Aufheizrate, die Reaktion unter Beteiligung von reaktiven Spezies und schnelle Abkühlrate betrachtet. Auf der anderen Seite sind die Nachteile und Einschränkungen im unvollständigen Ablauf der Reaktionen infolge der Kinetik, der Bildung von instabilen oder unerwünschten Zwischenphasen und Inhomogenitäten zu sehen. Aufgrund der Pulvergrößenverteilung und steilen Temperaturgradienten in der

Plasmaflamme können uneinheitliches Verhalten und Reaktionen erwartet werden, die in heterogenen Schichtgefügen resultieren /72/.

Zu den wesentlichen Einflußparametern des Plasmaspritzprozesses, die Gefüge und Zusammensetzung der Beschichtung kontrollieren, gehören demnach:

- Pulvereigenschaften: Korngröße, Morphologie
- Gasatmosphäre: Art des Gases, Druck
- Plasmabedingungen: Plasmagase, Leistung, Enthalpie
- Substrat: Abstand zum Plasma, Temperatur

Die Pulvereigenschaften bestimmen die Reaktivität, das Aufschmelzverhalten und die Partikelgeschwindigkeit. Letztere wird auch vom Umgebungsdruck beeinflusst, der aber auch die Energiedichte der Plasmaflamme verändern kann, wodurch Plasmageschwindigkeit, Verweildauer und Wärmeübertragung vorgegeben sind. Die Pulverinjektion spielt für ein optimales Aufschmelzen und die Verweildauer ebenfalls eine große Rolle. Die Art des Plasmagases kann den gasförmigen Reaktionspartner vorgeben, die Plasmaparameter im allgemeinen steuern den Aufschmelzgrad sowie das Verhalten während des Partikelfluges. Wenn schließlich ein großer Teil der Reaktion auf dem Substrat stattfindet, ändern sich durch dessen Temperatur die Erstarrungsbedingungen sowie die Reaktionskinetik.

Zu den untersuchten Systemen in der Literatur gehören vor allem die metallischen und keramischen Hartstoffe, als Beispiele seien genannt:

- **Nitride:** Titannitrid /76/, Chromnitrid /77/
- **Carbide / Diamant:** Titancarbid, Wolframcarbid /78/, /79/, Chromcarbid /80/, Diamant /81/
- **Silicide:** Molybdändisilicid /72/

Als gasförmige Reaktionspartner werden für die Bildung von Nitriden Stickstoff oder Ammoniak, für die Carbidbildung Methan oder Propylen und für die Silicidbildung Silan angeboten. Für die praktische Durchführung des reaktiven Plasmaspritzens werden in der Literatur zwei Varianten referiert. Beim ersten Verfahren wird die gesamte Kammer, in der der Plasmaspritzprozeß abläuft, als Reaktionsraum genutzt, wobei das Reaktionsgas die Kammer befüllt (z.B. Stickstoff), als Plasmagas zur Verfügung steht oder als Pulverfördergas zugeführt wird (z.B. Methan /82/). Eine Verfahrensergänzung besteht in der Verwendung des übertragenen Lichtbogens, um die Substrattemperatur zu erhöhen /77/.

Die zweite Methode besteht in der Verwendung eines sogenannten "Plasma-Reaktors", der in Strömungsrichtung hinter der Düsenaustrittsöffnung montiert ist, wie in Bild 3-5 schematisch skizziert ist.

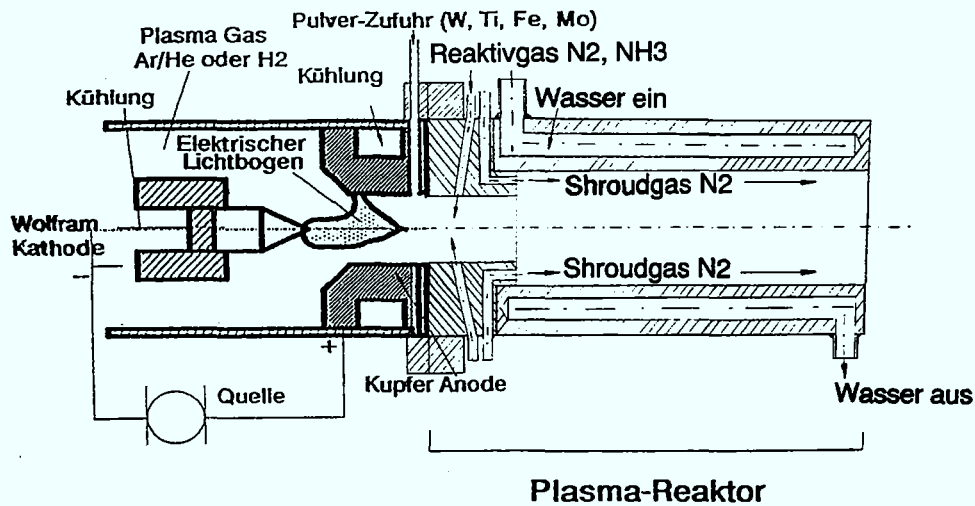


Bild 3-5: Prinzipskizze der Plasmakanone und des Plasma-Reaktors

Dieser Reaktor soll zu einer intensiven Mischung der reaktiven Gase mit dem Plasmajet und den eingeblasenen Pulverpartikeln führen und so ein effektives Aufschmelzen, gute Durchmischung und ausreichenden Kontakt der Reaktionspartner ermöglichen. Außerdem sollen unerwünschte Reaktionen zwischen den reaktiven Gasen und den Elektroden minimiert werden /78, 80, 81/. Der zylindrische Reaktor bündelt das ausströmende Gas und konzentriert Reaktionspartner und reaktive Plasmaspezies auf einen lokal begrenzten Raum, wodurch die Reaktionsrate gesteigert werden soll. Das zusätzlich eingeführte Shroudgas soll mögliche Anhaftungen von Pulver im Inneren des röhrenförmigen Bauteils verhindern und gute Strömungsverhältnisse einstellen /83/.

Insgesamt stellt das reaktive Plasmaspritzen eine sinnvolle Ergänzung der bestehenden Plasmaspritzverfahren dar und bietet ein hohes Potential, neue Werkstoffkombinationen mit verbesserten Eigenschaften herzustellen. Außerdem sollte es möglich sein, Werkstoffe ohne stabilen Schmelzpunkt und mit Zersetzungsneigung als hochwertige Schicht aufzutragen.

3.2 Plasmaspritzbedingungen

3.2.1 Plasmaspritzen von Silicium und Siliciumnitrid

Für die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Siliciumpulver steht im Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) eine Plasmaspritzanlage der Firma Sulzer-Metco (Wohlen, Schweiz) zur Verfügung. Dabei handelt es sich um eine kombinierte VPS/APS/CAPS-Anlage, die es erlaubt in einem weiten Druckbereich zwischen 40 und 1990 mbar zu spritzen. Der doppelwandige Tank hat ein Innenvolumen von $5,4 \text{ m}^3$, in dem ein fünfschiger Roboter der Firma ABB untergebracht ist, der den Plasmabrenner führt und so ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit gewährleistet. Zur weitgehenden Beseitigung von gasförmigen Verunreinigungen kann auf einen Restgasdruck von ca. 10^{-2} mbar abgepumpt werden. Die erforderlichen Betriebsparameter für das Plasma und die Pulverförderung werden an einem Steuerpult eingegeben und elektronisch geregelt, um gleichbleibende Bedingungen zu erreichen. Der Plasmabrenner (Typ F-4) ist für eine maximale Leistung von 50 kW ausgelegt. Die ersten Versuchsreihen mit Siliciumpulver wurden mit Injektion des Pulvers in der integrierten Bohrung der Anode (Inneninjektion) durchgeführt. Insbesondere bei hohem Druck und bei Erhöhung der Plasmaleistung trat immer wieder das Problem der Düsenverstopfung auf. Da Silicium einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von 1420°C besitzt und bei hohem Kammerdruck gegen den Widerstand des Gases verspritzt werden muß, schmilzt das Material bereits in der Düsenaustrittsöffnung und behindert dann das weitere Auströmen von Gas und Pulver. Die Mehrzahl der folgenden Versuche wurde daher mit einer abgewandelten Düsenkonfiguration hergestellt, die in Bild 3-6 verdeutlicht ist. Die Anode hat eine verkürzte Länge mit flachem Abschluß in Flammrichtung; davor ist ein Halter montiert, der ein externes Pulverröhrchen aus Al_2O_3 fixiert. Diese Anordnung wird als Außeninjektion bezeichnet und dient dazu, das Material erst in den relativ kälteren Regionen der Plasmaflamme einzuführen, womit die Düsenverstopfung behoben wurde. Gleichzeitig kann aus der um 180° versetzten Richtung durch ein identisches Röhrchen Gas eingeblasen werden, das die Pulverflugbahn näher an die Mittelachse der Plasmaströmung heranführt.

Die Plasmaspritzkammer wurde bei allen Versuchen bis zum jeweiligen Arbeitsdruck mit Stickstoff gefüllt und konnte über ein Pumpensystem bei zuströmenden Plasmagasen auf etwa ± 20 mbar konstant gehalten werden. Als Plasmagase wurden Kombinationen von Argon und Stickstoff bzw. Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Da die verwendeten Plasmaspritzparameter im Laufe der Untersuchungen modifiziert wurden, werden zur besseren Übersicht die konkreten Spritzbedingungen bei der Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 4 aufgeführt.

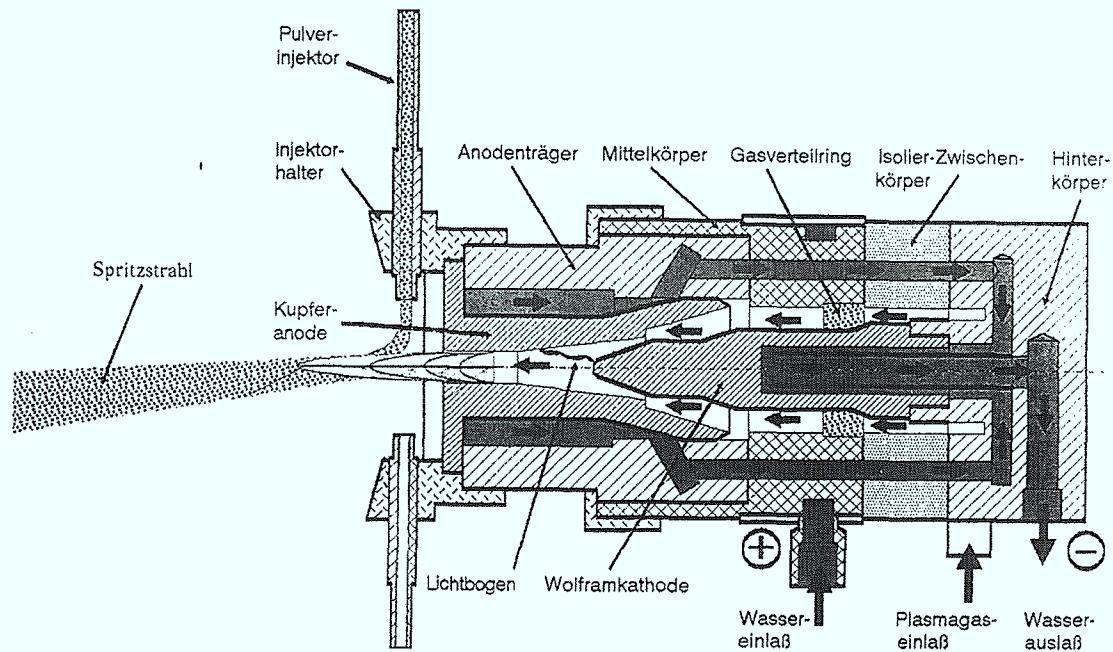


Bild 3-6: Darstellung des Plasmabrenners mit Außeninjektion des Pulvers nach /84/

Wie in den folgenden Abschnitten erläutert werden wird, wurden zur Abscheidung von Siliciumschichten Graphitsubstrate verwendet, die auf hohe Temperaturen erhitzt wurden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und Wasserstoff im Plasma bildet sich Cyanwasserstoff HCN, das extrem toxisch ist und zur schnellen Atemlähmung führt. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt 10 ppm bzw. 11 mg/m³ /85/. Um eine Gefährdung der Mitarbeiter auszuschließen, ist ein zweimaliges Abpumpen und anschließendes Fluten der Spritzkammer, sowie Sicherheitsmessungen der HCN-Konzentration bei laufender Absaugung vorzunehmen.

3.2.1.1 Probenhalterung und Beschichtungsvorgang

Für die Beschichtungsversuche mit Siliciumpulver wurde ein spezieller, wassergekühlter Probenhalter verwendet, der die Einstellung konstanter und reproduzierbarer thermischer Randbedingungen gewährleistet /86/. In Bild 3-7 ist verdeutlicht, wie die Rundproben durch abgewinkelte Federdrähte an den Halter gezogen werden, wobei durch die punktuelle Berührung Wärmeverlust durch Wärmeleitung praktisch ausgeschlossen werden kann.

Dadurch ist auch ein Temperaturgradient in axialer Richtung weitgehend vermieden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der online-Temperaturmessung durch die Einführung eines Thermoelementes durch den Probenhalter zur Rückseite des zu beschichtenden Substrates.

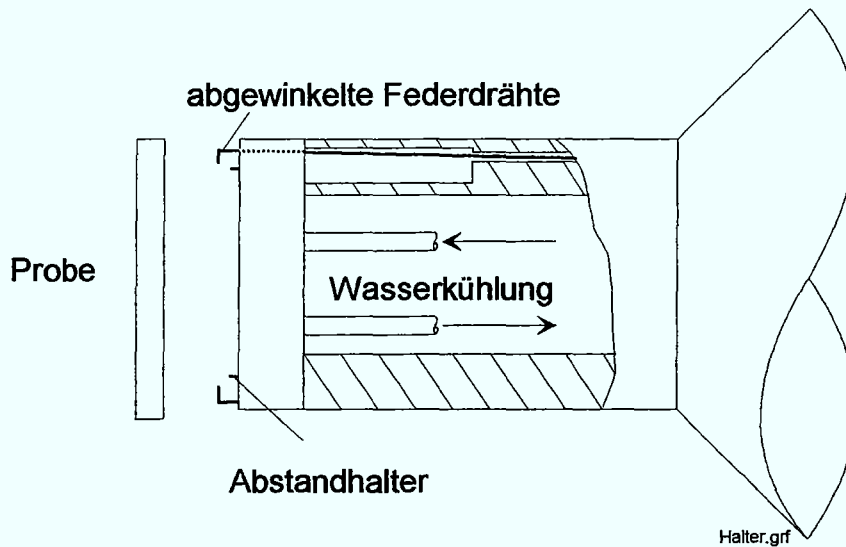


Bild 3-7: Wassergekühlter Probenhalter nach Groß /86/

Der Außendurchmesser der Rundproben war mit 61 mm durch die Dimensionierung des Probenhalters vorgegeben, während die Dicke der Scheiben auf 12 mm festgelegt wurde. Bild 3-8 zeigt die in dieser Arbeit eingesetzte Probengeometrie.

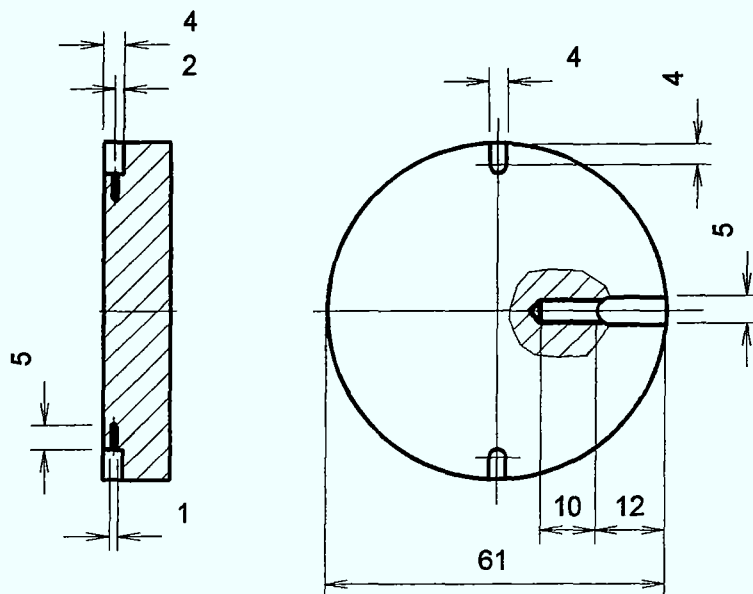


Bild 3-8: Geometrie der verwendeten Substrate

Die Bewegung des Plasmabrenners wird von einem Fünfachsen-Roboter (Firma ABB) in Form eines kreuzförmigen Mäanders ausgeführt, der ebenfalls von Groß /86/ übernommen wurde

und in Bild 3-9 dargestellt ist. Dadurch werden eine gleichmäßige Beschichtung und Wärmeeinkopplung sowie reproduzierbare Beschichtungsvorgänge ermöglicht. Die Verschiebung des Mäanders beim zweiten und dritten Durchlauf ist notwendig, um einen wellenförmigen Schichtaufbau zu verhindern. Bei maximaler Geschwindigkeit des Roboters dauert die Ausführung eines Mäanderdurchlaufs 2,08 s.

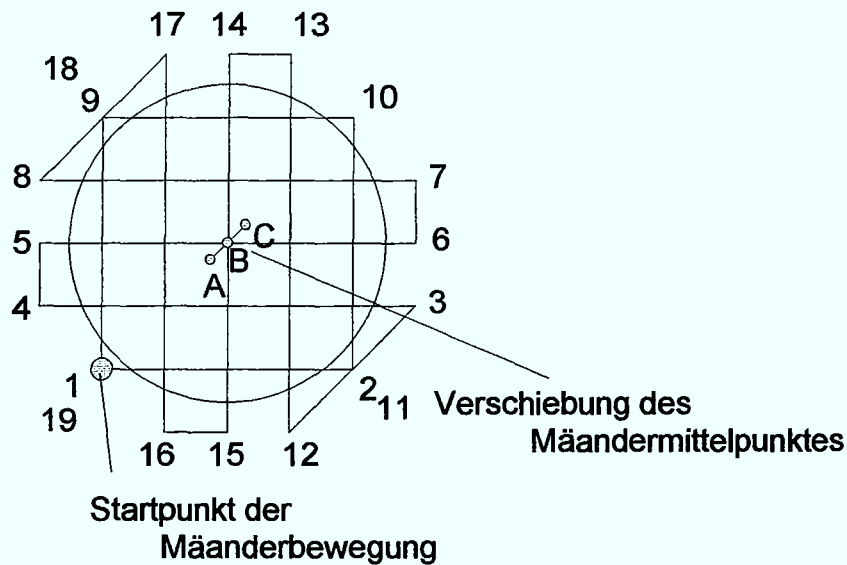


Bild 3-9: Mäanderbewegung des Plasmabrenners beim zweiten Übergang /86/

Die Substratoberflächen werden vor dem Einbau mit Korund sandgestrahlt und wie beschrieben am Probenhalter befestigt. Der Bewegungsablauf des Mäanders wird sowohl zum Aufheizen des Substrates, Beschichten mit Pulver als auch für Tempervorgänge verwendet. Das Aufheizen der Probe wird durch kontinuierliche Wiederholung des Mäanderablaufs erreicht, während zur Einstellung einer definierten Temperatur beim Spritzvorgang zeitlich variable Unterbrechungen vorgenommen werden können. Dazu wird der Plasmabrenner seitlich neben den Probenhalter gefahren und nach entsprechender Abkühlphase wieder aktiviert.

3.2.1.2 Temperaturmessung

Die online-Temperaturmessung erwies sich insgesamt als sehr problematisch, da hohe Temperaturen unter gleichzeitig reaktiven bis aggressiven Bedingungen zu messen waren. Bei einer berührenden Temperaturmessung durch Thermoelemente ist die begrenzte Einbaumöglichkeit zu berücksichtigen, während ein möglichst geringer Meßfehler erzielt werden soll. Generell gilt, daß ein Thermoelement die Temperatur und Temperaturverteilung des zu messenden Körpers stört, weil die Drähte Wärme abführen. Der Meßfehler kann verringert werden, indem der Meßfühler parallel zur Isothermen, d.h. hier parallel zur Substratoberfläche,

geführt wird. Dadurch erfolgt die Wärmeabfuhr an einer Stelle, die von der Meßstelle weiter entfernt liegt /87/. Beim Einbau in den verwendeten Probenhalter müßte daher die Spitze des Thermopaars abgewinkelt werden.

Bei Temperaturen $>1400^{\circ}\text{C}$ kommen von handelsüblichen Thermoelementen nur Paarungen aus Platin und Rhodium (Pt/Rh) oder aus Wolfram und Rhenium (W/Re) in Frage. Beide sind unter den gegebenen Bedingungen mit Einschränkungen und Nachteilen verbunden, die in Tabelle 3-1 anhand von /88/ zusammengestellt sind.

Tabelle 3-1: Vergleich des Einsatzes von Pt/Rh- und W/Re-Thermoelementen

	Platin/Rhodium	Wolfram/Rhenium
Bevorzugte Atmosphäre	oxidierend	neutral oder reduzierend
Verhalten unter Temperatur	bleibt duktil	wird spröde durch Rekristallisation
⇒ Meßfühlereinbau	⇒ parallele Anordnung	⇒ punktförmige Anordnung
Kontakt des Thermopaars	Drähte verdreht	Drähte verschweißt
Reaktionen mit Umgebung	H ₂ versprödet, Si bildet Verbindungen mit Pt, wobei Rh-Legierungen weniger anfällig sind (Typ B)	mit N ₂ bilden sich Nitride, mit C bilden sich Carbide

Beide Thermoelementarten sollten nicht mit dem Graphit des Substrates in Berührung kommen, da sie zum Aufkohlen bzw. zu Carbidbildung neigen, wodurch sich die Thermospannung ändert. Daher müssen die Thermodrähte durch eine Bornitrid-Hülse geschützt werden, wodurch der Wärmekontakt und die Meßgenauigkeit reduziert werden. Da die W/Re-Elemente durch Rekristallisation außerordentlich spröde werden, kann ihr Einbau nur mit gerader Spitze, also in punktförmiger Meßweise, erfolgen. Es zeigte sich, daß der Fehler durch diese Einbauweise höher ausfällt als die Veränderung des Pt/Rh-Elementes durch Siliciumdampf. Insbesondere das Typ B-Element, bei dem beide Schenkel mit Rhodium legiert sind, zeigte eine geringere Anfälligkeit. Zudem ließ es sich durch einfaches Verkürzen und erneutes Verdrehen der Drähte schnell und einfach reparieren. Daher wurde schließlich ein Platin/Rhodium-Thermoelement mit der Kombination Pt/Rh (70/30) - Pt/Rh (94/6) bevorzugt eingesetzt, wobei stets mit einem geschätzten Fehler von $\pm 10\%$ durch mangelhaften Kontakt zur Wärmequelle gerechnet werden muß.

Den Thermoelementen gegenüber steht die berührungslose Messung, die von außen durch ein Sichtfenster in der Spritzkammer erfolgen muß. Für Überprüfungszwecke konnte ein Quotienten-Infrarot-Thermometer (Firma mawi-therm, Bauart IR-AQ, Meßbereich 1000-3100°C) verwendet werden, das das Verhältnis der Strahlungsintensitäten der Wellenlängen 0,8 und 0,97 µm im Infrarotbereich bestimmt. Damit ist der Meßwert unabhängig vom Emissionsgrad des Objektes und absorbierenden Zwischenmedien /87/. Bei einem Distanzfaktor von 300 ergibt sich ein Meßfleckdurchmesser von < 5 mm, so daß die Ortsauflösung an der Probe gut ist.

3.2.2 Plasmaspritzparameter für Titan, Chrom und Edelstahl

Die Plasmaspritzversuche mit Titan-, Chrom- und Edelstahlpulver wurden am "Center for the Plasma Processing of Materials" der Drexel University in Philadelphia, USA, durchgeführt. Dort stand ein Plasmabrenner der Electro-Plasma Incorporation (EPI) vom Typ 03CA in einer Vakuumkammer zur Verfügung. Bei allen Spritzversuchen wurden die Pulver auf flache Substrate ($76,2 \times 25,4 \times 3,2 \text{ mm}^3$) eines niedrig legierten Baustahles (1018 mild steel) gespritzt, die zuvor durch Strahlen mit grobkörnigem Siliciumcarbid aufgeraut und anschließend im Ultraschallbad gereinigt wurden. In der ersten Versuchsreihe wurde der Stickstoff-Kammerdruck in drei Schritten variiert, wobei der Spritzabstand mit steigendem Druck verkürzt wurde, um eine annähernd gleiche Substrattemperatur zu erreichen. Die wichtigsten Plasmaspritzparameter sind in Tabelle 3-2 angegeben.

Tabelle 3-2: Plasmaspritzparameter für Ti-, Cr- und 316 L-Pulver bei variablem Kammerdruck

Kammerdruck N₂ in mbar	267	600	933
Spritzabstand in mm	178	152	127
Plasmagase in slpm	Argon / Stickstoff 59 / 7		
Strom / Spannung	1100 Ampere / 48 - 50 Volt		

Zusätzlich bestand die Möglichkeit, einen am Institut entwickelten Plasma-Reaktor in Flammrichtung vor die Plasmakanone zu montieren und dort ein Reaktivgas in radialer Richtung sowie ein Schutzgas (Shroudgas) axial einzuspeisen. In Bild 3-5, Kap. 3.1.2, sind Plasmakanone und Plasma-Reaktor schematisch skizziert.

In der zweiten Versuchsstaffel unter Einsatz dieses Plasma-Reaktors wurde gleichzeitig die Vakuumkammer unter einem Stickstoffdruck von 267 mbar gehalten. Ebenso wurde der Schutzgasvolumenstrom (Shroudgas) mit 14,75 slpm konstant eingestellt, während die Reaktivgasmenge bei den Versuchen jeweils verändert wurde. Die Gasvolumenströme wurden

als Anteile des primären Plasmagases Argon gewählt. Die übrigen Plasmaparameter blieben identisch, wie Tabelle 3-3 zu entnehmen ist.

Tabelle 3-3: Plasmaspritzparameter für Titan-, Chrom- und 316 L-Pulver
bei Verwendung des Plasma-Reaktors

Kammerdruck N₂	267 mbar		
Spritzabstand	178 mm		
Reaktivgas N₂ als Anteil vom primären Plasmagas	5,9 slpm = 10 %	11,8 slpm = 20 %	17,7 slpm = 30 %
Shroudgas N₂	25 % vom primären Plasmagas Ar: 14,75 slpm		
Plasmagase	Argon / Stickstoff 59 / 7 slpm		
Strom / Spannung	1100 Ampere / 48 Volt		

3.3 Ausgangspulver und Substratwerkstoffe

Die verwendeten Spritzpulver wurden zusätzlich zu den Herstellerangaben hinsichtlich ihrer Morphologie, Partikelgrößenverteilung, der kristallinen Phasenbestandteile und chemischen Nebenbestandteile charakterisiert. Die Pulvermorphologie ließ sich anhand von Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (REM) beurteilen. Zur quantitativen Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen wurden Messungen mit einem FRITSCH Particle Analyser durchgeführt, die auf dem Prinzip der Laserbeugung basieren. Die kristallinen Phasenbestandteile konnten mit Hilfe von Röntgenbeugungsanalysen an einem SIEMENS 5000 Diffraktometer, das eine CuK α -Strahlung verwendet, identifiziert werden.

Bei der chemischen Untersuchung waren besonders die Nebenelemente Stickstoff und Sauerstoff von Interesse. Stickstoff- und Sauerstoffgehalte wurden über eine Heißgasextraktion im Heliumgasstrom und anschließender Infrarotabsorptionsdetektion des sauerstoffhaltigen Gases bzw. Wärmeleitfähigkeitsmessung des Stickstoffes analysiert. Die Meßgenauigkeit für dieses Verfahren wird mit 1 % angegeben /89/. Zusätzlich wurde bei den Siliciumpulvern der Eisengehalt bestimmt, da dem Eisen eine Einflußnahme auf den Nitridierungsprozeß zugesprochen wird. Nach naßchemischem Aufschluß der Probe kann der Gehalt an metallischen Elementen über Zerstäubung in einem Argonplasma mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES) ermittelt werden.

- Silicium- und Siliciumnitridpulver

Zunächst wurden zwei verschiedene Siliciumpulver verspritzt, die sich in bezug auf Morphologie, Partikelgröße, Sauerstoffgehalt und metallische Verunreinigungen unterschieden, wie Tabelle 3-4 zu entnehmen ist. Für weitere Experimentserien wurden Pulvermischungen bestehend aus dem sphärischen Siliciumpulver (Silicium 1) und einem sprühgetrockneten Siliciumnitridpulver hergestellt und anschließend verspritzt. Dazu wurden variable Mischungsanteile mit jeweils 50:50, 30:70, 20:80, 10:90 und 5:95 Gew.-% Silicium:Siliciumnitrid eingewogen und im Taumelmischer für mindestens 18 h trocken homogenisiert.

Bei Pulvern auf der Basis von Silicium und Siliciumnitrid ist der Sauerstoffgehalt in Form eines Oxidfilmes an der Oberfläche vorhanden und wurde von Atkinson und Moulson /90/ durch Neutronenaktivierung auf eine Dicke von ca. 3 nm bestimmt.

Tabelle 3-4: Charakterisierung der verwendeten Silicium- und Siliciumnitridpulver

Pulver	Silicium 1	Silicium 2	Siliciumnitrid
Hersteller	H. C. Starck	H. C. Starck	H. C. Starck
Morphologie	sphärisch verdüst	kantig gebrochen	Hohlkugeln sprühgetrocknet
Sauerstoffgehalt in Gew.-%	0,43	0,08	2,2
Stickstoffgehalt in Gew.-%	0,005	0,006	36,5
Sonst. Elemente in ppm	Fe: 9600 Al: 3200 Ni: 2599	Fe: 618 ppm Al: 865 ppm Ni: 5 ppm	1, 7 Gew.-% Kohlenstoff durch organ. Binder
Phasen	Silicium, Spur an FeSi ₂	Silicium	α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ α : β = 87:13
Korngrößen in μm (Herstellerangaben)	< 63	-75+20	-45+10

Die Bestimmung des Phasenverhältnisses α -Si₃N₄ zu β -Si₃N₄ erfolgte durch Auswertung des Röntgenbeugungsspektrums, indem die Peakintensitäten bestimmter Reflexlagen in Relation gesetzt wurden. Dazu wurde eine Methode nach Jovanovic et al. /91/ herangezogen, die in Kapitel 3.4.1 ausführlich erläutert wird.

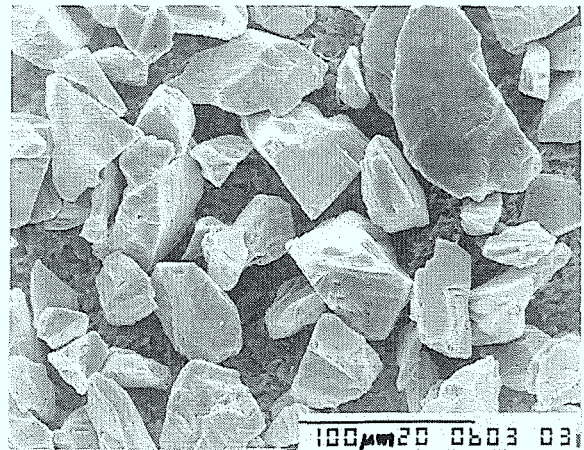
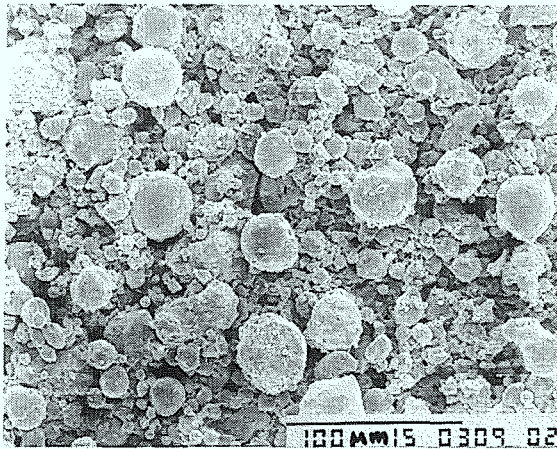


Bild 3-10: REM-Aufnahmen der Siliciumpulver 1 (links) und 2 (rechts)

Die charakteristischen Morphologien der Siliciumpulver, bedingt durch die unterschiedlichen Herstellungsprozesse, sind in Bild 3-10 anhand der REM-Aufnahmen gut zu erkennen. Ergänzend sind in Bild 3-11 die quantitativen Verteilungen der Partikelgrößen als Summenhäufigkeitskurven dargestellt.

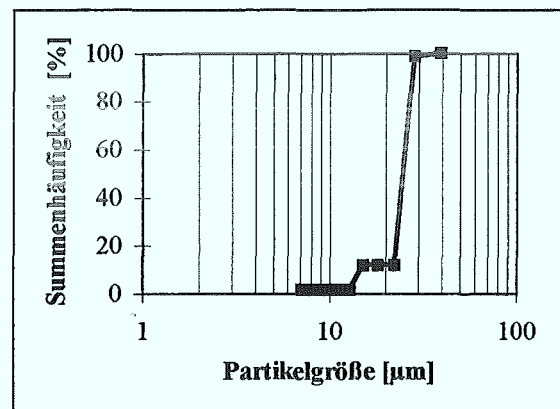
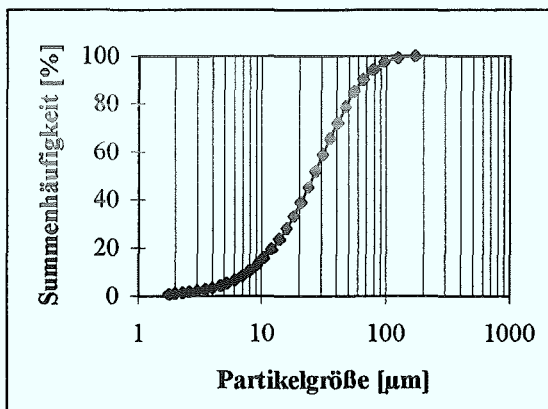


Bild 3-11: Partikelgrößenverteilung der Siliciumpulver 1 (links) und 2 (rechts)

Das verdühte Pulver (links) weist eine breite Partikelgrößenverteilung auf, womit größere Fraktionen an Fein- und Grobanteil inbegriffen sind. Dagegen findet man bei dem zweiten gebrochenem Siliciumpulver (rechts) ein sehr enges Größenspektrum, wobei der Feinanteil $< 10 \mu\text{m}$ und ein Grobanteil $> 30 \mu\text{m}$ fehlen. Dies wird auch deutlich bei der Betrachtung der charakteristischen d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte beider Pulver, die nach der Laserbeugungsmethode ermittelt wurden, und in Tabelle 3-5 zusammengefasst sind.

Tabelle 3-5: Ermittelte d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte der Siliciumpulver

	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
Silicium 1	7,7	25,8	64,8
Silicium 2	14,7	24,9	27,8

Schließlich sind in Bild 3-12 die für sprühgetrocknetes Pulver typischen Hohlkugeln zu sehen, die wiederum aus kleineren Primärpartikeln bestehen. Die Herstellerangaben, wonach die Partikelgrößen bei $< 45 \mu\text{m}$ liegen, wird anhand der REM-Aufnahme bestätigt. Die Primärpartikel sind jedoch deutlich kleiner als $10 \mu\text{m}$.

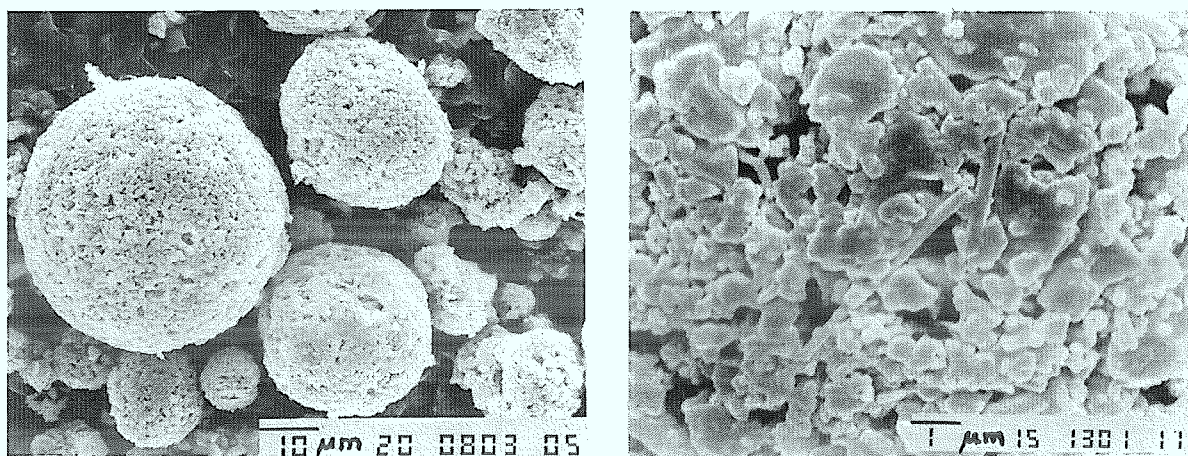


Bild 3-12: REM-Aufnahmen des Siliciumnitridpulvers

- Titan-, Chrom- und Edelstahlpulver

Neben den reinen Metallen Titan und Chrom wurde auch ein technischer Werkstoff für die Untersuchungen zum Nitrierungs- bzw. Nitridierungsverhalten herangezogen. Die Edelstahllegierung mit der amerikanischen Bezeichnung 316 L (L für low carbon) ist im wesentlichen mit den Elementen Chrom, Nickel und Molybdän legiert, wodurch eine austenitische Gitterstruktur erhalten wird. Ein austenitischer Stahl zeichnet sich durch hohe Festigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit und sehr guter Korrosionsbeständigkeit aus. Die Zusammensetzung im vorliegenden Fall ist nach Angaben des Herstellers (H. C. Starck) in Tabelle 3-6 wiedergegeben. Zusätzlich wurde der Stickstoffgehalt durch eine chemische Analyse bestimmt.

Tabelle 3-6: Zusammensetzung der Edelstahllegierung 316L (X2CrNiMo17132, Nr. 1.4404)

in Gew.-%	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	C	N	Fe
316 L	16,9	12,8	2,3	0,4	0,27	0,018	0,08	Rest

Nach dem Schöffler-Diagramm (s. Kap. 2.4) liegt diese Legierungszusammensetzung im Grenzbereich zwischen dem Austenitgebiet und dem Duplexgebiet Austenit+Ferrit. Tatsächlich wird im Röntgenbeugungsdiagramm neben der austenitischen Phase ein Anteil der ferritischen Gitterstruktur indentifiziert.

Die charakteristischen Daten der Pulver sind in Tabelle 3-7 zusammengefaßt, während die REM-Aufnahmen in Bild 3-13 und 3-14 ergänzend die Pulvermorphologien veranschaulichen.

Tabelle 3-7: Charakterisierung der verwendeten Titan-, Chrom- und Edelstahlpulver

Pulver	Titan	Chrom	Edelstahl 316 L
Hersteller	H. C. Starck	Praxair	H. C. Starck
Morphologie	abgerundet-blockig geschmolzen	spratzig, agglomeriert	kugelig verdüst
Sauerstoffgehalt in Gew.-%	0,22	0,71	0,08
Stickstoffgehalt in Gew.-%	< 0,0005	0,03	0,08
Phasen	Titan	Chrom	Austenit, wenig Ferrit
Korngrößen in μm (Herstellerangaben)	< 63	-45+5,6	-45+5,6

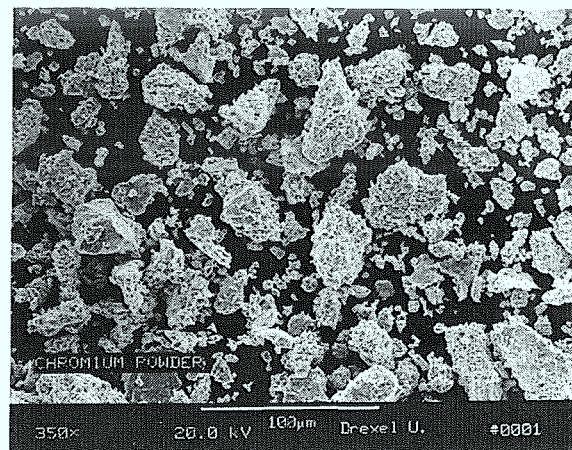
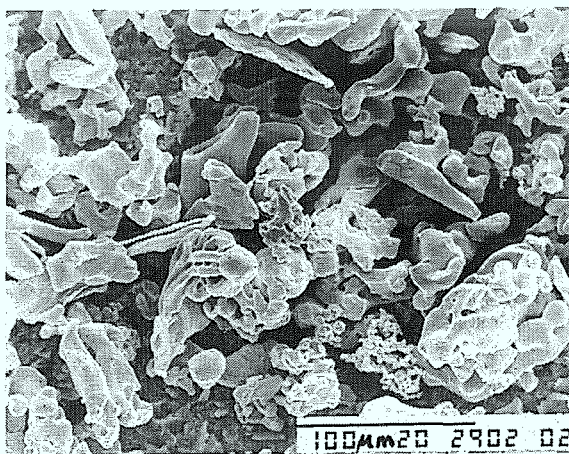


Bild 3-13: REM-Aufnahmen des Titanpulvers (links) und des Chrompulvers (rechts)

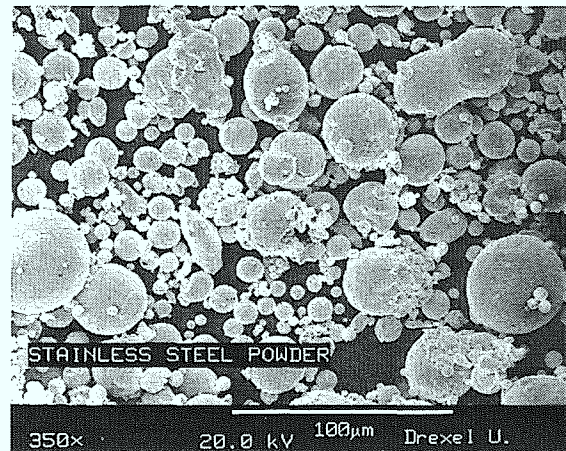


Bild 3-14: REM-Aufnahme des Edelstahlpulvers 316 L

-Substrate (Graphit und Stahl)

Für die Beschichtungen aus Silicium und Siliciumnitrid wurde Graphit der Qualität EK 98 (Firma Ringsdorf) ausgewählt, da dieser einen hinreichend kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) und eine hohe Temperaturbeständigkeit unter sauerstofffreier Atmosphäre besitzt und leicht zu bearbeiten ist. Außerdem zeigt flüssiges Silicium eine gute Benetzung des Graphites, wobei der Benetzungswinkel θ von Naidich /92/ mit 15° angegeben wird.

Für die übrigen metallischen Pulver wurde ein unlegierter kohlenstoffhaltiger Stahl (mild steel, Bezeichnung 1018) verwendet, der einem unlegiertem Baustahl der deutschen Bezeichnung St-37 entspricht. In Tabelle 3-8 sind die WAK der verwendeten Werkstoffe anhand von Literaturdaten zusammengestellt. Dabei handelt es sich um Werte von massivem Material (bulk), die jedoch gegenüber plasma-gespritzten Schichten keine nennenswerten Abweichungen zeigen, wie Groß /86/ gefunden hat.

Tabelle 3-8: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien /26, 28, 93, 94/

Material	Si	Si ₃ N ₄	Graphit	Ti	Cr	316 L	mild steel
Bezug: 20° C	100°C	1500°C	1000°C	100°C	100°C	500°C	500°C
WAK 10 ⁻⁶ K ⁻¹	2,3-7,6	2,9-3,6	4,9	8,7	6,2	18,5	14,6

Für die Abscheidung von Siliciumschichten sind auch Wolfram und Molybdän als Substratmaterialien geeignet, da sie ähnlich geringe Wärmedehnungen zeigen und hohe Schmelzpunkte aufweisen. Für Versuchszwecke sind diese Werkstoffe jedoch zu teuer und schwer zu bearbeiten. Silicium und Siliciumnitrid zeigen Wärmeausdehnungskoeffizienten in einer ähnlichen Größenordnung, so daß in einem zweiphasigen Verbundwerkstoff dieser Einzelkomponenten keine großen inneren Spannungen entstehen dürften. Da ihre WAK kleiner

sind als der von Graphit ist, stellen sich in diesem Schichtsystem Druckeigenstressungen in der Schicht ein, die sich bei Ablösung des Substrates in einer konvexen Wölbung erkennen lassen. Ebenfalls Druckspannungen ergeben sich für die Systeme Titan-Stahl und Chrom-Stahl, wohingegen für Edelstahlschichten auf niedrig legiertem Stahl Zugspannungen entwickelt werden. Tatsächlich neigten die 316 L-Schichten zum Ablösen vom Substrat, was durch stärkeres Aufrauen und langsames Abkühlen nach der Beschichtung weitgehend vermindert werden konnte.

3.4 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

3.4.1 Röntgenbeugungsanalyse

Zur qualitativen Bestimmung der entstandenen kristallinen Phasen wurden an den Schichten Röntgenbeugungsanalysen vorgenommen. Das vorhandene Diffraktometer SIEMENS 5000 verwendet CuK_α -Strahlung. Anhand der Standardkartei (JCPDS) können die Phasen im Beugungsspektrum identifiziert werden. Die Messungen wurden über einen 2θ -Bereich von 20° bis 70° bei einer Schrittweite von $0,01^\circ/\text{s}$ und einer Meßzeit von 1s durchgeführt. Um den Präparationsaufwand in Grenzen zu halten, wurden die Schichten mit dem Substrat in den Probenhalter eingespannt. Dies war zu vertreten, da die Proben eine hohe Planarität aufwiesen und bei den parallelen Gefügeuntersuchungen keine Gradienten über die Schichttiefe festzustellen waren, so daß eine repräsentative Phasenanalyse möglich war. Bei dieser Analyse am Substrat ergab sich jedoch teilweise eine Verschiebung der Peakhöhen gegenüber dem Standardspektrum, was auf eine Vorzugsrichtung einzelner Reflexlagen hindeutet.

Aus der Literatur geht hervor, daß Prozeßparameter wie Temperatur, Atmosphäre oder Pulververunreinigungen das Verhältnis von α - zu β - Si_3N_4 beeinflussen, da beide Modifikationen über unterschiedliche Mechanismen gebildet werden /23/. Umgekehrt kann das Verhältnis α/β - Si_3N_4 Hinweise auf die vorliegenden Reaktionsmechanismen geben. Jovanovic et al. /91/ geben eine Methode an, aus den Intensitäten bestimmter Reflexe der Phasen Silicium, α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 die Anteile zu bestimmen, die bei der Nitridierung gebildet werden. Zur Bestimmung der drei Gewichtsanteile W_{Si} , W_α und W_β sind drei Gleichungen notwendig:

$$\frac{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210)}{I_{\beta}(101) + I_{\beta}(210)} = 0,647 \frac{W_{\alpha}}{W_{\beta}}$$

$$\frac{I_{Si}(111)}{I_{\alpha}(201)} = 5,523 \frac{W_{Si}}{W_{\alpha}} \quad (13) - (15)$$

$$W_{\alpha} + W_{\beta} + W_{Si} = 1$$

$I_{\delta}(hkl)$ bezeichnet die Intensität des (hkl) -Reflexes der Phase δ und W_{δ} den Gewichtsanteil der Phase δ . Obwohl bei diesem Verfahren vorausgesetzt wird, daß Effekte wie Peakverbreiterung, Gitterverzerrung und Texturen ausgeschlossen sind, sowie Korrekturen zum Untergrundrauschen oder Peaküberlappung vorgenommen werden, die hier nicht erfüllt sind, sollte trotzdem die Ablesbarkeit einer Tendenz überprüft werden. Die Gesamtumwandlung des Siliciums X_{Si} und die Anteile an α - bzw. β -Modifikation, X_{α} bzw. X_{β} , werden nach folgenden Gleichungen berechnet, wobei $M_{SN}/3M_{Si}=1,665$ gilt. Die Gleichungen (16) bis (18) sind über die Beziehung $X_{\alpha} + X_{\beta} = X_{Si}$ verknüpft /91/.

$$X_{Si} = \frac{1 - W_{Si}}{1 + \left(\frac{M_{SN}}{3M_{Si}} - 1 \right) W_{Si}} = \frac{W_{\alpha} + W_{\beta}}{1 + 0,665 W_{Si}}$$

$$X_{\alpha} = \frac{1 - W_{Si}}{1 + 0,665 W_{Si}} \cdot \frac{W_{\alpha}}{W_{\alpha} + W_{\beta}} \quad (16) - (18)$$

$$X_{\beta} = \frac{1 - W_{Si}}{1 + 0,665 W_{Si}} \cdot \frac{W_{\beta}}{W_{\alpha} + W_{\beta}}$$

In Bild 3-15 ist das Röntgenbeugungsspektrum des Siliciumnitridpulvers dargestellt, wobei die zur Auswertung benötigten Röntgenpeaks der α - und β -Phase gekennzeichnet sind. Der (111)-Peak des hier nicht auftretenden Siliciums läge bei einem 2θ -Winkel von $28,43^{\circ}$. Bei diesem zweiphasigen Ausgangspulver entfällt Gleichung (14), und Gleichung (15) reduziert sich zu $W_{\alpha} + W_{\beta} = 1$. Zum Vergleich wurden für die Bestimmung des α/β -Verhältnisses einmal die Peakintensitäten gewählt und zum anderen die normierte Fläche der vier betreffenden Peaks mit Hilfe eines Auswerteprogramms ermittelt und für die Rechnung herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-9 gegenübergestellt. Die ermittelte Abweichung von 2 % kann für eine grobe Abschätzung der Phasenentwicklung akzeptiert werden.

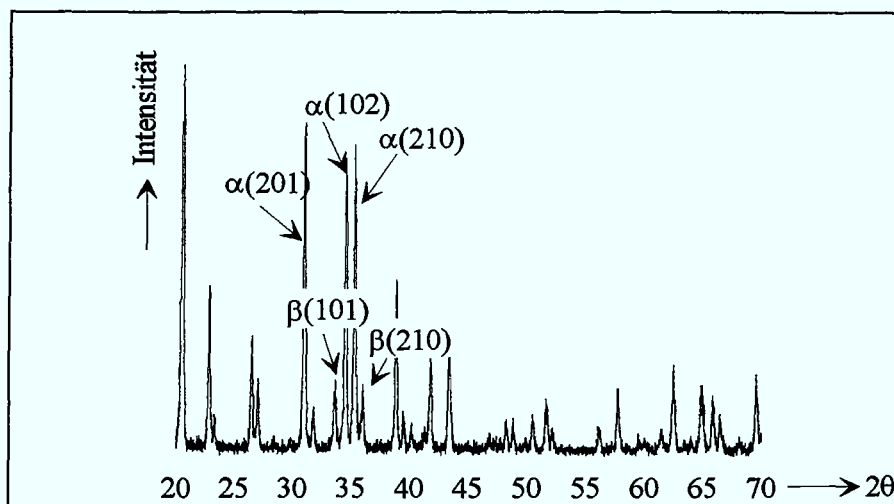


Bild 3-15: Röntgenbeugungsdiagramm des Siliciumnitridpulvers

Tabelle 3-9: Gewichtsanteile des α - und β - Si_3N_4 aus Intensitäten bzw. Peakflächen bestimmt

	Gewichtsanteil W_α [Gew.-%]	Gewichtsanteil W_β [Gew.-%]
aus Intensitäten	89,3	10,7
aus Peakflächen	87,4	12,6

3.4.2 Chemische Analyse

Da die RBA keine exakte quantitative Aussage über die erzielte chemische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zuläßt, wurde zusätzlich eine chemische Analyse des Stickstoffgehaltes durchgeführt. Zur Kontrolle der Prozeßführung und möglicher Leckagen in der Vakuumkammer wurde auch der Sauerstoffgehalt bestimmt. Beide Elemente werden über eine Heißgasextraktion im Heliumgasstrom und anschließender IR-Absorption bzw. Wärmeleitfähigkeitsmessung mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ analysiert. Der erhaltene Wert in Gewichtsprozent stellt einen Mittelwert über die Schicht dar, wobei darauf geachtet wurde, daß die Proben für RBA, chemische Analyse und Gefügeuntersuchung aus der Probenmitte entnommen wurden und direkt nebeneinander lagen. Für die chemische Analyse der Schicht war eine Trennung vom Substrat notwendig, was sich im Fall von Silicium auf Graphit aufgrund der guten Haftung als schwierig erwies. Bei der Mehrzahl der Proben wurde ein Rest Graphit an der Schicht belassen und dieser rechnerisch nach Bestimmung des Kohlenstoffanteils abgezogen. Nach der Fehlerfortpflanzungsregel ergibt sich danach ein Fehler für den Stickstoffgehalt von $\pm 2\%$.

$$[\text{N}]\% = \frac{[\text{N}]}{100 - [\text{C}]} \cdot 100 \quad (19)$$

Bei einigen Proben, die für Dichte- und Leitfähigkeitsbestimmung präpariert wurden, mußte der Graphit völlig entfernt werden. Dies erfolgte durch Verbrennung des Graphites in einem Ofen (10 K/min auf 900°C heizen, 6 h halten), wobei ständig Frischluft eingeblasen wurde. Damit mußte zwar ein erhöhter Sauerstoffanteil in der Schicht in Kauf genommen werden, aber der freie Kohlenstoff wurde völlig entfernt, wie anschließende Untersuchungen bestätigten.

Für die chemische Untersuchung der übrigen Schichtsysteme Titan, Chrom und Edelstahl wurden die Stahlsubstrate auf ca. 1 mm heruntergeschliffen. Anschließend konnte durch mechanisches Bearbeiten erreicht werden, daß die Schichten abplatzten und analysiert werden konnten.

3.4.3 Gefügeuntersuchung

Zur Beurteilung des Gefüges hinsichtlich Schichtaufbau, Phasenverteilung, Porosität, Schichthaftung sowie zur Bestimmung der Schichtdicke wurden metallographische Querschliffe angefertigt. Dazu wurden herausgesägte Schicht-Substrat-Verbunde kalt in einen Epoxidharz eingebettet, um die mechanische und thermische Belastung der Probe zu begrenzen, und anschließend Schleif- und Poliervorgängen unterzogen.

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem LEITZ Auflichtmikroskop vorgenommen, wobei zur Unterscheidung von Silicium und Siliciumnitrid der lichtoptische Kontrast gut geeignet ist. Der schwächere Kontrast zwischen den Titan- bzw. Chromnitriden und ihrer Metall-Matrix konnte durch Bedampfung mit Eisenoxid angehoben werden.

Die Porosität als Gefügebestandteil kann mit Methoden der Stereologie anhand eines Schliffbildes bestimmt werden, wobei die Punktanalyse und die Linearanalyse gebräuchlich sind. Bei der Punktanalyse wird ein Punktenetz über das Gefügebild gelegt und die Anzahl der Trefferpunkte auf der betrachteten Phase, d.h. hier die Porosität, gezählt. Bezogen auf die Gesamtzahl der Netzpunkte ergibt sich der Punktanteil $P_P/29/$:

$$P_P = \frac{P_\alpha}{P_T} = \frac{\text{Trefferzahl}}{\text{Gesamtpunktzahl}} = V_V \quad (20)$$

Für die Linearanalyse werden Linien über das Gefügebild gelegt und die Abschnittslängen, die innerhalb der untersuchten Phase liegen, gemessen und addiert. Die Summe der Abschnittslängen auf die Gesamtlänge der Linien ergibt den Längenanteil $L_L/29/$:

$$L_L = \frac{\sum l_{\alpha_i}}{l_{\text{ges}}} = \frac{\text{Linienabschnitte}}{\text{Gesamtlängenlänge}} = V_V \quad (21)$$

Für höhere Vergrößerungen, raue Oberflächen und Bruchflächen stand ein Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM T-300) zur Verfügung, dem eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) für den Nachweis von Elementen mit Ordnungszahlen $Z > 5$ angeschlossen war. Der Bildkontrast am Schliff gelang entweder durch die Erhabenheit einer Phase im Schliff oder im Rückstreuelektronenbild durch die unterschiedliche Masse der Elemente, die das Rückstreuvermögen bedingt. In der EDX-Analyse erwies sich bei den Übergangsmetallen Titan, Chrom und Eisen infolge der Überlagerung des Stickstoffpeaks durch Peaks höherer Ordnung dieser Metalle eine auch nur qualitative Stickstoffbestimmung als sehr problematisch. Auch ein Röntgenpeak des Goldes überlagert den Stickstoffpeak, so daß für eine EDX-Analyse eine Kohlenstoffbedampfung erforderlich war.

3.4.4 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Besondere Stärke der Elektronenstrahl-Mikroanalyse ist die wellenlängendispersive Analyse der leichten Elemente mit niedriger Ordnungszahl, wovon in dieser Arbeit die Elemente Stickstoff ($Z=7$), Sauerstoff ($Z=8$) und Kohlenstoff ($Z=6$) interessieren. Untersuchungen an ausgewählten Proben wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GfE) der RWTH Aachen durchgeführt. Bei einer Ortsauflösung von $0,5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ können an Schlifffen Linienprofile und Flächenscans der Abmessungen $60 \times 60\text{ }\mu\text{m}^2$ vorgenommen werden, die auch eine quantitative Aussage mit einer Genauigkeit von $1\text{-}5\%$ erlauben. Dadurch wird auch eine Phasenzuordnung von Nitriden mit unterschiedlicher Stöchiometrie ermöglicht.

3.5 Charakterisierung von Schichteigenschaften

Durch die Bildung von Nitriden in der metallischen Matrix entstehen zweiphasige Gefüge, wenn Porosität ausgeschlossen ist, deren Verbundeigenschaften von den Eigenschaften, Geometrien und geometrischer Anordnung der Einzelphasen abhängen /95/. Die Eigenschaften eines zweiphasigen Werkstoffes verlaufen daher zwischen den Grenzwerten der beiden Gefügebestandteile. Theoretisch werden zwei Grenzkurven I. Ordnung (obere und untere) beschrieben, die entweder einer Parallel- oder einer Reihenanordnung der Gefügebestandteile entsprechen, wie in Bild 3-16 dargestellt. Der reale Verlauf liegt dazwischen und ist abhängig von der Variation hinsichtlich Größe, Form, Orientierung und Verteilung der Phasen /95, 96/.

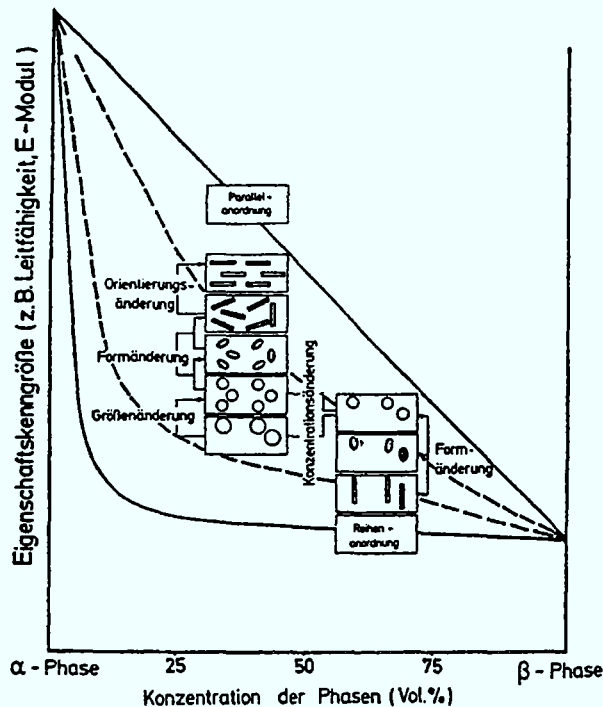


Bild 3-16: Eigenschaften und Gefügefaktoren /96/

Die Parallelanordnung als obere Grenzwertkurve I. Ordnung ist auch als lineare Mischungsregel bekannt, wonach sich die Gefügeeigenschaften additiv aus den Werten der Einzelkomponenten und ihren Anteilen im Gefüge ergeben /96/.

Lineare Mischungsregel:	$E_{12} = E_1 \cdot \varphi_1 + E_2 \cdot \varphi_2$	(22)
-------------------------	--	------

E_{12} bezeichnet die Eigenschaft des Verbundgefüges bestehend aus den Einzelphasen 1 und 2 und charakterisiert durch ihre Eigenschaften E_1 und E_2 , während φ_1 bzw. φ_2 ihre Anteile im Gefüge bedeuten.

Die Reihen-anordnung der Gefügebestandteile als Summe der reziproken Werte führt zur inversen Mischungsregel, die die untere Grenzwertkurve I. Ordnung beschreibt.

Inverse Mischungsregel:	$E_{12} = \frac{E_1 \cdot E_2}{\varphi_1 \cdot E_2 + \varphi_2 \cdot E_1}$	(23)
-------------------------	--	------

Am Beispiel der Schichten, die Silicium und Siliciumnitrid enthalten, sollen die Mischungsregeln in bezug auf die Eigenschaften Dichte, Mikrohärtigkeit und spezifische elektrische Leitfähigkeit überprüft werden.

3.5.1 Dichte

An ausgewählten Schichten, deren Substrat durch Verbrennung des Graphites entfernt wurde, konnte die Dichte nach der Auftriebsmethode in destilliertem Wasser bestimmt werden. Die

entsprechende Formel zur Auswertung gibt Gleichung (22) wieder, wobei die Differenz $m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}}$ dem Auftrieb der Probe im Wasser entspricht:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}} \quad (24)$$

Bei Proben mit offener Porosität kann Wasser in die Poren eindringen und das Meßergebnis verfälschen. Auch durch schlechte Benetzung und oberflächliche Luftblasen wird der wahre Wert verändert. Daher wird die Dichte jeder Probe dreimal bestimmt und der Mittelwert daraus gebildet, so daß Schwankungen durch eine fehlerhafte Messung reduziert werden.

3.5.2 Mikrohärt

Die Härte wird im allgemeinen definiert als ein Maß für den Widerstand eines Stoffes gegenüber dem Eindringen eines anderen Körpers. Der Härtewert ist ein Werkstoffkennwert, der vom Härteprüfverfahren abhängig ist, da bei verschiedenen Verfahren unterschiedliche Belastungsarten, wie elastische oder plastische Verformungen bzw. abrasiver Verschleiß, den Härteeindruck hervorrufen /97/.

Für Beschichtungen wird meistens das Mikrohärtverfahren nach Vickers verwendet. Für die hier untersuchten Schichten wurde die Diamantpyramide mit Kräften zwischen 2 und 5 N belastet, die dem Kleinlastbereich zuzuordnen sind. Die Härteeindrücke wurden an eingebetteten, polierten Querschliffen vorgenommen. Die Diagonalen der Eindruckfläche wurden vermessen und die Härte nach folgender Gleichung berechnet /97/:

$$HV = \frac{0,102 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (25)$$

wobei F Prüfkraft in [N],
 d mittlere Länge der Eindruckdiagonalen in [mm] und
 136° Spitzenwinkel zwischen gegenüberliegender Pyramidenflächen bedeuten.

Als übliche Regel gilt, daß die (Schicht-)dicke mindestens zehnmal so groß wie die Eindrucktiefe der Diamantpyramide sein sollte, wobei die Eindrucktiefe 1/7 der Eindruckdiagonalen beträgt /98/. Bei den festgestellten mittleren Eindruckdiagonalen von ca. 20 μm ergibt sich eine Mindestdicke von $1/7 \cdot 20 \mu\text{m} \cdot 10 = 28,6 \mu\text{m}$. Kirner /99/ fand jedoch, daß bei thermisch

gespritzten Schichten mit hoher Härte ($HV > 1000$) etwa das 15fache der Eindringtiefe notwendig ist. Analog zu obiger Abschätzung ergibt sich dann eine Mindestschichtdicke von $42,9 \mu\text{m}$. Da die Schichtdicken der untersuchten Schichten mindestens $> 100 \mu\text{m}$ betrugen, ist hier keine Einschränkung gegeben.

Nimmt man für die mikroskopische Ermittlung der Eindringdiagonalen einen Meßfehler von $1 \mu\text{m}$ an, bedingt durch die optische Auflösung im Lichtmikroskop /98/, resultiert ein relativer Fehler der Mikrohärtigkeit von $\pm 10 \%$, da die Diagonale d quadratisch in Formel (23) eingeht. Zur Reduzierung der Probenschwankung wurden jeweils zehn Härteeindrücke ausgeführt und daraus der Mittelwert gebildet.

3.5.3 Gasdichtigkeit

Zur Abschätzung der Dichtigkeit der Schichten, die in Hinblick auf Korrosionsschutzanwendungen wichtig ist, wurde die Heliumleckrate an Silicium-/Siliciumnitridschichten bestimmt. Dazu wurden Schicht-Substrat-Verbunde der Abmessungen $30\text{mm} \times 20\text{mm}$ herausgesägt und das Substrat auf ca. $1,2 \text{ mm}$ abgeschliffen. Diese Proben wurden in Meßflansche eingeklebt, indem die Probenränder mit Zwei-Komponenten-Kleber, der als gasdicht geprüft ist, umstrichen wurde. Der Prüfling wird auf einer Seite evakuiert und auf der anderen Seite mit Heliumgas beaufschlagt. Diesem Druckgefälle folgend kann das Helium nur durch die Probe wandern und wird in einem Massenspektrometer nachgewiesen. Bei der Druckanstiegsmethode wird der Heliumangebotsdruck erhöht und auf der Nachweiseite die Druckerhöhung in einem bestimmten Zeitraum gemessen. Die Leckrate Q ergibt sich dann aus folgender Beziehung /100/:

$$Q = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \left[\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \right] \quad (26)$$

Hierbei stellen Δp den gemessenen Druckanstieg, V das Volumen auf der Nachweiseite und Δt die Meßzeit dar. Die Empfindlichkeit des verwendeten Heliumlecktesters liegt bei $10^{-9} \text{ mbar l s}^{-1}$, während eine Blindprobe aus Graphit der Qualität EK 98 eine Leckrate von $> 10^{-1} \text{ mbar l s}^{-1}$ zeigte. Die Festlegung, ob eine Schicht als dicht angesehen werden kann, ist dabei willkürlich bzw. vom Anwendungsfall abhängig.

3.5.4 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist eine wichtige Kenngröße für den Werkstoffeinsatz in der Elektrotechnik. Gerade Beschichtungen sind interessant z. B. zum Schutz von Elektroden in der Widerstandsbeheizung von Schmelzen. Die in großen Stückzahlen gefertigten Graphitelektroden könnten für den konkreten Anwendungsfall mit einer geeigneten Schutzschicht versehen werden.

Die Messung erfolgt nach dem Vier-Sonden-Gleichstrom-Verfahren nach DIN 50 431, wobei die Meßapparatur auf die Messung zwischen Raumtemperatur und 1000°C an Luft erweitert wurde. Nach der Verbrennung des restlichen Graphites von der Schichtrückseite wurden die Schichten für zwei Stunden in Flußsäure geätzt, um bei der Glühung entstandenes SiO_2 zu entfernen. Der Übergangswiderstand zwischen den Sonden und der Schicht wurde durch jeweils an den Sonden punktförmig aufgebraachte Platinpaste deutlich reduziert. Aufgrund der Rauigkeit an der Schichtoberfläche, die undefinierte Meßstellen erzeugt, wurde die Messung an der Rückseite vorgenommen.

Vier Sonden werden in linearer Anordnung auf die Schicht, die auf einer isolierenden Al_2O_3 -Platte aufliegt, aufgesetzt. An den beiden äußeren Sonden wird ein Gleichstrom I eingespeist, während an den inneren Sonden die Spannung U gemessen wird. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ , als Reziproke des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ , ergibt sich aus dem Quotient von Spannung U und Strom I sowie den geometrischen Bedingungen der Probe:

$$\frac{1}{\kappa} = \rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{l} = \frac{U \cdot b \cdot d}{I \cdot l} \quad (27)$$

Dabei bezeichnet b die Probenbreite, d die Probendicke und l den Abstand zwischen den Platinkontakten der mittleren Sonden.

4. Ergebnisse im System Silicium-Stickstoff

4.1 Plasmaspritzen unter Stickstoffatmosphäre

Die Einstellung der Plasmaspritzparameter stellt eine Prozeßentwicklung dar, in deren Verlauf die Bedingungen im Hinblick auf eine hohe Ausbeute an Siliciumnitrid optimiert wurden. Zunächst wurde der Einfluß des Stickstoffdruckes auf die Nitridreaktion untersucht, indem der Stickstoffkammerdruck zwischen 150 und 1990 mbar variiert wurde. Um eine gleichbleibende Substrattemperatur zu gewährleisten, wurde der Spritzabstand jeweils für die Kammerdrücke angepaßt. Die übrigen Spritzbedingungen, die in Tabelle 4-1 angegeben sind, blieben konstant.

Tabelle 4-1: Plasmaspritzparameter zur Variation des Kammerdruckes

N₂-Kammerdruck [mbar]	Spritzabstand [mm]	Substrat- temperatur [°C]	Plasma- leistung [kW]	Plasmagase	Gasflußrate [slpm]
150-1990	200; 150; 100	600	36	Ar:N ₂	20:20

In Bild 4-1 sind resultierender Stickstoffgehalt und Schichtdicke der ersten Versuchsreihe gemeinsam aufgetragen. Durch chemische Analyse konnte ein maximaler Stickstoffgehalt von 1,8 Gew.-% bei 150 mbar (Ausgangspulver = 0,005 Gew.-% N) ermittelt werden, wobei mit steigendem Kammerdruck eine Abnahme dieses ohnehin geringen Stickstoffgehaltes zu beobachten ist. Gleichzeitig steigt bei konstanter Zyklenzahl die Schichtdicke mit zunehmendem Kammerdruck, was unter anderem auf die erhöhte Energiedichte der Plasmaflamme und verlängerte Verweildauer zurückzuführen ist, die einen höheren Aufschmelzgrad der Partikel bewirken. Außerdem wurde der Spritzabstand verkürzt, so daß ein größerer Teil der schmelzflüssigen Tropfen auf das Substrat trifft, zumal der Spritzstrahl bei höherem Druck stärker gebündelt ist. Für ein Siliciumpulver mit anderer Morphologie wurde analoges Verhalten in bezug auf Stickstoffgehalt und Schichtdicke gefunden [101].

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Stickstoff in Silicium muß eine Bindung des chemisch analysierten Stickstoffes in Form von Siliciumnitrid angenommen werden. Die Röntgenbeugungsanalyse konnte bei Stickstoffgehalten > 1 Gew.-% in den Schichten die Existenz von α - und β -Si₃N₄ nachweisen. Aus den Analysen ist nicht erkennbar, wann und wo das Siliciumnitrid gebildet wird. Wenn die Nitridbildung auf der Schichtoberfläche erst nach Beenden des Spritzprozesses stattfände, würde die ansteigende Schichtdicke den

Stickstoffgehalt als zu gering verfälschen, weil die chemische Analyse einen Mittelwert über das Gesamtvolumen angibt. Tatsächlich wurde jedoch auch bei Einstellung einer gleichbleibenden Schichtdicke durch Anpassung der Zyklenzahl ein abnehmender Stickstoffgehalt bei ansteigendem Kammerdruck festgestellt.

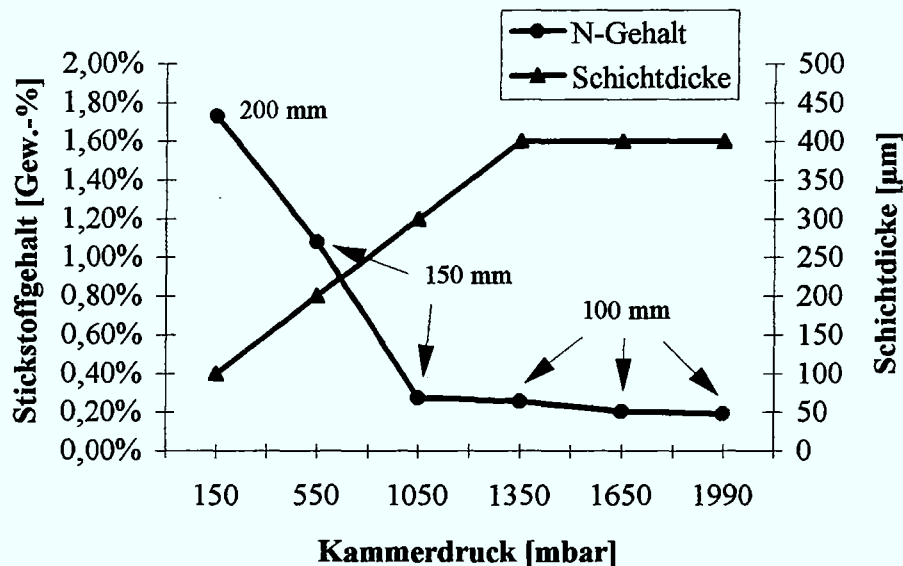


Bild 4-1: Stickstoffgehalt und Schichtdicke in Abhängigkeit vom Stickstoff-Kammerdruck, Markierungen bezeichnen die jeweiligen Spritzabstände

Da die Röntgenbeugungsanalyse bei der gewählten Meßanordnung nur oberflächennahe Bereiche erfaßt, sollte bei einer oberflächlichen Reaktion bei allen Proben Nitrid nachzuweisen sein. Dies war nicht der Fall und spricht damit gegen eine abschließende Oberflächen-Nitridierung. Es bleiben als Möglichkeiten die Nitridbildung während des Partikelfluges und/oder auf dem Substrat zwischen einzelnen Spritzzyklen.

Bei einer Reaktion während des Aufenthaltes in der Plasmaflamme sollte die Verweildauer der Teilchen die Reaktionsrate beeinflussen, die bei 1050 mbar größer sein muß als bei 550 mbar, wenn der Spritzabstand mit 150 mm gleich lang ist. Da der erzielte Stickstoffgehalt bei 1050 mbar jedoch geringer ist, scheint die Flugphase weniger Einfluß auf die Nitridierung zu haben. Ein ähnlicher Effekt des abnehmenden Stickstoffgehaltes mit steigendem Druck wurde bei der Direktnitridierung von Siliciumpulvern beobachtet [102]: Bei hohen Stickstoffdrücken bildet sich eine hohe Anzahl von Keimen an der Siliciumoberfläche, so daß zu Beginn eine lineare Reaktionskinetik proportional zum Stickstoffdruck vorliegt. Dadurch kommt es jedoch zu einem feinen Gefüge des Siliciumnitrides, das die Siliciumoberfläche rasch versiegelt. Das Reaktionsprodukt wirkt jetzt wie eine Barriere und behindert eine Fortsetzung der Reaktion. Bei niedrigem Stickstoffdruck dagegen ist die anfängliche Reaktionsrate niedriger, da weniger

Keime gebildet werden. Schließlich ist die Endausbeute an Nitrid höher, weil die Oberfläche noch offene Stellen für den Zutritt von Stickstoff bietet /23, 103, 104/. Das Phänomen der versiegelnden Reaktionsschicht wurde auch beim Plasmaspritzen von Aluminium unter Stickstoffatmosphäre durch Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen. Der AlN-Saum auf Pulverpartikeln wurde als Indiz für eine Reaktion während des Fluges gewertet /105/.

Aufgrund der Ergebnisse der ersten Versuchsserie unter variablem Kammerdruck wurden weitere Untersuchungen im niedrigen Druckbereich bei 100 bis 200 mbar durchgeführt. Da eine Siliciumoxidschicht auf den Siliciumpartikeln nach Literaturangaben die Nitridierung hemmt, wurde Wasserstoff neben Stickstoff als Plasmagas gewählt, um eine Desoxidation der Pulver zu fördern. Mit einer Plasmagaszusammensetzung von $N_2:H_2 = 25:3$ slpm, 30 kW Leistung und einem Spritzabstand von 100 mm ergab sich eine Substrattemperatur von ca. 900°C. Mit diesem Parametersatz wurden eine gesteigerte Auftragsrate und damit eine höhere Schichtdicke von ca. 300 µm erreicht, wie in Bild 4-2 gezeigt wird. Gegenüber der Vergleichsschicht bei 150 mbar, die mit Argon und Stickstoff ($Ar:N_2=20:20$ slpm) bei 200 mm gespritzt wurde, ist die Schichtdicke dreimal größer und das Gefüge homogener. Obwohl die Plasmaleistung reduziert ist, ermöglicht ein Stickstoff-Wasserstoff-Plasma durch seine hohe Enthalpie einen besseren Wärmeübergang auf die Partikel, die damit ein gutes Aufschmelzverhalten zeigen. Der Stickstoffgehalt wurde allerdings nicht verbessert, denn er liegt nur bei 1,1 Gew.-%. Das läßt auf einen geringen Einfluß der Plasmagaszusammensetzung schließen.

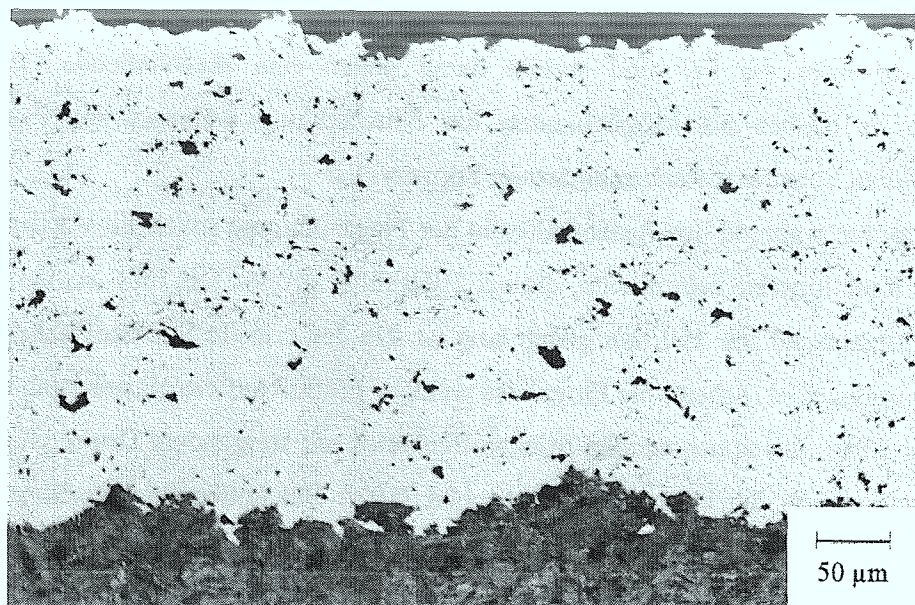


Bild 4-2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Siliciumschicht bei 150 mbar und mit N_2 und H_2 als Plasmagasen gespritzt, Porosität von 3,9 %

Schließlich kann durch Erhöhung der Plasmaleistung auf 50 kW und Verringerung des Spritzabstandes ein weiterer Anstieg der Substrattemperatur erreicht werden. Um ihren Einfluß auf die Nitridbildung zu erfassen, wurde das Pulver bei Substrattemperaturen zwischen 600° und 1400°C gespritzt. Um andererseits den Einfluß des Spritzabstandes bzw. der Partikelverweildauer in der Plasmaflamme auszuschließen, wurde jeweils bei identischem Abstand von 90 mm gespritzt, so daß zwischen den Zyklen eine Wartezeit eingehalten werden mußte, bis die Temperatur wieder auf die Solltemperatur fiel. Auf diese Weise ergibt sich als Verlauf der Temperatur ein Sägezahnprofil mit einer Amplitude von ca. 50 K. Das Ergebnis der Stickstoffuntersuchung der Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Spritzvorganges ist in Bild 4-3 veranschaulicht.

Zwischen 600° und 1200°C zeigt sich nur ein leichter Anstieg des Stickstoffgehaltes, während abnehmende Wartezeiten von 37 s bis 2 s zwischen den Pulverspritzzyklen einzuhalten waren. Erst ab Temperaturen von ca. 1400°C, wobei ohne Wartezeit gespritzt wurde, ist ein signifikanter Anstieg des Stickstoffgehaltes zu verzeichnen.

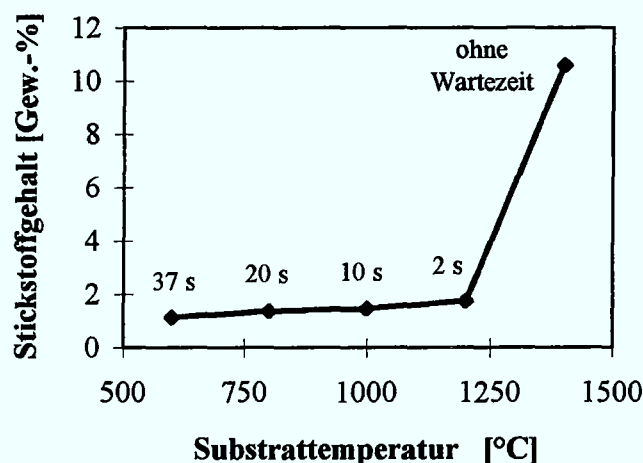


Bild 4-3: Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei 150 mbar N₂, markiert sind Wartezeiten zwischen den Spritzzyklen bei 90 mm Abstand

Daher ist festzuhalten, daß die Substrattemperatur oberhalb von 1250°C einen erheblichen Einfluß auf die Nitridierungsreaktion nimmt. Dieser Einfluß ist äußerst dominant, weil trotz zur Verfügung stehender Reaktionszeit bei niedrigen Temperaturen keine nennenswerte Umsetzung erfolgt. Die Reaktion ist kinetisch gehemmt, solange nicht die notwendige Aktivierungsenergie zur Verfügung steht. Die hier festgestellte Abhängigkeit der Siliciumnitridbildung von der Reaktionstemperatur deckt sich mit Beobachtungen bei der konventionellen Umsetzung pulverförmigen Siliciums und ist mit der Erreichung des Siliciumschmelzpunktes bei 1420°C verknüpft. In flüssigem Silicium ist die Diffusion von

Stickstoff gegenüber dem Transport in festen Phasen beschleunigt, so daß höhere Reaktionsraten auftreten.

4.2 Entwicklung eines in situ Tempervfahrens

Aufgrund der vorhergehenden Untersuchungen wird der starke Einfluß der Substrattemperatur deutlich, was eine Reaktion von Silicium und Stickstoff überwiegend nach der Abscheidung auf dem Substrat vermuten läßt. Da jede Reaktion auch an Transportprozesse geknüpft ist, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen können, wird auch die verfügbare Reaktionszeit entscheidend sein. Die mittlere Verweildauer der Partikel in der Plasmaflamme von ca. 1 ms /66, 75/ wird durch Erhöhung des Kammerdruckes oder Verlängerung des Spritzabstandes nicht wesentlich beeinflußt, während die Temperatur auf dem Substrat dadurch erniedrigt wird. Daher wurde in dieser Arbeit ein in situ Tempervfahren entwickelt, das zwischen den Pulverspritzzyklen dem System Silicium-Stickstoff eine längere Reaktionszeit zur Verfügung stellt. In einem kontinuierlichen Ablauf werden 2-3 meanderförmige Spritzzyklen mit Pulver auf das Substrat gespritzt, was unter diesen Bedingungen einer Lamellendicke von ca. 20-30 µm entspricht. Danach wird die Pulverzufuhr gestoppt und diese nun vorhandene Beschichtung mit Hilfe der ebenfalls meanderförmigen Bewegung der Plasmaflamme auf der konstanten Temperatur für variable Zeiten zwischen 20 s und 600 s gehalten. Nach dieser sogenannten Temperzeit werden erneut Pulverzyklen gespritzt, danach wieder über denselben Zeitraum getempert usw. Dabei befindet sich das System ständig unter dem Angebot von Stickstoff aus der Kammerbefüllung und des einströmenden Plasmagases. Die Plasmaflamme dient dabei der Wärmezufuhr und Konstanthaltung der Substrattemperatur sowie der Zufuhr von Stickstoff, der in Substratnähe noch dissoziiert und angeregt vorliegen kann.

In Tabelle 4-2 sind die optimierten Parameter bei Anwendung des in situ Tempervfahrens zusammengefaßt, wobei standardmäßig der Spritzabstand von 90 mm zur Anwendung kam, außer bei der Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur, die über den Abstand zwischen Plasmakanone und Substrat eingestellt wurde.

Tabelle 4-2: Plasmaspritzparameter bei Anwendung des in situ Tempervfahrens

Kammer- druck (N ₂) [mbar]	Spritzabstand [mm]	Substrat- temperatur [°C]	Plasma- leistung [kW]	Plasmagase, Gasflußrate [slpm]	Temper- zeiten [s]
150	200, 180, 150, 120, 100, 95, 90	800-1400	50	N ₂ :H ₂ 25:5	0, 20, 40, 60, 180, 600

4.2.1 Verändern der Substrattemperatur

Durch Verkürzung des Spritzabstandes rückt die Plasmakanone näher an das Substrat, so daß sich die Substrattemperatur erhöht, die sich nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Wärmezufuhr und -abfuhr einstellt. Diese Gleichgewichtstemperatur hängt von Kammerdruck und Gasart ab, die die Flammlänge bzw. Länge der heißen Zone bestimmen, sowie von der Wärmeabfuhr durch den Substrathalter, von der Geometrie der Probe und dem Substratmaterial. Durch die Erstarrung der schmelzflüssigen Tropfen, die dabei ihre Wärme an das Substrat abgeben, wird die Temperatur ebenfalls verändert. Die gemessenen Temperaturen, die in Bild 4-4 bei eingestellten Spritzabständen resultieren, gelten also nur für die ganz speziellen Bedingungen des hier verwendeten Versuchsaufbaus.

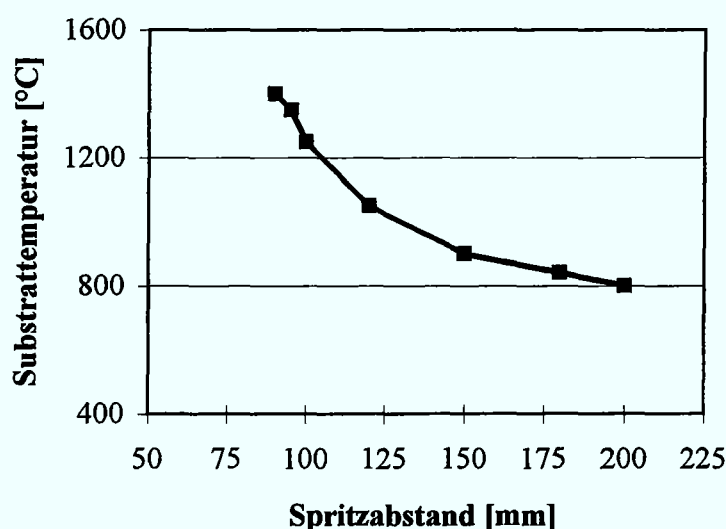


Bild 4-4: Substrattemperatur als Funktion des Abstandes nach Erreichen des Gleichgewichtes

Die Zuordnung von Spritzabstand und Substrattemperatur in Bild 4-4 liegt den Temperaturwerten in Bild 4-5 zugrunde. Nach der beschriebenen Methode des in situ Temperverfahrens wurde zwischen den Spritzzyklen jeweils für 1 min ohne Pulverzufuhr getempert. Dabei wurde die Roboterbewegung so programmiert, daß das Siliciumpulver immer mit einem Abstand von 90 mm gespritzt wurde, die Temperung jedoch mit dem jeweils angegebenen Abstand zwischen 90 und 200 mm erfolgte. Aufgrund der kurzen Pulverspritzphase, die keine wesentliche Temperaturänderung verursacht, sind Spritz- und Tempertemperatur identisch.

Der Kurvenlauf ähnelt dem in Bild 4-3, da oberhalb einer gemessenen Temperatur von 1250°C der Stickstoffgehalt der Schichten stark ansteigt, während darunter eine nur geringe Zunahme zu verzeichnen ist. Aufgrund der längeren Reaktionszeit in den Temperphasen wird bei 1400°C (bei 90 mm) ein nahezu verdoppelter Stickstoffgehalt in bezug auf die nicht getemperte Schicht von 19,2 Gew.-% analysiert, was einem Anteil von 48 Gew.-% Si_3N_4 entspricht.

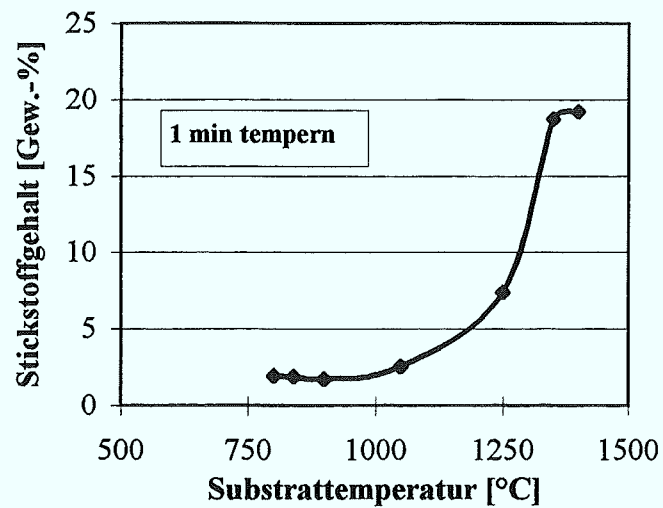


Bild 4-5: Stickstoffgehalt als Funktion der Substrattemperatur (über Temperaturabstand eingestellt) mit jeweils 1 min tempern, Parameter siehe Tabelle 4-2

Die Gefüge der Schichten, die bei 100 bzw. 95 mm Abstand getempert wurden, sind in Bild 4-6 gezeigt, wo sich deutliche Unterschiede zeigen. Danach weist das bei 100 mm getemperte Gefüge noch die typische Lamellenstruktur plasmagespritzter Schichten auf, wobei Silicium als helle Phase von einer dunklen Phase in den Korngrenzen begrenzt ist.

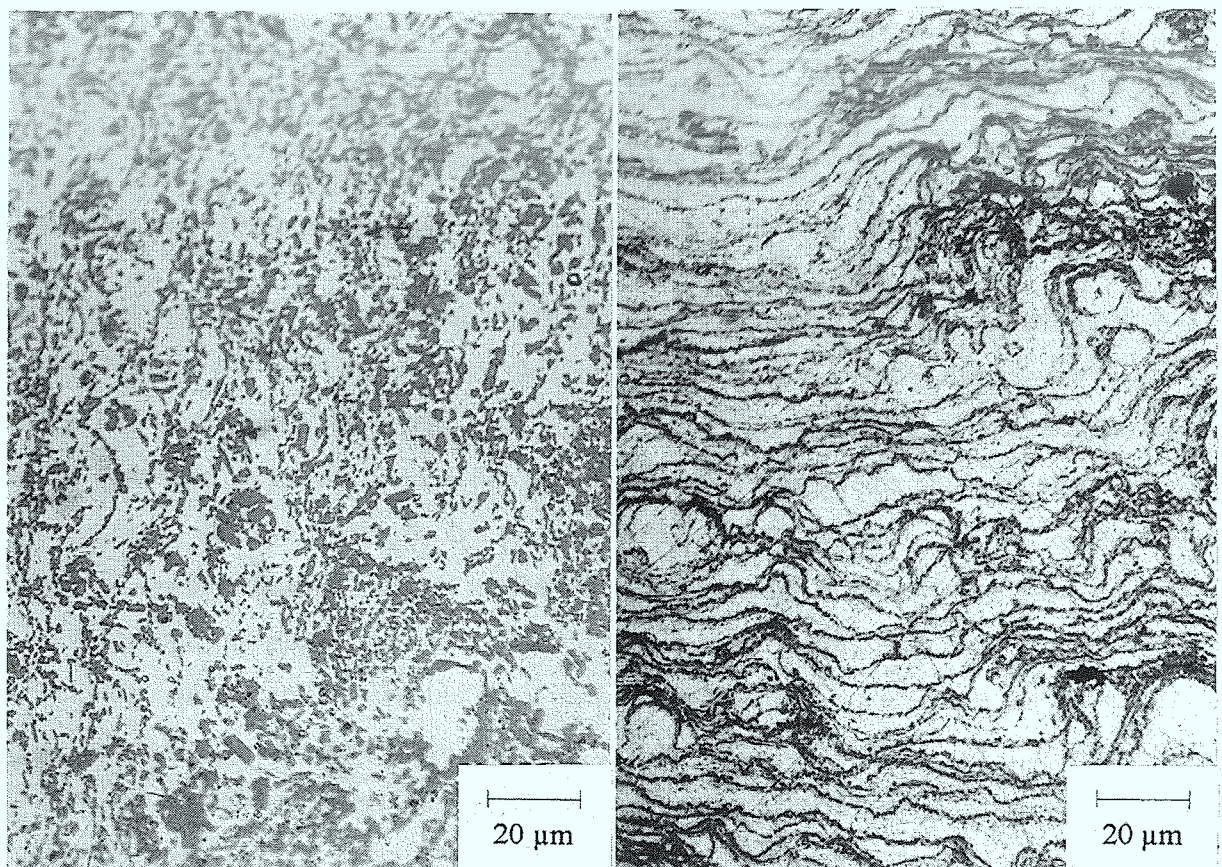


Bild 4-6: Gefüge der Schichten bei 95 mm (links) und 100 mm rechts) für je 1 min getempert

Die Elektronenstrahlmikroanalyse, in Bild 4-7 dokumentiert, identifiziert die dunkle Phase als sehr stickstoffreich, so daß sie Siliciumnitrid entspricht, wie ergänzend durch die Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen wurde. Außerdem wurde eine Anreicherung von Eisen in denselben Zonen festgestellt, wo auch Stickstoff vorhanden ist, so daß dort die Präsenz niedrigschmelzender FeSi_x -Verbindungen angenommen wird, die eine Nitridbildung fördern. Die Substrattemperatur ist mit 1250°C hinreichend hoch, daß Eisensiliciumverbindungen schmelzflüssig sind und für Stickstoff einen günstigen Transportweg darstellen, da das Eutektikum im binären Fe-Si-System bei 1207°C liegt (vgl. Kap. 2.1). Da diese nitridhaltigen Zonen lamellar im Gefüge verteilt sind, findet die Nitridbildung offenbar nach der Abscheidung auf dem Substrat statt. In geringem Mengen ist auch Sauerstoff in den Korngrenzen angereichert.

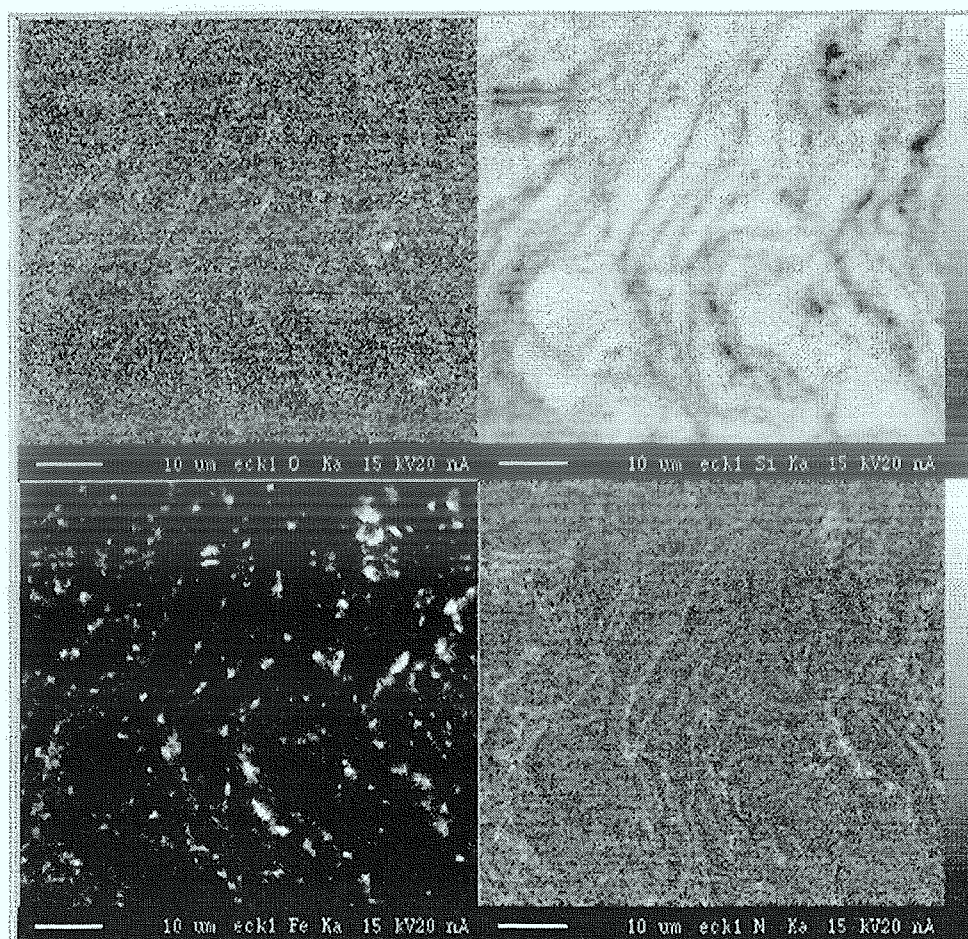


Bild 4-7: Elementverteilungsbild des Gefüges bei 1250°C (100 mm) getempert, Sauerstoff (oben links), Silicium (oben rechts), Eisen (unten links) und Stickstoff (unten rechts)

Bereits bei einem Abstand von 95 mm entwickelt sich ein völlig anderer Gefügebau, wo keine Lamellen erkennbar sind und eine sehr feinkörnige Phase in der dunklen Siliciummatrix verteilt ist. Anhand der Röntgenanalyse am Rasterelektronenmikroskop (EDX) konnte in dieser

feinkörnigen Phase ein hoher Anteil an Stickstoff festgestellt werden, wie in Bild 4-8 illustriert wird. Diese feinkörnige Phase wurde beim Schleifen und Polieren weniger stark abgetragen als das Silicium, so daß sie gegenüber der Matrix erhaben ist und durch einen Schatteneffekt in der REM-Aufnahme hell umrandet erscheint /106/.

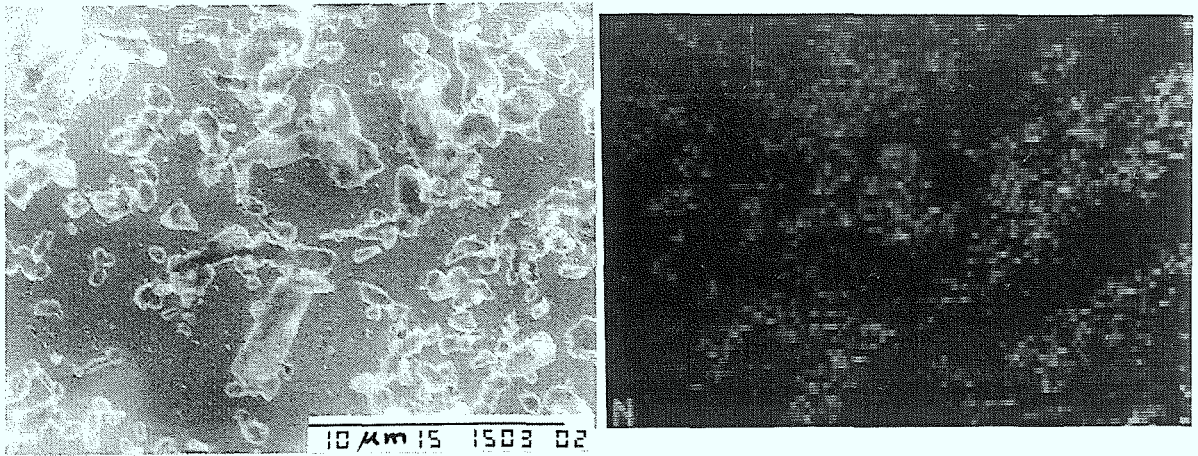


Bild 4-8: REM-Aufnahme und Stickstoffverteilung des Gefüges bei 95 mm getempert

Zusätzlich werden in Bild 4-9 die Röntgenbeugungsdiagramme beider Schichten verglichen: Die Probe, die bei ca. 1350°C (95 mm) getempert wurde, weist einen höheren Anteil an β - Si_3N_4 auf als diejenige, die bei ca. 1250°C (100 mm) entsprechend behandelt wurde. Der Anteil an Siliciumnitrid ist im unteren Spektrum insgesamt geringer und zeigt mehrheitlich α - Si_3N_4 .

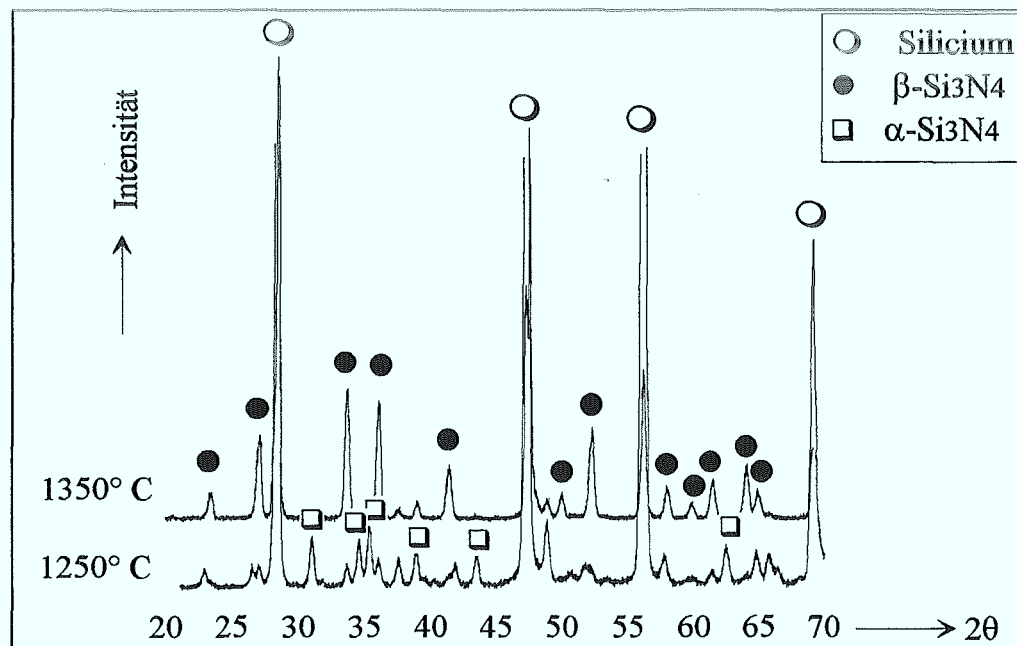


Bild 4-9: Röntgenbeugungsdiagramme von Schichten bei 1250° und 1350°C getempert
Zusammenfassend läßt sich bisher festhalten, daß bei Temperaturen > 1250°C ein deutlicher Anstieg der Nitridbildung auftritt. Außerdem resultiert eine längere Reaktionszeit in einem

starken Zuwachs des Stickstoffgehaltes. Aufgrund der Temperaturmessung ist bekannt, daß der Bereich des Siliciumschmelzpunktes erreicht wird, der durch die Bildung niedrigschmelzender Eisensilicide erniedrigt sein kann. Weitere Hinweise auf die Präsenz von flüssigem Silicium sind die Bildung der β -Modifikation des Siliciumnitrides, sowie die Neubildung des Gefüges. Zum Reaktionsverlauf wird vermutet, daß abhängig von Stickstoffdruck und Temperatur auf den Siliciumlamellen Keime aus Siliciumnitrid gebildet werden, die von den nachfolgend auftreffenden Siliciumtropfen bedeckt werden. Dabei wird ein gutes Benetzungsverhalten von Silicium auf Siliciumnitrid vorausgesetzt, das besonders stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, da mit fallender Sauerstoffkonzentration die oxidische Schicht auf Siliciumnitrid beseitigt wird /107, 108/.

Infolge der Oxidbeseitigung steigt die Oberflächenenergie, so daß nach der Young'schen Gleichung ($\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta$, mit σ als Grenzflächenenergie zwischen den Phasen solid, liquid und vapor) der Benetzungswinkel θ abnimmt /109/. Der Benetzungswinkel fällt auch mit zunehmender Zeit und steigender Temperatur, wenn die Oxidschicht in zunehmendem Maße entfernt ist. Vollständige Benetzung wird jedoch erst bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-24} atm /107, 108/ erreicht, der in dieser Anlage technisch nicht zu erzielen ist. Bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-9} bis 10^{-19} atm bleibt der Benetzungswinkel konstant bei 48° /108/.

4.2.2 Einfluß der Reaktionszeit

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigten, daß bei 90 mm Spritzabstand eine Temperatur im Bereich des Siliciumschmelzpunktes von 1420°C erreicht wird und die Nitridbildung deutlich gesteigert ist. Eine weitere Verkürzung des Abstandes ist aus mehreren Gründen nicht angebracht: Erstens zeigt die Tendenz in Bild 4-5, daß eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur keine wesentliche Steigerung des Stickstoffgehaltes erwarten läßt. Mit steigender Temperatur muß zweitens die beginnende Rückreaktion, d. h. die Zersetzung von Siliciumnitrid, berücksichtigt werden, so daß die Nitridbildungsrate wieder rückläufig sein muß. Drittens würde die Belastung für den Probenhalter deutlich zunehmen, da nach Extrapolation der Kurve in Bild 4-5 eine geringe Verkürzung schon eine relativ große Zunahme der Temperatur bewirken würde.

In einer weiteren Untersuchung wurde nun bei konstantem Abstand von 90 mm die Temperzeit, die zwischen den Spritzzyklen eingehalten wird, zwischen Null und 600 s variiert. Eine Temperzeit von Null bedeutet, daß die Spritzzyklen mit Pulver ohne Unterbrechung unmittelbar nacheinander durchgeführt werden. Das Siliciumpulver und die sich aufbauende Schicht

stehen demnach schon für eine endliche Zeit unter der Einwirkung von Stickstoffgas während des Pulverfluges und überwiegend auf dem Substrat. Für einen kompletten Spritzvorgang wurden 32 Zyklen mit Pulver aufgetragen, was einer Spritzzeit von ca. 65 s entspricht. Diese Zeitspanne war für alle Versuche gleich lang, die bei getemperten Proben zusätzlich für variierte Zeiten von einer Temperphase unter Stickstoff wiederholt unterbrochen wurde.

Die ermittelten Stickstoffgehalte sind in Bild 4-10 als Mittelwerte aus zwei Versuchen über der Temperzeit bzw. der Quadratwurzel der Temperzeit aufgetragen. Für diese Experimente wurde das in Kapitel 3.3 beschriebene Siliciumpulver 1 verwendet, das durch Verdüsung eine sphärische Morphologie erhalten hat. Als Plasmaspritzparameter wurden 150 mbar N_2 -Kammerdruck, die Plasmagaszusammensetzung $N_2:H_2$, 50 kW Plasmaleistung bei 90 mm Spritzabstand (s. Tabelle 4-2) beibehalten.

Zunächst fällt auf, daß die Kurve nicht durch den Ursprung verläuft und daher keine reine Wurzelfunktion darstellt, die für diffusionsgesteuerte Prozesse typisch ist. Wie jedoch erwähnt, entspricht eine Temperzeit von Null nicht einem tatsächlichen Nullpunkt, da zumindest für das Aufspritzen des Pulvers eine gewisse Zeit benötigt wird, die offenbar für eine Nitridbildung ausreicht. Unter Berücksichtigung der Meßwertschwankung zeigen die Werte in der Wurzelaufragung (rechts) einen annähernd linearen Zusammenhang.

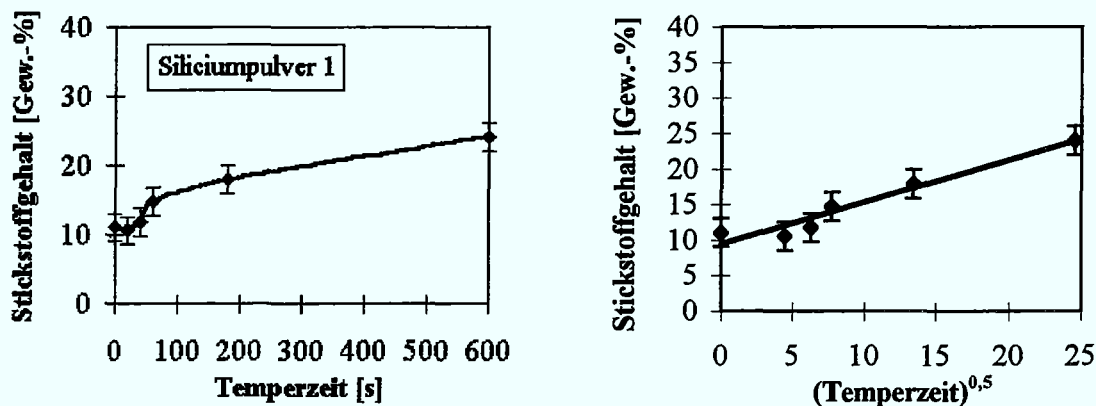


Bild 4-10: Stickstoffgehalt in Siliciumschichten in Abhängigkeit von der Temperzeit (links) und aufgetragen über der Quadratwurzel aus der Temperzeit (rechts), Spritzparameter Tabelle 4-2

In Bild 4-11 sind Ausschnitte der Röntgenbeugungsspektren zusammengestellt, die die Zunahme an Siliciumnitrid dokumentieren. Ausgewählt wurde eine Vierergruppe von jeweils zwei intensitätsstarken Peaks der α - und β -Modifikation zwischen den 2θ -Winkeln 33° und 36° . Die Peakhöhen des β - Si_3N_4 nehmen mit zunehmender Temperzeit zu und überwiegen im Verhältnis zur α -Phase. Zu erkennen ist außerdem die Verunreinigung an Eisen in diesem Pulver, die als

Eisensilicid FeSi_2 vorkommt. Die leichte Zunahme des Peaks bei $2\theta = 38,95^\circ$ ist auf die Vorzugsrichtung dieser Reflexlage des hexagonalen Gitters im Schichtaufbau zurückzuführen.

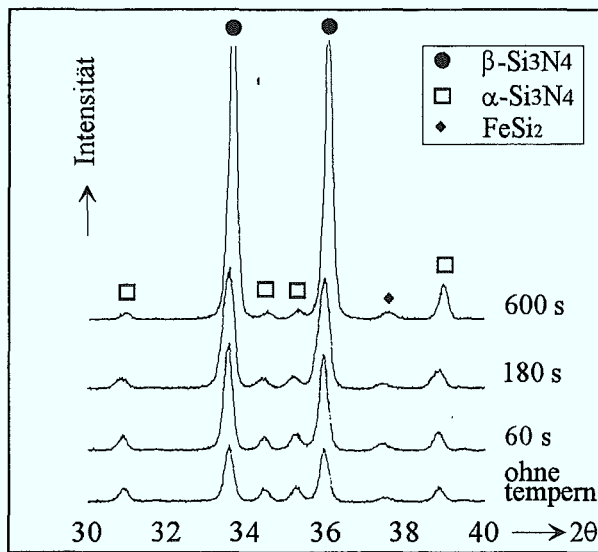


Bild 4-11: Ausschnitt aus den
Röntgenbeugungsspektren
der getemperten Proben

Schließlich zeigen Bild 4-12 und 4-13 typische Gefügeaufnahmen getempelter Schichten. Bei einem niedrigeren Stickstoffgehalt bzw. einer kurzen Temperzeit werden einzelne Siliciumnitridkörner beobachtet, die hell umrandet erscheinen und eine Größe $<10\ \mu\text{m}$ haben. Außerdem ist eine stäbchenförmige Morphologie zu finden, die für $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ typisch ist. Bei höherem Stickstoffgehalt bzw. langen Temperzeiten liegt ein zusammenhängendes Siliciumnitridgefüge mit Stäbchenstruktur vor, die sich hellgrau von dunklem Restsilicium abhebt. Die Beobachtungen zeigen, daß die zunächst vereinzelt entstandenen " Si_3N_4 -Inseln" durch Stickstoffdiffusion wachsen und mit zunehmendem Tempverlauf ein netzwerkartiges Gefüge bilden.

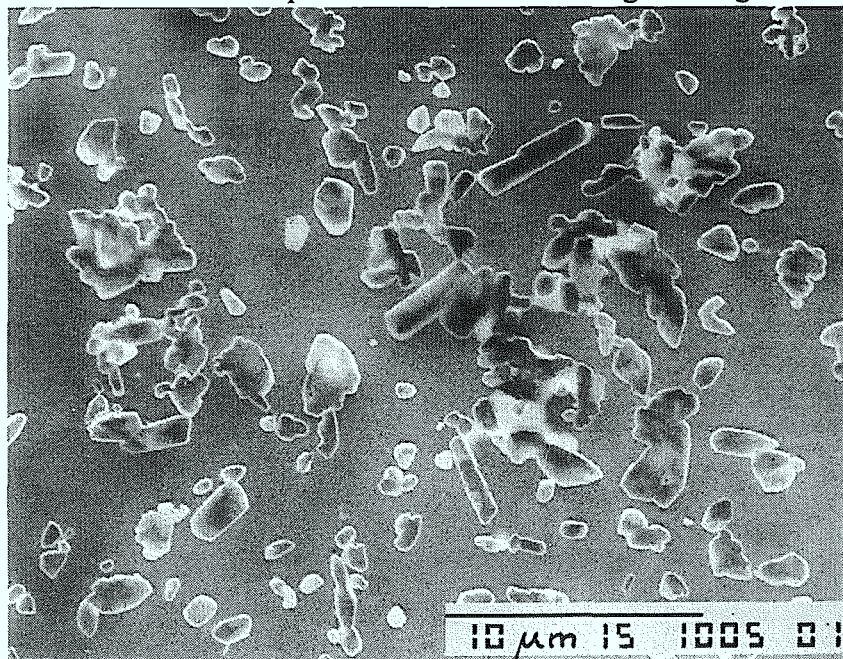


Bild 4-12: Si_3N_4 -Körner in Siliciummatrix, je 180 s Temperzeit, 15,24 Gew.-% Stickstoff

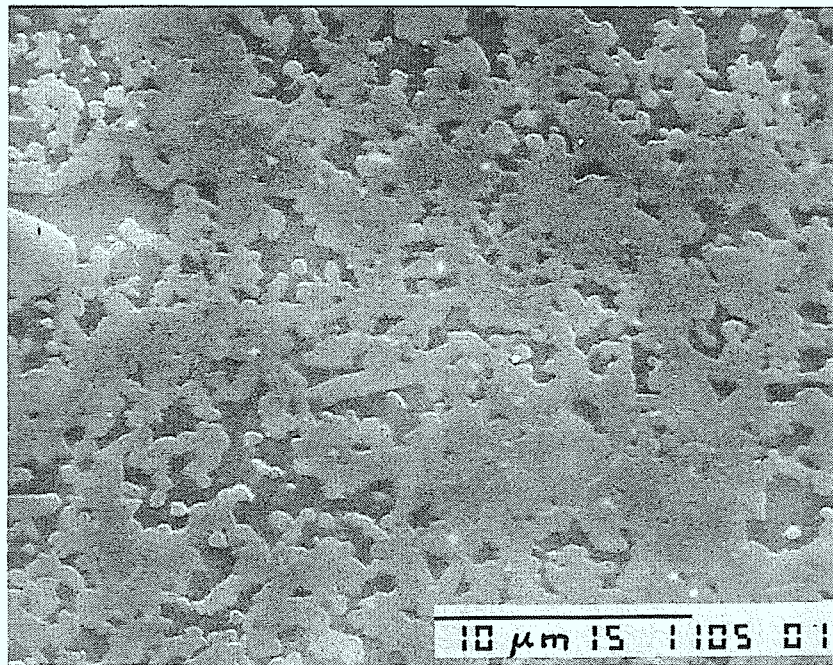


Bild 4-13: Si_3N_4 -Netzwerk mit Rest-Silicium, je 10 min Temperzeit, 23,2 Gew.-% Stickstoff

4.2.3 Spritzen von verschiedenen Siliciumqualitäten

Für die Untersuchungen standen zwei verschiedene Siliciumpulver zur Verfügung, die sich in bezug auf ihre Morphologie, Korngröße und -verteilung sowie den Verunreinigungsgehalt unterschieden, wie in Kapitel 3.3 erläutert wurde. Mit beiden Pulvern wurden identische in situ Temperversuche mit Temperzeiten zwischen 0 und 600 s durchgeführt, deren Ergebnisse in Bild 4-14 zusammengefaßt sind.

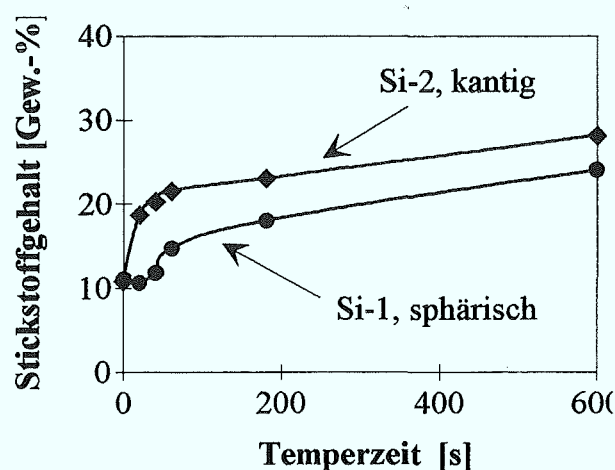


Bild 4-14: Vergleich der Stickstoffgehalte nach in situ Temperung bei Verwendung verschiedener Pulverqualitäten, Parameter Tabelle 4-2

Das mit Si-2 bezeichnete Siliciumpulver führt insgesamt zu einem höheren Gehalt an Stickstoff

11 Gew.-% liegt. Die Nitridbildungsrate zeigt bei den kurzen Temperzeiten von jeweils 20 und 40 s einen steileren Anstieg der Kurve, während die Steigungen beider Kurven zwischen 60 und 600 s parallel verlaufen. Der höhere Gesamtstickstoffgehalt beruht also nur auf dem stärkeren Anstieg zu Beginn der Temperzeit.

Das zweite Siliciumpulver weist durch das Herstellungsverfahren eine kantige Morphologie auf, die zu einer größeren Oberfläche führt als die Sphäroidisierung durch Verdüsen des Si-1 genannten Pulvers. Der vorhandene Feinanteil des sphärischen Pulvers führt zwar zu einer hohen Oberfläche, aber eine bevorzugte Verdampfung dieser feinen Pulverfraktion in der Plasmaflamme ist anzunehmen. Die bessere Nitridierung des zweiten Pulvers wird auf die reagierende Pulveroberfläche zurückgeführt, weil eine große Oberfläche eine hohe Reaktionsneigung verursacht. Dadurch wird bereits während der Flugphase eine größere Keimdichte auf den Siliciumpartikeln erzeugt, wobei die Si_3N_4 -Keime nach der Abscheidung auf dem Substrat als Zentren für das weitere Wachstum von Siliciumnitrid wirken. Nach dem fladenförmigen Ausbreiten auf dem Substrat spielen Pulveroberfläche und Pulvermorphologie zwar keine Rolle mehr, da die Lamellendicke vor allem vom Partikeldurchmesser vor dem Auftreffen abhängt /61/. Je mehr Keime jedoch durch die auftreffenden Partikel in die Schicht eingeführt werden, desto größer ist die resultierende Reaktionsrate, d. h. desto steiler ist der Anstieg in der zeitabhängigen Darstellung, wie in Bild 4-14 für die obere Kurve festzustellen ist. Weniger Keime infolge einer geringeren Pulveroberfläche verursachen demzufolge einen flacheren Anstieg der Reaktionsrate, der in Bild 4-14 die untere Kurve charakterisiert.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Nitridierungsverhalten kann auch im erhöhten Sauerstoffgehalt des verdüsten, sphärischen Siliciumpulvers (Si-1) mit 0,43 Gew.-% gegenüber 0,08 Gew.-% (Si-2) begründet sein. Nach Literaturangaben (s. Kapitel 2.1) behindert eine Oxidschicht die Nitridreaktion, so daß diese durch Wasserstoff reduziert werden muß oder bei hohen Temperaturen als SiO abdampfen kann. Der flache Verlauf der unteren Kurve in Bild 4-14 könnte demnach auch als eine Art Inkubationsphase interpretiert werden, in der die passivierende Oxidschicht entfernt wird. Die Sauerstoffhülle ist möglicherweise nicht vollständig oder reißt in der heißen Plasmaflamme auf, so daß ein Teil des Pulvers schon reagieren kann und zu einem Stickstoffgehalt von ca. 11 Gew.-% ohne zusätzliche Temperung führt. Die These, daß verdampfendes SiO mit Stickstoff unter Bildung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ reagiert, kann hier weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, da die Röntgenbeugungsanalyse unter diesen Meßbedingungen für eine quantitative Bestimmung sehr geringer Phasenanteile nicht hinreichend empfindlich ist. Die Röntgenbeugungsdiagramme aller bei 90 mm getemperten Schichten des zweiten Pulvers ebenso wie des ersten Pulvers (s. Bild 4-11) weisen zum über-

wiegenden Teil die Modifikation des β - Si_3N_4 auf. Der Anteil der α -Phase ist sehr gering und bleibt etwa konstant.

Den Eisenverunreinigungen, die im ersten Pulver (Si-1) nachgewiesen wurden, wird eine beschleunigende Wirkung in bezug auf die Nitridbildung zugeschrieben. Ein begünstigender Einfluß ist nach Bild 4-14 nicht nachzuweisen, da dann das eisenhaltige Pulver einen höheren Stickstoffgehalt erhalten sollte. Möglicherweise überlagert die reaktionshemmende Oxidschicht den Einfluß des Eisens. Vermutlich wird aber unter diesen Spritzbedingungen auch ohne niedrigschmelzende Eisenverbindungen eine Flüssigphase gebildet, weil die Temperatur hinreichend hoch ist.

Um den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Nitridierungskinetik eindeutig zu prüfen, wurde ein Teil des spratzigen Siliciumpulvers (Si-2) in einem SiO_2 -Tiegel für 6 h bei 900°C an Luft geglüht. Danach wurde ein Sauerstoffgehalt von 0,84 Gew.-% analysiert, was einer Erhöhung um den Faktor 10 entspricht. Auch gegenüber dem sphärischen Pulver ist der Sauerstoffgehalt verdoppelt worden. Dieses geglühte, oxidierte Pulver wurde in analoger Weise verspritzt und getempert. Die erhaltenen Stickstoffwerte sind gemeinsam mit denen der nicht voroxidierten Pulver in Bild 4-15 aufgetragen. Das Ergebnis bestätigt, daß mit erhöhtem Sauerstoffgehalt die Nitridierung zu Beginn reduziert ist, da ein Stickstoffgehalt von 5,9 Gew.-% gegenüber 10,8 Gew.-% erzielt wurde.

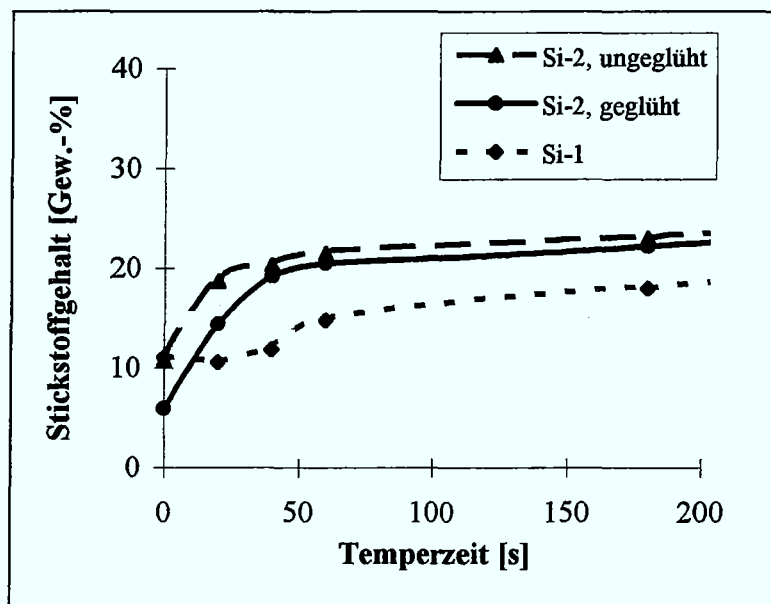


Bild 4-15: Stickstoffgehalt über Temperaturzeit bei Verwendung von ungeglühtem und geglühtem Siliciumpulver (Si-2), Parameter Tabelle 4-2

Die Steigungen der beiden Kurven des zweiten Siliciumpulvers verlaufen zunächst parallel, bis sie zwischen 20 und 40 s Temperaturzeit abflachen und in Ordinateenrichtung nur um den Betrag

von ca. 1 Gew.-% Stickstoff differieren. Auf der Zeitachse sind diese beiden Kurven um $\Delta t = 16$ s verschoben. Der Sauerstoffgehalt bedingt also nur einen geringeren Anfangsumsatz an Nitrid, danach verlaufen die Kurven parallel.

Das erste verwendete Siliciumpulver (Si-1) hat im Vergleich zum geglühten zweiten Pulver einen etwas niedrigeren Sauerstoffgehalt und erreichte ohne Temperung konsequent einen höheren Stickstoffgehalt von 11 Gew.-%. Danach verläuft die Kurve jedoch für kleine Temperzeiten flacher als die beiden anderen Kurven in Bild 4-15, so daß der Sauerstoffgehalt nur wenig reaktionsbestimmend ist. Der Unterschied kann nach den bisherigen Überlegungen nur mit den Partikelgrößen bzw. der Pulveroberfläche zusammenhängen. Weil das sphärische Pulver eine kleinere Oberfläche besitzt, ist eine langsamere Reaktionsrate die Konsequenz. Außerdem führt das kantige Pulver durch die größere Oberfläche mehr Keime in die abgeschiedenen Lamellen ein, die durch Stickstoffzufuhr weiter wachsen und einen hohen Siliciumnitridanteil nach relativ kurzen Reaktionszeiten bewirken. Mit zunehmender Temperdauer sind die ursprünglichen Pulvereigenschaften unbedeutend und die Kurven weisen gleiche Steigungen auf, da nun die Stickstoffzufuhr geschwindigkeitsbestimmend ist.

4.2.4 Verwendung von Mischpulvern aus Silicium und Siliciumnitrid

Eine Erhöhung des Siliciumnitridgehaltes wäre theoretisch durch eine weitere Verlängerung der Temperzeiten möglich, was für praktische Anwendungen jedoch extrem lange Prozeßzeiten bedeuten würde. Bei Verwendung von reinem Siliciumpulver steigen die Stickstoffgehalte nach Bild 4-14 nur langsam, so daß eine Steigerung bis zur 100 %igen Umsetzung des reinen Siliciumnitrids (= 40 Gew.-% N) nur schwer erreichbar erscheint.

Eine weiterer hier untersuchter Ansatz geht von anderen Ausgangspulvern aus, die auf einem höheren Niveau des Siliciumnitridgehaltes starten, indem Siliciumnitrid- und Siliciumpulver gemischt und gemeinsam verspritzt werden. Reines Siliciumnitridpulver zu verspritzen führt in Ermangelung eines stabilen Schmelzpunktes zu keiner haftenden Beschichtung, da sich entweder Si_3N_4 zersetzt oder die nicht geschmolzenen Partikel bilden keine Schicht. Durch Zumischen kann ein schmelzfähiges Material als Binder wirken, wie von Lugscheider et al. am Beispiel von Si_3N_4 und Nickel gezeigt wurde /110/.

In dieser Arbeit wurden mehrere Mischungen aus Silicium und Siliciumnitridpulver (Daten s. Kapitel 3.3) in verschiedenen Verhältnissen trocken gemischt und gemeinsam verspritzt. Das in situ Tempervverfahren wurde analog verwendet, deren Ergebnisse in Bild 4-16 dargestellt sind. Zum Vergleich wurde der Kurvenverlauf für das reine Siliciumpulver (Si-1), das in den Mischungen enthalten ist (vgl. Bild 4-10), hinzugefügt.

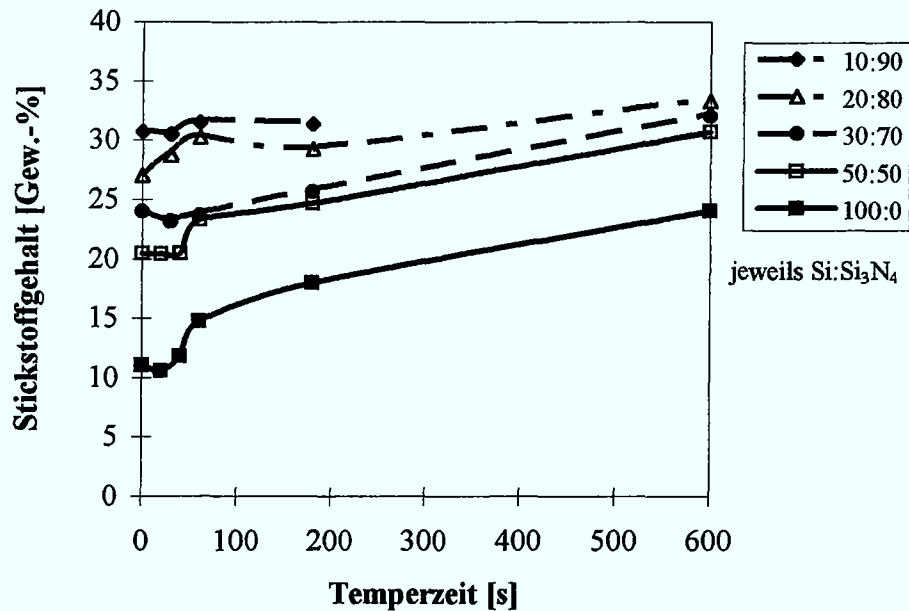


Bild 4-16: Stickstoffgehalt als Funktion der Temperaturzeit bei Verwendung von Si/Si₃N₄-Pulver

In Bild 4-17 sind die Stickstoffgehalte der Ausgangspulver und der erhaltenen Stickstoffwerte in den Schichten nach dem Spritzvorgang ohne Temperung in einem Säulendiagramm veranschaulicht. Nur bei reinem Siliciumpulver wird eine Zunahme des Stickstoffgehaltes beobachtet, bei der Mischung 50:50 Gew.-% ist der Gehalt noch gleichbleibend, aber bei den Mischungen mit überwiegender Siliciumnitridpulver ist sogar ein Verlust zu verzeichnen.

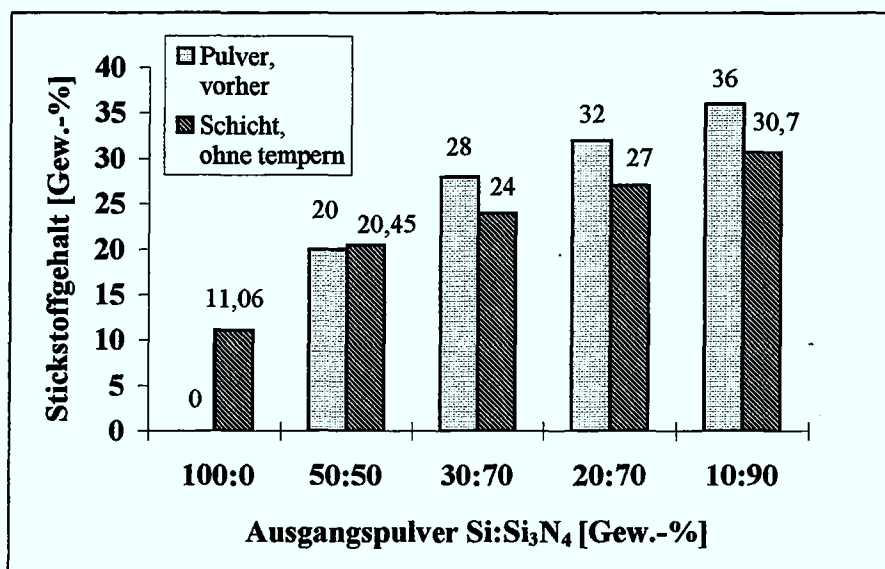


Bild 4-17: Stickstoffgehalte der Ausgangsmischungen und Schichten nach der Abscheidung ohne tempern

Da reines Siliciumpulver unter diesen Spritzbedingungen bereits reagiert, würde man auch bei den Mischungen jeweils einen gegenüber dem Ausgangsgehalt gesteigerten Wert erwarten. Im

Schichtgefüge ist nicht zu erkennen, ob ein Siliciumnitridkorn aus dem Ausgangspulver stammt oder durch Reaktion mit freiem Silicium entstanden ist. Es ist jedoch möglich, aus dem Röntgenbeugungsdiagramm auf Veränderungen während des Spritzens und Temperns zu schließen. Das eingesetzte Siliciumnitridpulver wies mehrheitlich die α -Modifikation auf (Bild 3-15), während die Reaktion von reinem Silicium während der Temperung überwiegend β - Si_3N_4 erzeugt (Bild 4-11). Betrachtet man die Veränderung des α : β -Verhältnisses, das aus den Peakintensitäten bestimmt werden kann, so ist mit zunehmender Temperzeit eine allmähliche Verschiebung der anfänglichen Mehrheit von α - Si_3N_4 zu einem Überwiegen des β - Si_3N_4 zu erkennen. Die Ausschnitte der Röntgenbeugungsspektren sind in Bild 4-18 zusammengefaßt. Auch ohne zusätzliche Temperung verschiebt sich das α : β -Verhältnis zugunsten der β -Phase, was auf eine Reaktion des freien Siliciums unter Bildung von β - Si_3N_4 oder auf eine α - β -Umwandlung des verspritzten Pulvers zurückzuführen sein kann. Da die α -Phase metastabil ist, wird bei höheren Temperaturen eine Umwandlung in die β -Modifikation angestrebt. Die irreversible Transformation ist an die Anwesenheit einer Flüssigphase geknüpft, wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde. Daher ist anzunehmen, daß α - Si_3N_4 in flüssigem Silicium gelöst und als stabiles β - Si_3N_4 wiederausgeschieden wird.

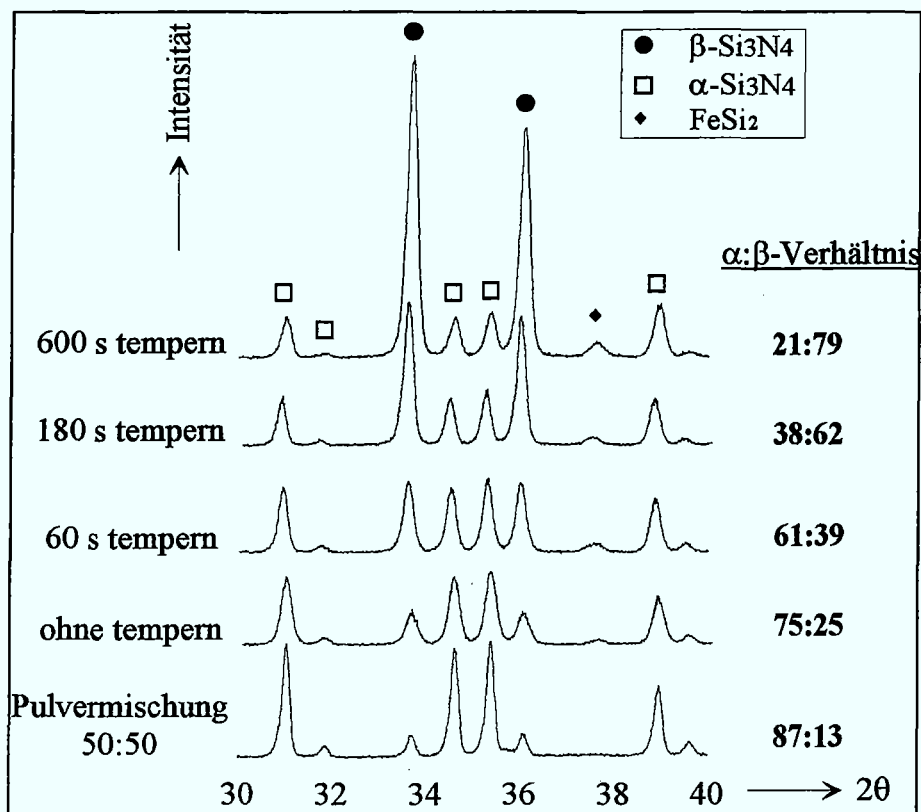


Bild 4-18: Ausschnitte der Röntgenbeugungsspektren der getemperten Schichten unter Verwendung der Pulvermischung 50:50 Gew.-% Si: Si_3N_4

Das Auftreten der β -Phase ist aber nicht eindeutig auf Reaktion oder Umwandlung zurückzuführen, so daß auch der unerwartet verringerte Stickstoffgehalt in den Schichten nicht eindeutig zu klären ist. Entweder wird das freie Silicium durch das umgebende Siliciumnitrid an der Reaktion gehindert oder ein Teil des Si_3N_4 geht während des Spritzens verloren, was sich im Fall der 50:50-Mischung gerade kompensieren würde.

Der Materialverlust an Siliciumnitrid kann zum einen durch die Zersetzung in die Elemente begründet sein, die bei einem Stickstoffdruck unterhalb von 1 bar zu Temperaturen $< 1900^\circ\text{C}$ erniedrigt ist [7, 8]. Die Partikeltemperatur, die in der Plasmaflamme erreicht wird, kann diese Zersetzungstemperatur überschreiten.

Als weitere Erklärung für den Verlust des Siliciumnitrids wird dessen Pulveraufbau herangezogen, der aus sehr feinen Primärpartikeln besteht, die zu Kugeln agglomeriert sind, wie Bild 3-12 (Kapitel 3.3) verdeutlicht. Die lose zusammenhängenden Agglomerate werden unter der hohen Ausströmungsgeschwindigkeit der Plasmagase in diese feinen Partikel zerstäubt, so daß ein Teil des Pulvers in der Kammer verteilt wird und nicht auf das Substrat gelangt. Die Partikel können nur in den Schichtverbund eingebaut werden, wenn sie durch flüssiges Silicium eingebunden werden. Voraussetzung dafür sind eine gute Benetzung durch flüssiges Silicium sowie das Auftreten von ausreichenden Adhäsionskräften, die die Partikel festhalten. Eine Adhäsionswirkung wird vermutlich durch den hohen Impuls beim Aufprall auf das Substrat unterstützt.

Obwohl der Kurvenverlauf der Stickstoffgehalte bei Verwendung der 50:50-Mischung in Bild 4-16 parallelverschoben zur Kurve des reinen Siliciums verläuft, so ist diese Parallelverschiebung mit ca. 10 Gew.-% nur halb so groß wie erwartet. Nach jeweils 600 s Temperzeit ist z. B. der Gesamtgehalt mit 30,7 Gew.-%, was einem Si_3N_4 -Anteil von 76,75 Gew.-% entspricht, noch um etwa 10 Gew.-% von der phasenreinen Schicht entfernt. Die Verwendung von Mischpulvern mit Siliciumnitridanteilen führt zwar zu höheren Nitridanteilen in der Schicht, aber in vertretbaren Temperzeiten kann keine phasenreine Siliciumnitridschicht hergestellt werden.

In Bild 4-19 sind Gefügaufnahmen den getemperten Schichten gezeigt, die aus der 50:50-Mischung hergestellt wurden. In beiden Schichten fällt der homogene Gefügaufbau auf, der im rechten Bild von einer lamellaren Struktur geprägt ist, der von dem lagenweisen Auftrag herrührt. Das Gefüge verdichtet sich mit zunehmender Temperdauer gleichmäßig zu einem Siliciumnitridnetzwerk. Die linke Aufnahme in Bild 4-20 zeigt das in dieselbe Versuchsreihe gehörende Gefüge einer Schicht mit der Mischung 50:50 gespritzt ohne Temperung. Zu sehen ist eine sehr homogene feinkörnige Verteilung der grauen Siliciumnitridphase in der restlichen Siliciummatrix. Bei Verlängerung der Temperzeit wachsen die Si_3N_4 -Körner mit einer Ausrichtung in Richtung Substrat.

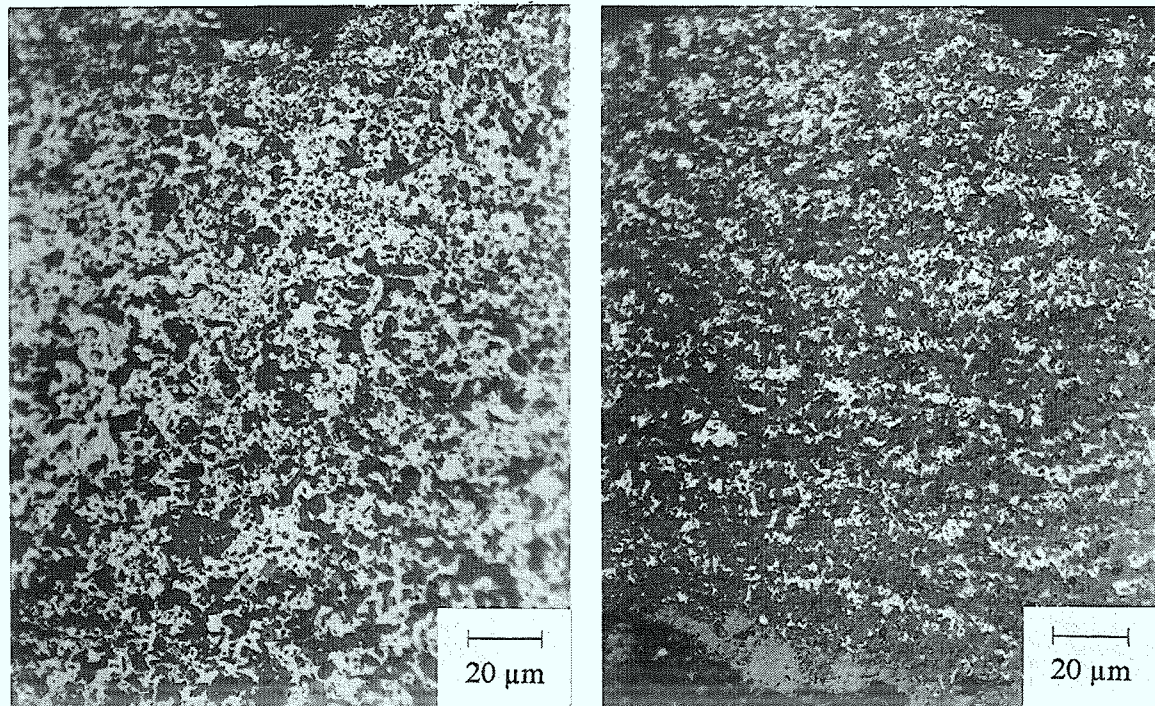


Bild 4-19: Gefügeaufnahmen getemperter Schichten mit der Mischung 50:50 hergestellt, 60 s tempern (links, 22,7 Gew.-% N), 600 s tempern (rechts, 28,75 Gew.-%N), hell = Silicium, dunkel = Siliciumnitrid

In Bild 4-20 werden anhand der Gefügeaufnahmen Proben mit ähnlichem mittleren Stickstoffgehalt von ca. 20 Gew.-% verglichen, die aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. Auf der linken Seite ist die Schicht abgebildet, die mit der Pulvermischung 50:50 Si:Si₃N₄ gespritzt wurde; rechts ist eine Schicht zu sehen, die mit reinem Silicium gespritzt und zwischen den Zyklen jeweils 180 s getempert wurde. Der Vergleich ergibt folgende Aussagen:

- Durch Spritzen der Pulvermischung ist das Gefüge deutlich homogener und die Phasen sind statistisch verteilt.
- Durch Spritzen von reinem Siliciumpulver entwickelt sich eine große Oberflächenrauigkeit und geringe mittlere Schichtdicke.
- Beim Nitridieren von Silicium entstehen aufgewölbte lamellare Strukturen, die siliciumreiche Phasen in die Senken zu verdrängen scheinen.

Diese Art von Verdrängung scheint dafür zu sorgen, daß getemperte Proben regelmäßig Siliciumtropfen der Größe zwischen 100 bis 500 μm auf der Schichtoberfläche zeigen. Diese Tropfen sind sehr gut mit der Oberfläche verbunden und durch die Oberflächenspannung kugelartig erstarrt.

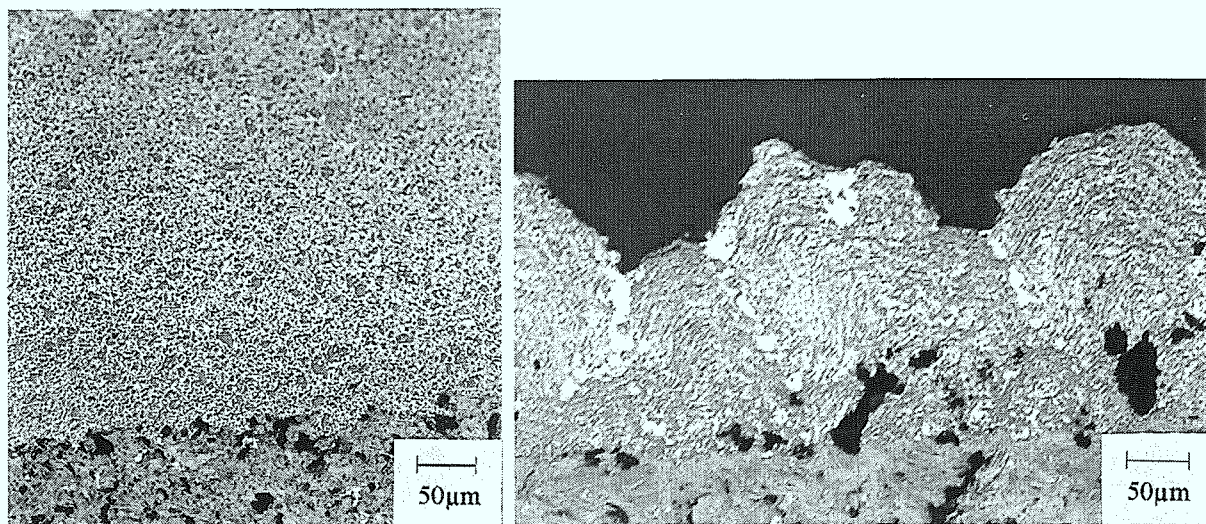


Bild 4-20: Vergleich von Schichtgefügen: a) 50:50-Mischung, ohne tempern, 20,5 Gew.-% N (links) und b) reines Si, 180 s tempern, 20,7 Gew.-% N (rechts)

Bild 4-21 zeigt die typische Oberfläche einer getemperten Schicht mit glatten, metallisch-glänzenden Siliciumtropfen, die aus dem übrigen Gefüge herausragen. Da die Silicium-Stickstoff-Reaktion mit einer Volumenexpansion von 22 % verbunden ist, wird flüssiges Silicium verdrängt, da es als einzige Phase eine Fließfähigkeit besitzt. Die Siliciumtropfen können sich bei ihrer Schmelztemperatur gut auf dem Substrat ausbreiten und lassen so keine Porosität entstehen, in die das Reaktionsprodukt hineinwachsen könnte.

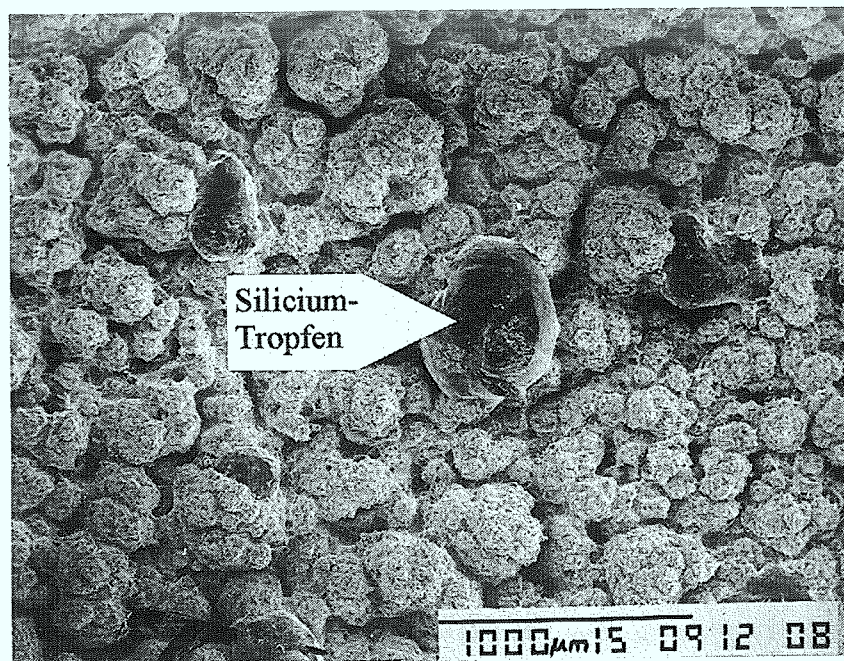


Bild 4-21: Oberfläche mit Siliciumtropfen einer getemperten Schicht

Zurückkommend auf Bild 4-16 konnte auch durch weiteres Zumischen von Siliciumnitrid zum Spritzpulver der resultierende Stickstoffgehalt der Schichten nicht über 33 Gew.-% Stickstoff hinaus gesteigert werden. Auch für diese Mischungen zeigte sich anhand der Röntgenbeugungsdiagramme eine Abnahme des Verhältnisses α/β - Si_3N_4 zugunsten eines gestiegenen β -Anteils, allerdings war die Abnahme nicht so deutlich wie bei der 50:50-Mischung. Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Anteil Flüssigphase in Form von Silicium weiter reduziert ist und nicht mehr ausreicht, um den erforderlichen Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß der α - β -Transformation ablaufen zu lassen /111/.

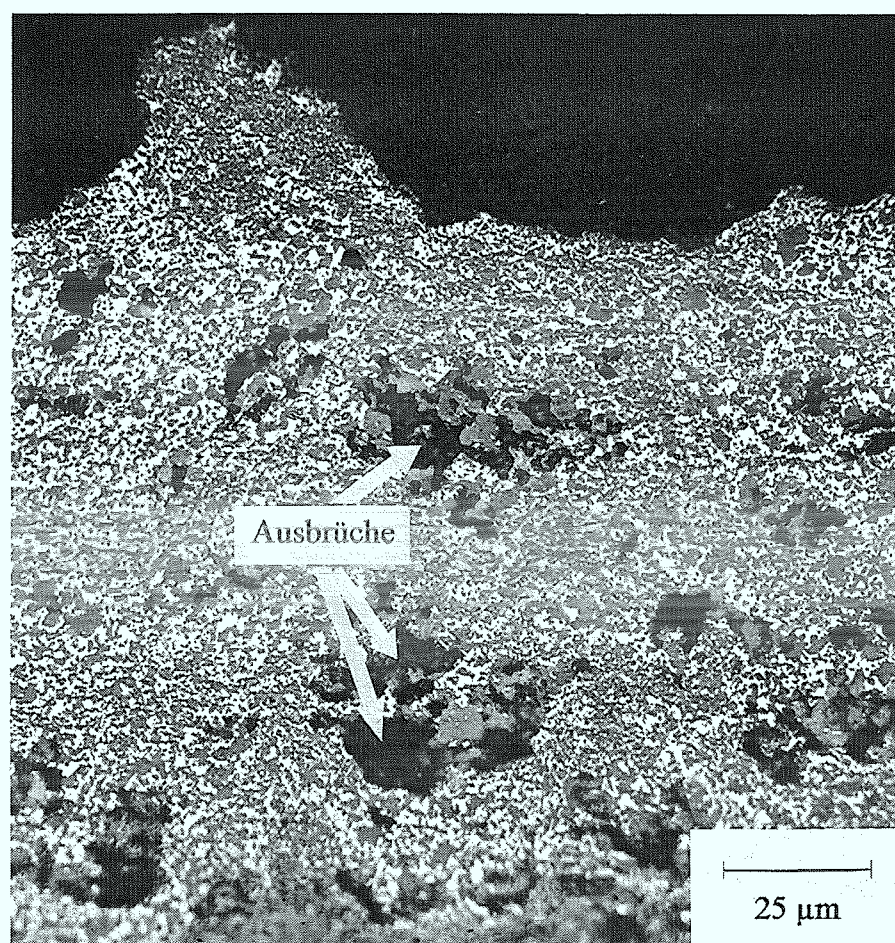


Bild 4-22: Gefügeaufnahme einer Silicium-/Siliciumnitridschicht, 10:90 Si:Si₃N₄, ohne tempern

Die Temperung mit Mischung 10:90 Gew.-% Si:Si₃N₄ bringt ausgehend von dem Stickstoffgehalt ohne Temperung keine Steigerung hervor. Mit zunehmendem Siliciumnitridanteil im Pulver zeigt sich außerdem eine Verschlechterung des Schichtgefüges, wie Bild 4-22 illustriert. Bei der Schliffpräparation wurden fortgesetzt Ausbrüche in der Schicht hervorgerufen, die eine schlechte Kohäsion in der Schicht andeuten. Die Bindephase Silicium hat einen zu geringen Anteil, um den hohen, zudem feinkörnigen Siliciumnitridanteil vollständig zu umhüllen und zu

binden. Die Substrattemperatur von etwa 1400°C ist auch nicht hoch genug, um Sintervorgänge des Siliciumnitrides zu fördern und eine Festigkeit des Gefüges zu entwickeln.

4.3 Betrachtung der Grenzfläche Schicht-Substrat

Bei Schichten, die nach dem in situ Tempverfahren hergestellt wurden und geringe Schichtdicken erreichten, fiel im Röntgenbeugungsdiagramm die Anwesenheit von Siliciumcarbid auf. Dies ist an einem Beispiel in Bild 4-23 gezeigt.

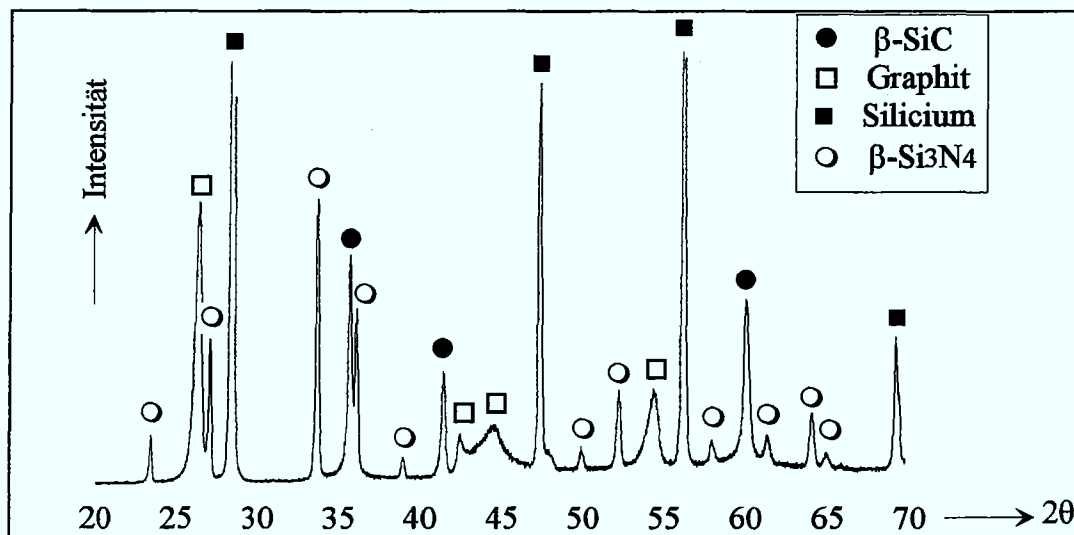


Bild 4-23: Röntgenbeugungsdiagramm eines Schicht-Substrat-Verbundes, mit Siliciumpulver (Si-2) gespritzt, ohne tempern

Das Spektrum ist expandiert dargestellt, um die Phasen mit geringem Anteil hervorzuheben. Neben Silicium, β -Siliciumnitrid und kubischem β -Siliciumcarbid wird auch Graphit identifiziert, der nur vom Substrat stammen kann. Bei Schichtdicken von ca. 10-20 μm können die Röntgenstrahlen bis auf das Substrat eindringen, so daß diese Dicke als Eindringtiefe für dieses Systems abgeleitet werden kann.

Bei Betrachtung von Querschliffen der Schicht-Substrat-Verbunde ist im Mikroskop eine bräunliche Phase am Interface Schicht-Graphitsubstrat zu erkennen, die in der Schwarzweißaufnahme in Bild 4-24 als hellgraue Phase ausgewiesen ist. Die dunkelgraue z. T. stäbchenförmig ausgebildete Phase entspricht Siliciumnitrid, während die hellen Bereiche Silicium zuzuordnen sind.

Durch zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse konnte Siliciumcarbid am Interface nachgewiesen werden, wie den Element-Linienprofilen in Bild 4-25

zu entnehmen ist. Die Linienprofile wurden von der Schicht auf der rechten Seite über das Interface hinweg nach links in das Substrat abgefahren. In der Schicht sind Silicium und Stickstoff vorhanden, während im Interface ein Plateau an Kohlenstoff vorliegt. Gleichzeitig wird dort noch Silicium gefunden, während der Stickstoff abgesunken ist.

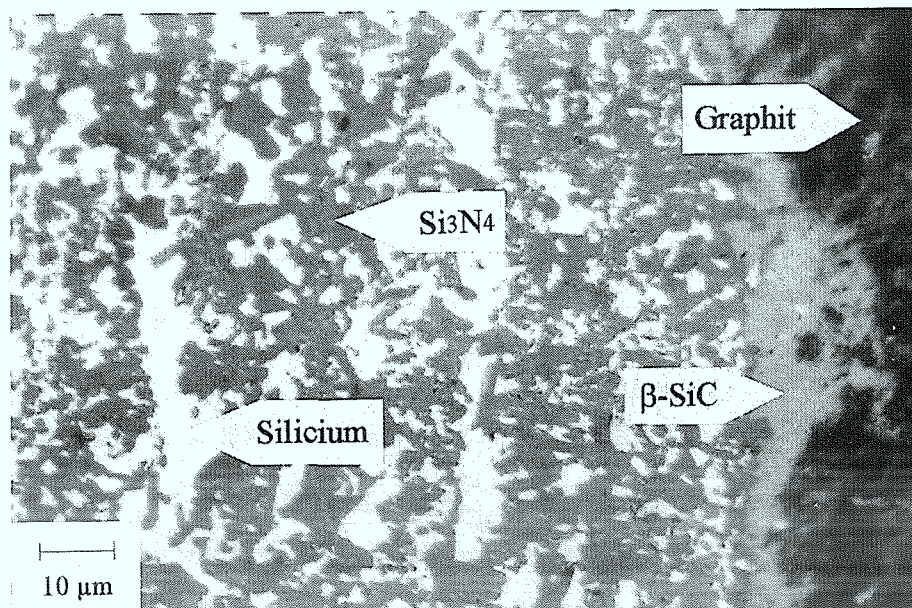


Bild 4-24: Gefügeaufnahmen einer Silicium/Siliciumnitridschicht, mit Silicium (Si-2) gespritzt, 600 s tempern

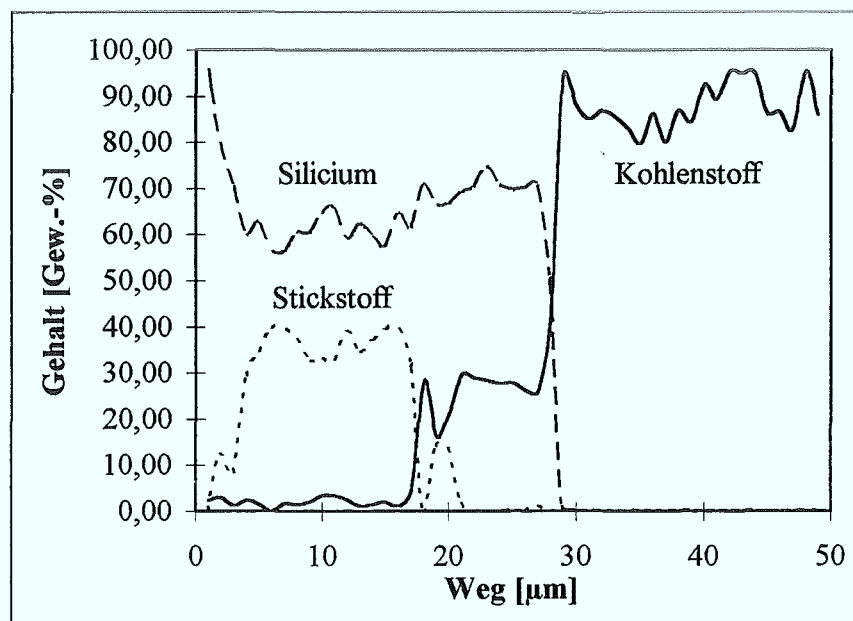


Bild 4-25: Linienprofile der Elemente Silicium, Stickstoff und Kohlenstoff am Interface Schicht-Substrat durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Diese Siliciumcarbidbildung wird bei allen Proben gefunden, die eine Temperatur im Bereich des Siliciumschmelzpunktes erreicht haben unabhängig vom eingesetzten Pulver oder den Temperzeiten. Beide verwendeten Siliciummorphologien und durch Glühen oxidiertes Pulver sowie alle Pulvermischungen aus Silicium und Siliciumnitrid weisen nach Spritzen und Tempern für 0 bis 600 s eine ähnliche Siliciumcarbidschicht auf.

Die Dicke der Siliciumcarbidschichten beträgt bei allen Proben etwa 5 bis 10 μm . Die Reaktion von Silicium und Graphit ist länger bekannt, da sie z. B. zur Herstellung von reaktionsgebundenem Siliciumcarbid (RBSiC) oder bei infiltriertem Siliciumcarbid (SiSiC) genutzt wird /29/. Bei der exothermen Reaktion von flüssigem Silicium mit Graphit entsteht kubisches Siliciumcarbid:

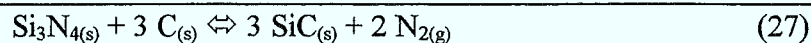


In Untersuchungen von Chiang et al. /112/ ist für die Reaktionskinetik eine anfängliche Inkubationsphase mit parabolischem Zeitgesetz zu beobachten, in der eine dünne polykristalline Lage von $\beta\text{-SiC}$ gebildet wird. Diese Schicht dient im zweiten Stadium mit linearer Reaktionskinetik als Grundlage, auf der sich $\beta\text{-SiC}$ -Kristalle bilden. Für die Entstehung dieser Phase wird ein Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß angenommen, da die Reaktionsrate in Abhängigkeit von der Temperatur proportional zur Kohlenstofflöslichkeit in Silicium verläuft. Schließlich kommt es zur räumlichen Trennung der Reaktionspartner durch das Reaktionsprodukt und die Reaktionsrate verlangsamt sich wieder. Aufgrund der schnellen Diffusion von Kohlenstoff in flüssigem Silicium kann die Reaktion nach Gleichung (26) sehr schnell ablaufen und wird durch ansteigende Temperatur weiter beschleunigt /112, 113/. Im vorliegenden Fall kann zunächst der Umkehrschluß gezogen werden, daß bei Bildung des kubischen Siliciumcarbides flüssiges Silicium auf dem Substrat vorhanden gewesen sein muß.

Die Benetzung von flüssigem Silicium auf Graphit kann als sehr gut bezeichnet werden und wird durch die Bildung von Bindungen über die fest/flüssig-Grenzfläche begünstigt /114/. Die SiC-Bildung am Interface muß eine positive Wirkung auf die Schichthaftung haben, da chemische Wechselwirkungen zur Bindung zwischen zwei Phasen beitragen. Im allgemeinen gilt, daß chemische Bindungskräfte die physikalischen Kräfte übertreffen /114/, die sonst bei plasmagespritzten Schichten vorherrschen.

In einer anderen Untersuchung von Wang und Fischman /115/ wird berichtet, daß auch durch Wechselwirkung von Siliciumnitrid mit Graphit durch eine endotherme carbothermische Reduktion Siliciumcarbid gebildet wird. Nach dieser These tritt oberhalb des Siliciumschmelzpunktes zunächst die Zersetzung von Si_3N_4 in flüssiges Silicium und gasförmigen

Stickstoff ein. Flüssiges Silicium reagiert dann mit festem Graphit zu Siliciumcarbid. Die Gesamtreaktion wird geschrieben als /116/:



Für die hier vorliegenden Verhältnisse wird diese Reaktion für unwahrscheinlich gehalten, da sie nach Angaben von Wang und Fischman /116/ unter Stickstoffatmosphäre im Vergleich zu einer Heliumatmosphäre erst oberhalb von 1510°C auftritt. Mit höherem N₂-Druck steigt die Temperatur an, bei der Zersetzung einsetzt, die für Gleichung (27) vorausgesetzt wird. Der Zersetzungsdruck von Siliciumnitrid beträgt bei 1400°C ca. 1 mbar und bei 1500°C ca. 10 mbar /9/, so daß unter dem gewählten Kammerdruck von 150 mbar N₂ keine Zersetzung eintritt. Außerdem wird eine hinreichende Menge freien Siliciums angeboten, das direkt nach Gleichung (26) unter SiC-Bildung reagieren kann. Dadurch werden, wie in Gefügeaufnahmen zu sehen, die Graphitoberfläche bedeckt und die Reaktionspartner getrennt. Schließlich wurde bei keiner Probe eine Porosität beobachtet, die auf Einschlüsse freigesetzten Stickstoffes nach Gleichung (27) schließen ließe. Eine Umkehrung der Reaktion wäre dann sogar denkbar, zumal sie den guten Kontakt von SiC und Si₃N₄ erklären würde, der in Bild 4-26 anhand eines weiteren Schliffbildes verdeutlicht wird. Für diese Probe wurde reines Siliciumpulver (Si-2) verspritzt und die aufgetragenen Lamellen für jeweils 1 min getempert. Deutlich zu erkennen ist die Belegung der Grenzfläche mit einer Siliciumcarbidschicht, auf die eine komplette Lage größtenteils stäbchenförmig orientierter Siliciumnitridkörner folgt.

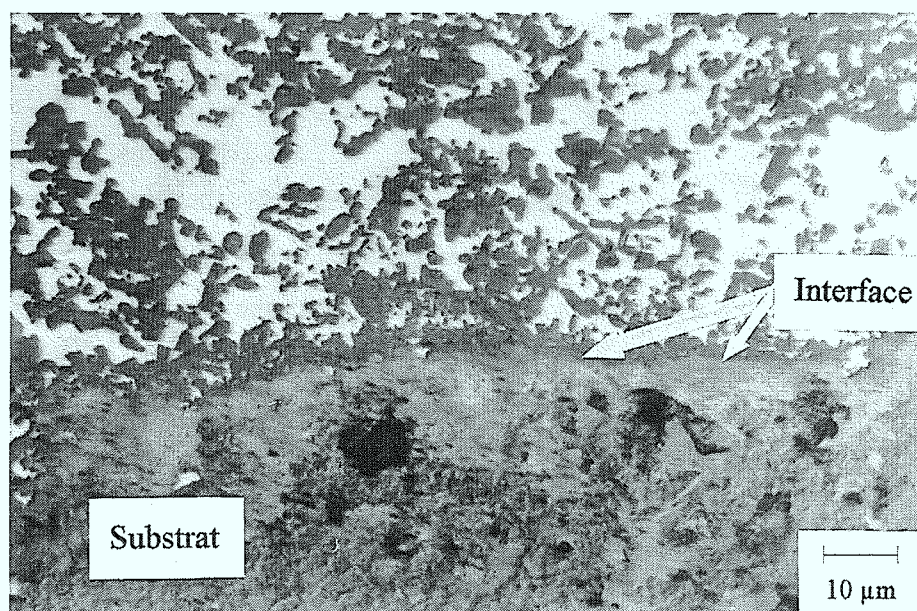


Bild 4-26: Grenzfläche zwischen Silicium/Siliciumnitridschicht und Graphitsubstrat

Die Stäbchen sind senkrecht zur Grenzfläche orientiert, was auf die bevorzugte Wachstumsrichtung schließen läßt. In Bild 4-27 ist schematisch skizziert, wie die Situation an der Grenzfläche aussehen könnte. Nachdem eine Lage Siliciumpulver auf das Graphitsubstrat gespritzt wurde, wird an der Fläche zum Substrat aus festem Kohlenstoff und flüssigem Silicium nach Gleichung (27) Siliciumcarbid gebildet. Auf der anderen Seite reagiert gasförmiger Stickstoff mit Silicium unter Siliciumnitridbildung. Beide Reaktionsprodukte wachsen durch Diffusion von Kohlenstoff bzw. Stickstoff in Richtung abnehmender Konzentration, bis sie aufeinandertreffen.

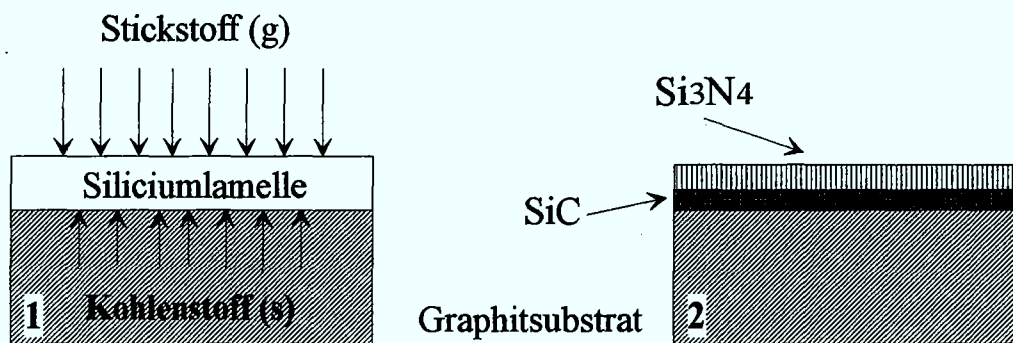


Bild 4-27: Schematische Skizze zum Reaktionsablauf an der Grenzfläche zum Substrat

4.4 Untersuchung und Bewertung von Schichteigenschaften

4.4.1 Mikrohärte und Dichte als Funktion des Stickstoffgehaltes

Durch die Verwendung unterschiedlicher Pulver bzw. Pulvermischungen und die Anwendung verschiedener Spritzparameter sowie Temperbedingungen des in situ Tempervorgangs wurde eine Reihe von Proben mit variablen Stickstoffgehalten von nahe Null bis zu 36 Gew.-% Stickstoff hergestellt. An abgelösten Schichten wurde die Dichte und an Querschliffen die Mikrohärte bestimmt und die Werte als Funktion des Stickstoffgehaltes aufgetragen, um die Anwendbarkeit von Mischungsregeln zu überprüfen.

In Bild 4-28 ist zunächst die Dichte der hergestellten Schichten dargestellt. Die Grenzwerte für reines Silicium (Gew.-% N = 0) und Siliciumnitrid (Gew.-% N = 40) sind der Literatur [7, 26] entnommen und dem Diagramm hinzugefügt worden. Bei plasmagespritzten Proben bildet sich Porosität zwischen den Lamellen, so daß die Poren keine Verbindung nach außen haben und das Medium Wasser bei der Dichtebestimmung nur minimal in die Schicht eindringt. Dies gilt

auch nur für die Proben mit geringem Stickstoffgehalt, da die getemperten Proben mit hohem Siliciumnitridanteil ohnehin keine echte Porosität in Gefügaufnahmen erkennen ließen.

Eindeutig ist der lineare Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung zwischen den Grenzwerten der reinen Phasen festzustellen. Diese additive Korrelation ist nach Ondracek /95/ zu erwarten, wenn eine Phase höherer Dichte zu einer anderen hinzugefügt wird, ohne daß chemische und/oder physikalische Veränderungen der Phasen und des Gefüges stattfinden.

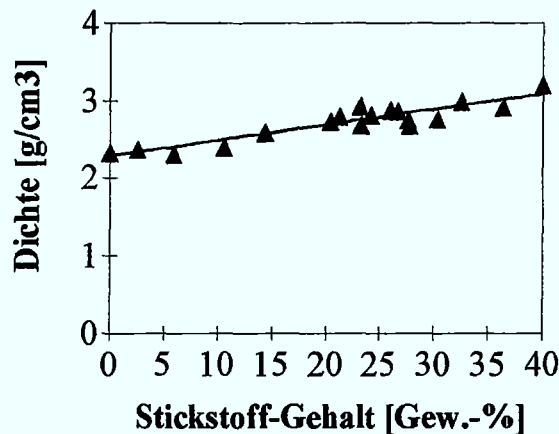


Bild 4-28: Dichte der Silicium-/Siliciumnitridschichten als Funktion des Stickstoffgehaltes
Dichte von Silicium = $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ und Dichte von $\text{Si}_3\text{N}_4 = 3,19 \text{ gcm}^{-3}$

Eine lineare Regressionsanalyse liefert für die empirische Ausgleichsgerade folgende Funktion für die Dichte ρ in gcm^{-3} ($r=0,92$):

$$\rho = 2,28 + 0,02 [\% \text{ N}] \quad (28)$$

Die lineare Mischungsregel nach Gleichung (22) kann also rechnerisch für die Dichte der Silicium-/Siliciumnitridschichten angewandt werden:

$$\rho_{\text{ges}} = [\text{Gew.}\% \text{ Si}] \times 2,33 \text{ gcm}^{-3} + [\text{Gew.}\% \text{ Si}_3\text{N}_4] \times 3,19 \text{ gcm}^{-3} \quad (29)$$

In Bild 4-29 sind die gemessenen Mikrohärtewerte über dem Stickstoffgehalt der Schichten zusammengestellt. Der Wert für reines Siliciumnitrid von 1700 HV wurde der Literatur /32/ entnommen und zur Kurve ergänzt. Ein Härtewert nach Vickers für reines Silicium ist in der Literatur nicht vorhanden. Ebenso wie für die Dichte wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Gefügeeigenschaft Mikrohärtigkeit und der chemischen Zusammensetzung ermittelt.

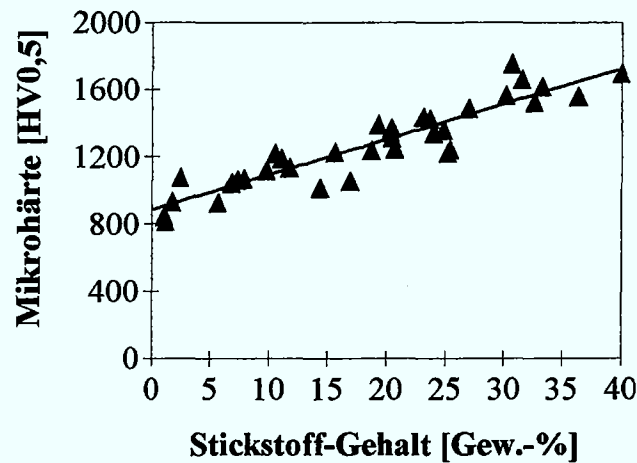


Bild 4-29: Mikrohärte nach Vickers ($HV_{0,5}$) als Funktion des Stickstoffgehaltes der Schichten

Durch lineare Regressionsanalyse wird folgende empirische Funktion für die Vickershärte in HV ermittelt ($r = 0,92$):

$$HV_{ges} = 880 + 21,1 [\% N] \quad (30)$$

Ein linearer Verlauf der Kurve zwischen den Grenzwerten war nicht unbedingt zu erwarten, da die Härte von Werkstoffen von ihrem elastisch-plastischen Verformungsverhalten abhängig ist /97/. Der Variationsbereich zwischen den Eigenschafts-Grenzkurven (s. Bild 3-16) ist besonders groß, wenn die Einzelphasen verschiedenen Werkstoffgruppen angehören und unterschiedliches Verformungsverhalten zeigen, das im Fall der Härte relevant ist /95/. Da jedoch Silicium und Siliciumnitrid Werkstoffe mit hohem kovalentem Bindungsanteil sind, verhalten sie sich ausgesprochen spröde und zeigen kaum plastische Verformung. Der Widerstand gegen das Eindringen des Härteprüfkörpers dieser Werkstoffe wird dann auch von ihrem Spröbruchverhalten beeinflusst /117/.

Bild 4-30 dokumentiert den Härteeindruck der Vickerspyramide, der mit einer Diagonallänge von 30 μm deutlich größer ist als die Größe der grauen Siliciumnitridpartikel. An einer Pyramidenkante wird ein Riß im Werkstoff ausgelöst, der gerade und intragranular durch das Gefüge verläuft. Damit wird die hohe Sprödigkeit des Verbundwerkstoffes gekennzeichnet und außerdem die gute Verbindung zwischen den Silicium- und Siliciumnitridkörnern bewiesen. Das Bild unterstützt die Vermutung, daß beide Phasen ein ähnliches Spröbruchverhalten zeigen, so daß der lineare Zusammenhang zwischen der Mikrohärte und dem Stickstoffgehalt verständlich wird.

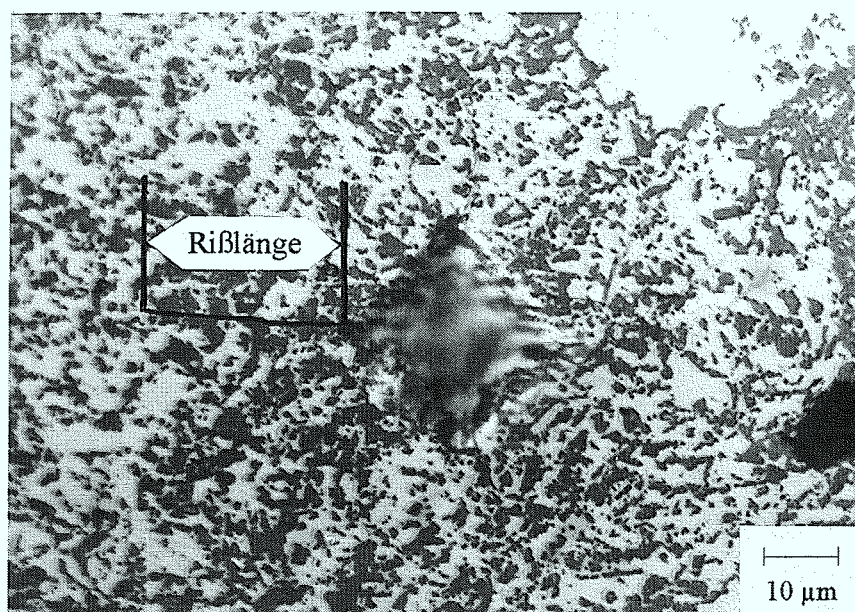


Bild 4-30: Mikrohärteeindruck und ausgelöster Riß im Silicium-/Siliciumnitridgefüge

Sowohl der Verlauf der Dichte als auch der Mikrohärte in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Silicium-/Siliciumnitrid-Schichten folgen der linearen Mischungsregel im Rahmen einer Schwankungsbreite von $\pm 10\%$. Obwohl die Schichten unter unterschiedlichen Spritzbedingungen hergestellt wurden, fügen sie sich gut in die linearen Zusammenhänge zwischen Gefügeeigenschaft und chemischer Zusammensetzung.

4.4.2 Gasdichtigkeit

Die Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen wird durch Porosität und Leckagen, in die ein korrodierendes Medium eindringen kann, stark herabgesetzt. Die Gasdichtigkeitsprüfung durch Bestimmung einer Heliumgasleckrate ist eine einfache Methode, Proben auf mögliche Lecks und Schwachstellen zu prüfen. Nach dem in Kapitel 3.5.3 beschriebenen Verfahren wurden Heliumlecktests nach der Druckanstiegsmethode an verschiedenen Proben durchgeführt, die nach dem in situ Tempervverfahren hergestellt wurden. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 4-3 zusammengefaßt. Die überwiegende Mehrzahl der Proben zeigte eine äußerst geringe Leckrate, die lediglich als Grenzwert der Meßempfindlichkeit des Meßgerätes angegeben werden kann, die bei 10^{-9} mbar l s⁻¹ liegt.

Tabelle 4-3: Temperbedingungen, Schichtdicken und gemessene Heliumleckraten der Silicium/Siliciumnitridschichten

Nr.	Pulver bzw. Mischung	Temperzeit, Spritzabstand	Schichtdicke [μm]	Heliumleckrate [mbar l s ⁻¹]
1	Silicium 1	je 20 s, 90 mm	200	$< 10^{-9}$
2	Silicium 2, gegläht	je 20 s, 90 mm	60	$< 10^{-9}$
3	Silicium 2	ohne tempern, 90 mm	250	$< 10^{-9}$
4	Silicium 2	je 60 s, 90 mm	250	$< 7,2 \cdot 10^{-8}$
5	Silicium 2	je 60 s, 120 mm	400	$> 10^{-5}$
6	Silicium 2	je 180 s, 90 mm	200	$< 10^{-9}$
7	Si/Si ₃ N ₄ 50:50	ohne tempern, 90 mm	175	$< 10^{-9}$
8	Si/Si ₃ N ₄ 50:50	je 60 s, 90 mm	250	$< 10^{-9}$
9	Si/Si ₃ N ₄ 50:50	je 180 s, 90 mm	200	$< 2 \times 10^{-8}$
10	Si/Si ₃ N ₄ 20:80	ohne tempern, 90 mm	220	$< 10^{-5}$
11	Si/Si ₃ N ₄ 20:80	ohne tempern, 90 mm	190	$< 10^{-9}$
12	Si/Si ₃ N ₄ 20:80	je 60 s, 90 mm	220	$> 10^{-5}$

Auch bei einer geringen Schichtdicke von 60 μm ist die Schicht Nr. 2 als gasdicht zu bezeichnen. Eine höhere Leckrate fällt bei Probe Nr. 5 auf, die bei einem größeren Abstand (120 mm) bzw. einer geringeren Substrattemperatur (1050° C) getempert wurde, und daher einen geringen Si₃N₄-Anteil (2,5 Gew.-% N) und eine Porosität besitzt, die eine Gasströmung ermöglicht. Bei einer hohen Substrattemperatur von ca. 1400° C, die sich bei 90 mm Spritzabstand einstellt, können dagegen die auftreffenden Siliciumtropfen optimal ausfließen und eine Aufbauporosität verhindern. Zusätzlich kann gebildetes Siliciumnitrid mögliche Hohlräume ausfüllen, da die Reaktion mit einer Volumenexpansion von 21,7 % verbunden ist.

Ebenfalls höhere Leckraten wurden bei Proben ermittelt, die mit der 20:80 Si:Si₃N₄-Mischung gespritzt und getempert wurden (Nr. 10 und 12). In Bild 4-22 wurde das Gefüge einer Schicht gezeigt, das mit der 10:90-Mischung gespritzt wurde, und mit der hier betrachteten Probe vergleichbar ist. Aufgrund des hohen Siliciumnitridanteils kann Silicium als Bindephase nicht alle Körner umhüllen und Sintervorgänge finden bei dieser Temperatur nicht statt. Die Folge sind eine zu geringe Kohäsion in der Schicht und vereinzelte Agglomerationen von losen Siliciumnitridpartikeln, die eine Gasdurchströmung zulassen und die erhöhte Heliumleckrate erklären. Da das durchströmte Volumen des Probekörpers relativ klein ist, unterliegt das Auffinden eines Lecks auch einem statistischen Zufall, ob Proben mit hoher oder niedriger Leckrate gefunden werden, die unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt wurden (vgl. Nr. 10 und 11).

Die Veränderung der Leckrate mit steigendem Angebotsdruck macht Aussagen über die Art des Lecks bzw. die Strömung. Deshalb wird die Leckrate in einem doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragen, falls eine Druckänderung meßbar ist. Für zwei Fälle aus Tabelle 4-3 ist diese Auftragung in Bild 4-31 und 4-32 erfolgt.

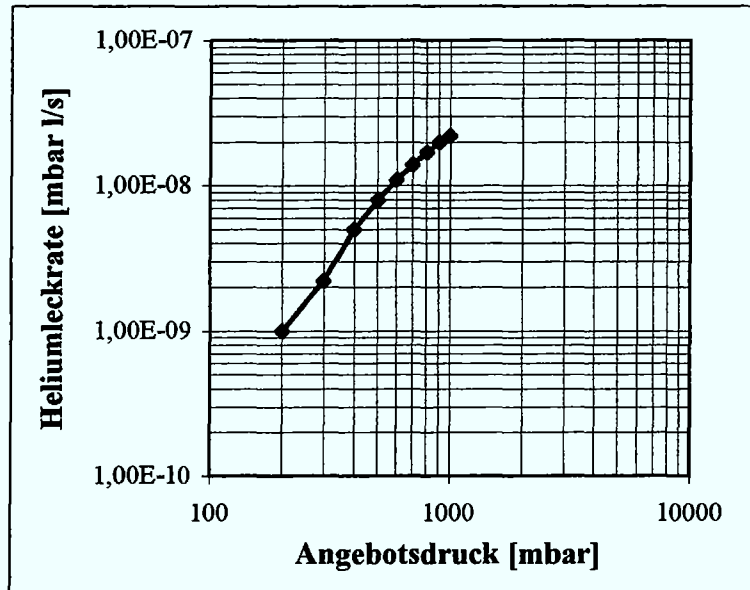


Bild 4-31: Heliumleckrate über Angebotsdruck, Probe Nr. 9 aus Tabelle 4-3:
50:50-Mischung, je 180 s tempern, Schichtdicke 200 µm,

In der Strömungslehre werden verschiedene Strömungsarten unterschieden, die sich nach dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge des Gases zum durchströmten Durchmesser einteilen. Die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ ist die Strecke, die ein Gasteilchen zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, und nach Gleichung (31) definiert ist /118/:

$$\bar{l} = \frac{k_B T}{4\pi\sqrt{2}pr^2} \quad (31)$$

Hierbei bedeuten k_B die Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T die Temperatur (hier 293 K), p der Gasdruck und r der Stoßradius des Gasteilchens (hier $1,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Viskose Strömung liegt vor, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner ist als der Durchmesser der durchströmten Kapillare. Charakteristisch für diese Strömungsart sind die Wechselwirkungen der Gasteilchen untereinander, die eine innere Reibung hervorrufen /118/. Die viskose Strömung tritt daher bei höheren Drücken und großen Lecks auf /119/. Die Leckrate bei viskoser Strömung ist proportional zur Differenz der Druckquadrate $p_1^2 - p_2^2$ /100/. Im doppelt-logarithmischen Maßstab entspricht dies einer Steigung von 2, die für die Kurve in Bild 4-31 bestimmt wurde. Hier liegt also eine durchströmbare Pore bzw. eine Leckage vor,

deren Durchmesser größer ist als die mittlere freie Weglänge von Helium, die nach Gleichung (31) einen Wert von $0,9 \mu\text{m}$ bei 293 K und 200 mbar erreicht. Insgesamt ist die Leckrate jedoch sehr klein, so daß es sich vermutlich nur um eine einzelne bzw. wenige Undichtigkeiten in Form von Poren oder Rissen handelt.

Bei kleinen Lecks und niedrigen Drücken herrscht dagegen molekulare Strömung vor. Wenn die mittlere freie Weglänge größer ist als der Kapillardurchmesser, sind die Stöße der Gasteilchen mit den Wänden bestimmend für die Strömung [119]. In diesem Fall verhält sich die Leckrate proportional zu Druckdifferenz $p_1 - p_2$, was in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine Steigung von 1 bedeutet, die in Bild 4-32 vorliegt. Bei einer vergleichsweise hohen Leckrate wird daraus geschlossen, daß viele Lecks mit jeweils kleinem Strömungsdurchmesser vorhanden sind und die Gasdurchlässigkeit ermöglichen. In diesem Fall müßte der Strömungsdurchmesser kleiner als $0,9 \mu\text{m}$ bei 293 K und 200 mbar Heliumdruck sein.

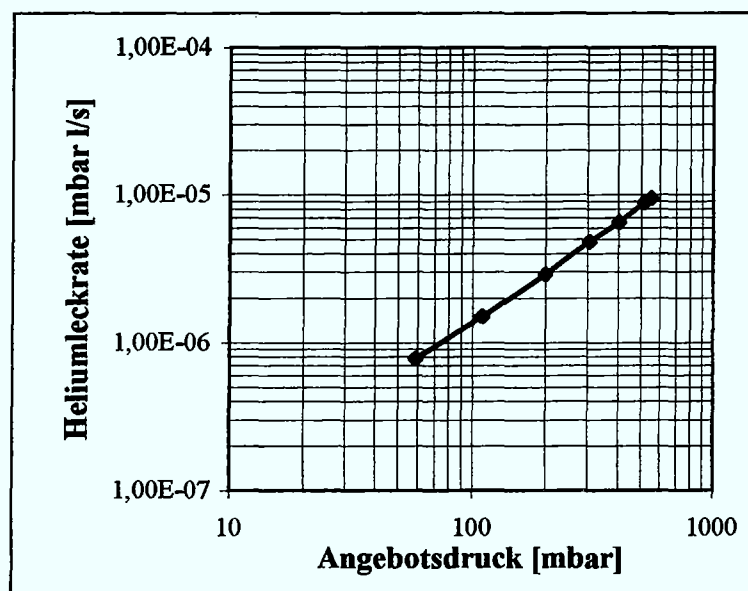


Bild 4-32: Heliumleckrate über Angebotsdruck, Probe Nr. 10 aus Tabelle 4-3:
20:80-Mischung, ohne tempern, Schichtdicke $220 \mu\text{m}$

Generell können die in situ getemperten Silicium-/Siliciumnitridschichten als gasdicht bezeichnet werden, da ihre Leckrate $< 10^{-9} \text{ mbar l s}^{-1}$ beträgt. Lediglich die Schichten mit höherem Siliciumnitridanteil im Ausgangspulver zeigen eine höhere Leckrate, da der Zusammenhalt im Gefüge verschlechtert ist. Mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit treten bei einzelnen Proben auch größere Lecks auf. Aus der Auftragung im doppelt-logarithmischen Maßstab kann die vorliegende Strömungsart und die relative Größe von Lecks bestimmt werden.

4.4.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Im Hinblick auf die Anwendung von Silicium-/Siliciumnitridschichten als Elektrodenbeschichtung oder andere Bauteile der Elektrotechnik wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Schichten untersucht. Ausgewählt wurden Schichten mit hohem Stickstoffgehalt zwischen 20 und 30 Gew.-%, die nach dem in situ Temperverfahren hergestellt wurden. Die nach dem Vier-Sonden-Gleichstrom-Verfahren nach DIN 50 431 gemessenen Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Bild 4-33 dargestellt. Tabelle 4-4 ergänzt die zugehörigen Stickstoffgehalte der Proben A bis H, die durch chemische Analyse ermittelt wurden.

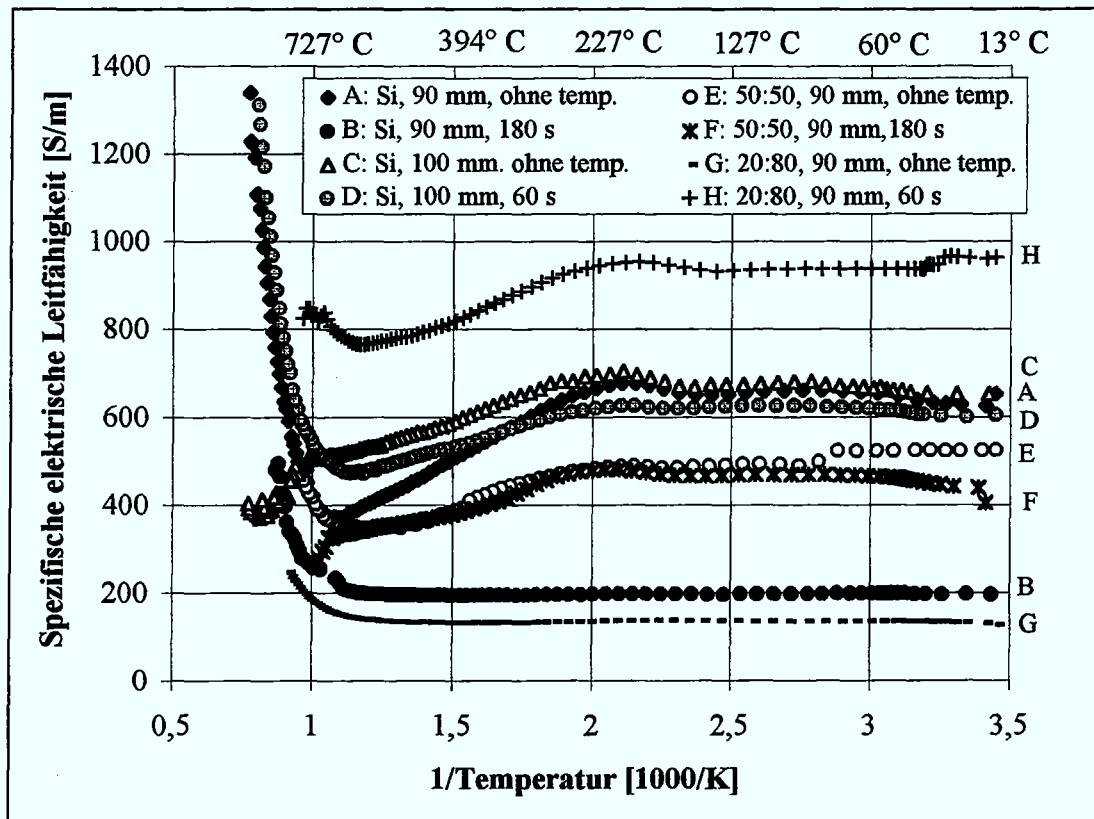


Bild 4-33: Spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der reziproken Temperatur für verschiedene Silicium/Siliciumnitridschichten

Tabelle 4-4: Stickstoffgehalte in der Schichten A-G in Bild 4-33

Probe	A	B	C	D	E	F	G	H
Gew.-% N	23,3	24,2	20,4	21,2	26,75	27,9	32,8	30,4

Auffallend ist zunächst der nicht-lineare Verlauf der Kurve, der für einen Halbleiter typisch ist, der mit Störstellen dotiert bzw. verunreinigt ist. Für einen solchen Störstellenhalbleiter sind drei Temperaturabschnitte charakteristisch /120/: Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Zahl

drei Temperaturabschnitte charakteristisch /120/: Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Zahl der aktivierten Störstellen exponentiell zu, bis die Reserve an aktivierbaren Störstellen-Ladungsträgern erschöpft ist. Dieser Bereich fehlt den Kurven in Bild 4-33, da bereits alle Störstellen bei Raumtemperatur aktiviert sind und die Leitfähigkeit zunächst temperatur-unabhängig im zweiten Abschnitt verläuft.

Da die Beweglichkeit der Ladungsträger durch zunehmende Gitterschwingungen bei erhöhter Temperatur abnimmt, sinkt auch die Leitfähigkeit wieder. Lediglich bei den Kurven B und G wurde diese Abnahme der Leitfähigkeit nicht festgestellt, was vermutlich auf apparative Ursachen und eine geringe Meßempfindlichkeit bei kleinem Strom/Spannungsverhältnis zurückzuführen ist.

Im dritten Temperaturbereich setzt die intrinsische Eigenleitung des Halbleiters ein, die exponentiell mit der Temperatur steigt. Dieser Leitfähigkeitsanstieg konnte nur bei den Kurven A, D und B deutlich gemessen werden, während bei den übrigen Proben die Spannung im Bereich von 1000 K zusammenbrach und die Messung abgebrochen wurde. Anhand von EDX-Untersuchungen läßt sich vermuten, daß bei diesen Proben verstärkt Oxidation aufgetreten ist. Das dabei gebildete SiO_2 ist ein starker Isolator, der den Übergangswiderstand erheblich erhöht, so daß eine weitere Messung unmöglich wird.

Die Leitfähigkeiten des reinen Halbleiters Silicium mit $3,16 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ bei 300 K /121/ und des Isolators Siliciumnitrid mit $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ S/m}$ bei 673 K /122/ liegen deutlich unter den hier gemessenen Werten von einigen hundert Siemens pro Meter. In der Praxis muß von einer starken Verunreinigung des Siliciums durch die Elemente Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und weitere metallische Elemente gerechnet werden /123/, die die Leitfähigkeit von Silicium in extremen Maße erhöhen und somit eine Störstellenleitung ermöglichen /124/. Untersuchungen in gezielt dotiertem Material zeigen mögliche Leitfähigkeitsänderungen um sechs Zehnerpotenzen /121/, so daß die gemessenen Kurven aus Bild 4-33 in diesen Bereich der Störstellenleitung verunreinigten Siliciums passen. Die Meßwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit werden in starkem Maße von der Probengeometrie beeinflusst, so daß eine Meßwertungenauigkeit von ca. $\pm 15\%$ angenommen werden muß.

Da die exponentielle Steigung der Kurve bei Eigenleitung für das Material charakteristisch ist, kann aus der Arrhenius-Auflösung durch die Bestimmung der Steigung die Eigenleitung von Silicium nachgewiesen werden. Dies wird anhand der Kurve A in Bild 4-34 erläutert, wo die intrinsische Leitfähigkeit σ_i von Silicium zusätzlich eingetragen ist. Diese wird nach folgendem Ausdruck berechnet /121/:

$$\log_{10} \sigma_i = 4,247 - 2,924 \cdot 10^3 T^{-1}, \quad \text{mit } \sigma_i \text{ in } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}, T \text{ in K} \quad (32)$$

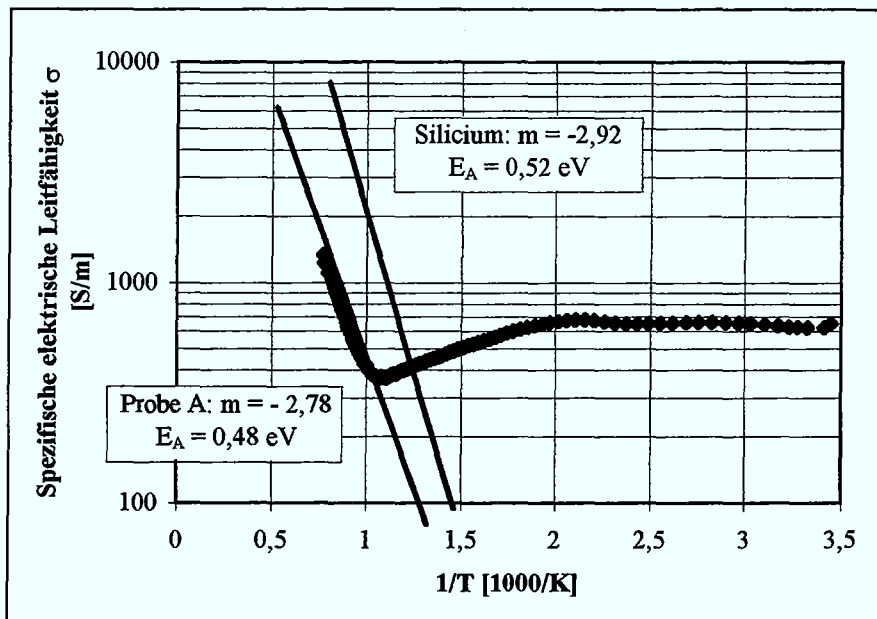


Bild 4-34: Arrhenius-Auftragung und Vergleich der Steigungen reinen Siliciums und Probe A

Aus der Steigung m der Kurve der spezifischen Leitfähigkeit σ über der reziproken Temperatur $1/T$ kann nach Gleichung (33) die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden:

$$m = \frac{\Delta(\ln \sigma_i)}{\Delta\left(\frac{1000}{T_i}\right)} \quad \text{in K} \qquad E_A = \frac{m \cdot 2 \cdot 1000 \cdot k_B}{e} \quad \text{in eV} \quad (33)$$

Die Faktoren zur Umrechnung in eine Energie mit der Einheit Elektronenvolt (eV) sind die Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ und die Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Aus Gleichung (32) ergibt sich für die intrinsische Leitfähigkeit des Siliciums eine Steigung m von -2,92, woraus eine Aktivierungsenergie von 0,50 eV berechnet wird. Für Probe A wurde eine Steigung m von -2,78 und eine Aktivierungsenergie von 0,48 eV ermittelt, die damit eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Da bei Eigenleitung die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Löcher ist, d. h. $n = p$ gilt, ist die Aktivierungsenergie halb so groß wie die Bandlücke des Halbleiters. Dadurch erklärt sich in Gleichung (33) der Faktor 2 im Zähler.

Wenn auch die Steigungen sehr gut übereinstimmen, so ist die Temperatur, bei der Eigenleitung in Probe A einsetzt, um ca. 200 K zu höheren Temperaturen verschoben. Die Ursache ist darin begründet, daß die Probe nicht aus reinem Silicium besteht, sondern aus ca. 58 Gew.-% Siliciumnitrid. Da aber nur die Siliciumphase leitend ist, wird im Grunde der Geometriefaktor falsch berechnet, so daß die Kurve tatsächlich höher liegen müßte.

In dem zweiphasigen Werkstoff scheint sich Silicium als leitende, weil verunreinigte, Phase durchzusetzen und die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes zu dominieren. Nach Angaben

von Gogotsi /117/ kann durch Zugabe von relativ geringen Mengen eines leitenden Materials zu Siliciumnitrid dessen Widerstand drastisch gesenkt werden. Oberhalb der Perkolkations-Konzentration kann die leitende Phase ein Netzwerk innerhalb der Isolierenden bilden, so daß die Gesamtleitfähigkeit steigt. Zu den einflußnehmenden Parametern gehören Verteilung und Form der eingelagerten Phase sowie die Wechselwirkung zwischen Partikeln und Matrix /117/. Bei Betrachtung der Kurven in Bild 4-34 relativ zueinander findet man eine Tendenz abnehmender Leitfähigkeit mit steigendem Stickstoff- bzw. Siliciumnitridgehalt. Eine Ausnahme bildet vor allem Probe H mit der höchsten Leitfähigkeit trotz zweithöchstem Stickstoffgehalt. Bei dieser Probe findet sich auf der Probenrückseite, auf der die Meßsonden aufgesetzt wurden, eine ca. 10 µm dicke SiC-Schicht, die am Graphitsubstrat entsteht, wenn hohe Substrattemperaturen während des Spritzvorgangs herrschen (s. Kapitel 4.3). Siliciumcarbid ist ebenfalls ein Halbleiter, der durch Verunreinigungen Leitfähigkeiten von 10^2 bis 10^4 S/m erreichen kann /121, 124/. Aufgrund der Meßanordnung verhalten sich die SiC-Schicht und die (Si+Si₃N₄)-Schicht wie eine Parallelschaltung von Widerständen. Bei einer Parallelschaltung ist der Gesamtwiderstand kleiner als der kleinste Einzelwiderstand bzw. addieren sich die Leitwerte zu einem Gesamtleitwert. Da die Leitfähigkeit der (Si+Si₃N₄)-Schicht offenbar vom Verhalten des Siliciums wesentlich bestimmt wird, könnte man vereinfacht von einer Parallelschaltung aus Silicium und SiC sprechen. Die zwei Materialien, die als verunreinigt gelten dürfen, erhöhen bei paralleler Anordnung also die Gesamtleitfähigkeit des Systems.

4.5 Zusammenfassende Diskussion zum Reaktionsablauf

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Erkenntnisse zum Reaktionsverlauf beim Plasmaspritzen von Silicium zusammengefaßt und im Hinblick auf ablaufende Reaktionsmechanismen diskutiert. Zunächst wurde beobachtet, daß mit steigendem Stickstoffkammerdruck der ohnehin geringe Stickstoffgehalt sank, was nach Vergleich mit der Literatur auf eine hohe Keimbildungsrate und anschließend rasche Versiegelung der Siliciumoberfläche bei hohem Druck zurückgeführt wird. Durch höhere Plasmaleistung und Erhöhung des Anteiles der zweiatomigen Plasmagase wurden Aufschmelzverhalten und Auftragswirkungsgrad verbessert, während die Porosität abnahm. Dadurch ist es auch möglich geworden, höhere Substrattemperaturen zu erreichen. Oberhalb von 1250°C zeigt sich ein signifikanter Anstieg des Stickstoffgehaltes, der als Siliciumnitrid gebunden vorliegt. Bei Temperaturen unterhalb des Siliciumschmelzpunktes wird überwiegend die Modifikation des α -Si₃N₄ in einem lamellaren

Gefüge identifiziert, während darüber die β -Modifikation feinkörnig in der Siliciummatrix verteilt überwiegt. Der deutliche Einfluß der Substrattemperatur belegt die überwiegende Reaktion des Siliciums mit Stickstoff nach der Abscheidung auf dem Substrat.

Mit der Entwicklung des in situ Tempervfahrens wurde dem System Silicium und Stickstoff eine längere Reaktionszeit ermöglicht. Kürzere Reaktionszeiten resultieren in der Verteilung einzelner Si_3N_4 -Körner in der Siliciummatrix, während längere Temperzeiten zu einem netzwerkartigen Gefüge aus stäbchenförmigen Siliciumnitrid mit restlichen Anteilen von Silicium führen. Generell resultieren längere Reaktionszeiten in mehr Siliciumnitrid, das als β - Si_3N_4 gebildet wird. Der zeitliche Verlauf entspricht dabei annähernd einem Wurzel-Zeit-Gesetz, was auf Vorherrschen von Diffusionsprozessen deutet.

Siliciumpulver mit einem höheren Sauerstoffgehalt weisen eine verzögerte Reaktionskinetik bei kurzer Temperdauer auf, da zunächst bestehende Oxidschichten entfernt werden müssen.

In einem anderen Ansatz wurden Mischpulver aus Silicium- und Siliciumnitridpulver verspritzt, wobei Silicium als schmelzfähiges Material als Bindephase dient und während des Temperprozesses ebenfalls in Siliciumnitrid umwandeln soll. Die erhaltenen Stickstoffgehalte waren niedriger als erwartet, da offenbar ein Verlust des feinkörnigen Siliciumnitrides auftritt, das Silicium nicht binden kann. Auch eine beginnende Zersetzung kann nicht ausgeschlossen werden. Maximal konnten 33 Gew.-% Stickstoff, was einem Siliciumnitridanteil von 82,5 Gew.-% entspricht, erzielt werden.

Während des Temperns erfolgt eine Transformation des ursprünglichen α - Si_3N_4 in β - Si_3N_4 , die über einen Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß in flüssigem Silicium erfolgt. Schichten, die aus Mischpulver hergestellt wurden, zeigen im allgemeinen ein homogeneres Gefüge und geringere Oberflächenrauigkeit als vergleichbare Schichten aus ursprünglich reinem Silicium. Mit zunehmendem Siliciumnitridgehalt im Ausgangspulver verschlechtert sich jedoch das Gefüge, in dem eine nur schwache Kohäsion und geringer Zusammenhalt der Partikel vorhanden sind. Der Anteil des Binders Silicium ist zu gering und festigkeitsteigernde Sintervorgänge treten bei diesen Temperaturen nicht auf. An der Grenzfläche zum Graphitsubstrat reagiert flüssiges Silicium mit Graphit unter Bildung einer Schicht kubischen β -SiC, die wahrscheinlich die Haftfestigkeit des Schicht-Substrat-Verbundes verbessert.

Mikrohärte und Dichte des zweiphasigen Schichtwerkstoffes folgen der linearen Mischungsregel zwischen den Grenzwerten der Einzelphasen. Aus dem Mikrohärteverlauf ist ein ähnliches Spröbruchverhalten von Silicium und Siliciumnitrid abzuleiten. Die Gasdichtigkeit der meisten Schichten ist besser als die Empfindlichkeit des Meßgerätes, lediglich die Schichten mit höherem Siliciumnitridanteil im Ausgangspulver zeigen aufgrund des schwachen Gefügezusammenhaltes eine höhere Leckrate. Der Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

entspricht dem eines typischen Störstellenhalbleiters, wobei als leitende Phase das verunreinigte Silicium dominiert. Mit steigendem Siliciumnitridanteil sinkt die Leitfähigkeit nur gering.

Eine Reihe von Effekten deutet auf die Beteiligung von flüssigem Silicium während der Reaktion auf dem Substrat. Da ist vor allem der signifikante Anstieg des Stickstoffgehaltes bei Substrattemperaturen im Bereich des Siliciumschmelzpunktes zu nennen. Zweitens zeigt die Bildung der β -Modifikation von Si_3N_4 einen Reaktionsmechanismus von Stickstoff mit flüssigem Silicium an. Bei Verwendung von Mischpulvern wird eine Umwandlung von α - in β - Si_3N_4 registriert, die an die Präsenz einer Flüssigphase gebunden ist, die bei der umgesetzten Menge nur durch Silicium erfüllt werden kann. Schließlich untermauert auch die Bildung von β -SiC am Substrat die Reaktion über flüssiges Silicium.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Bild 4-35 zeigen Detailausschnitte getemperter Proben, die mit reinem Siliciumpulver gespritzt wurden. Rechts ist ein helles Siliciumkorn zu erkennen, das von dunklem Siliciumnitrid umgeben ist. Dort sind hexagonale Si_3N_4 -Stäbchen zu sehen, die in das Siliciumkorn hineinwachsen. Dieser Befund wurde bereits in älteren Arbeiten gefunden, z. B. /19, 20, 126/, und zur Entwicklung eines Reaktionsmodells verwendet.

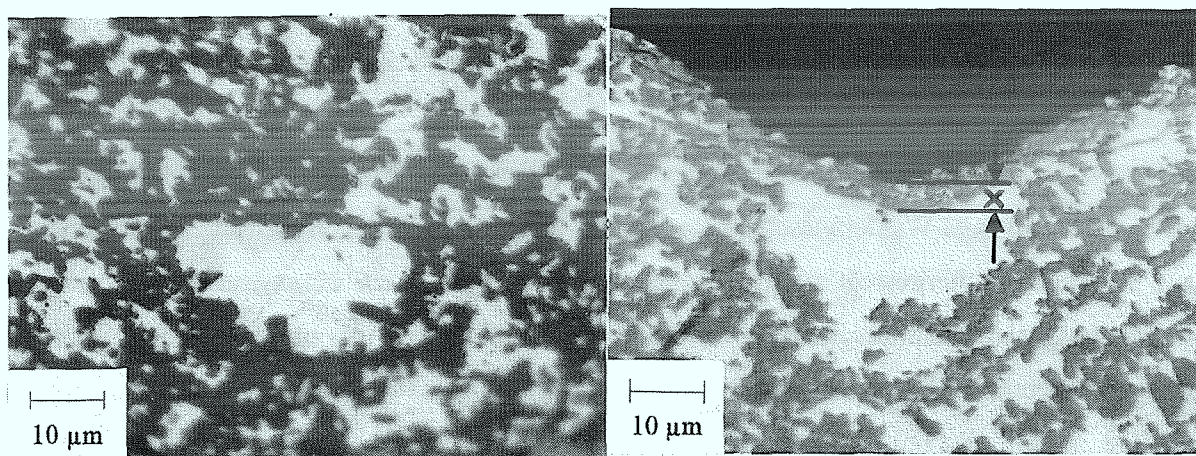


Bild 4-35: Detailausschnitte getemperter Si/Si₃N₄-Schichten aus Siliciumpulver

Stickstoff löst sich an der Oberfläche in flüssigem Silicium und bildet nach Übersättigung der Lösung Siliciumnitridkeime. Die Keimbildung der Kristallite geschieht an der Oberfläche und diese Oberflächenlage wächst in das Siliciuminnere hinein. Das Keimwachstum erfolgt in der Richtung des schnellsten Wachstums, der c -Achse der β - Si_3N_4 -Kristalle. Nach Mukerji und Biswas /20/ erfolgen nacheinander die Lösung von Stickstoff in flüssigem Silicium, Transport zum wachsenden Kristall und anschließend Reaktion und Wachstum des Kornes.

Aus Bild 4-35 ist ersichtlich, daß sich an der Schichtoberfläche eine Schicht Siliciumnitrid gebildet hat, die in diesem Fall eine Temperzeit von 60 s erhalten hatte. Nach der bekannten Abschätzungsformel für Diffusionsprozesse soll der Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$x = \sqrt{2Dt} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x^2}{2t} = D \quad (34)$$

Mit $t = 60 \text{ s}$ und $x = 5 \text{ }\mu\text{m}$, die aus der Gefügeaufnahme in Bild 4-35 rechts bestimmt wurden, ergibt sich für $D = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, was sich relativ gut dem Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in flüssigem Silicium von $3,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ /20/ nähert (vgl. Bild 2-2, Kapitel 2.1). Damit kann als vorherrschender Mechanismus die Diffusion von Stickstoff in flüssigem Silicium angenommen werden.

5. Ergebnisse im System Titan-Stickstoff

Die Untersuchungen zum reaktiven Plasmaspritzen von Titan-, Chrom- und austenitischem Edelpulver wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der Drexel University in Philadelphia, USA, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Kapiteln 5, 6 und 7 dargestellt. Im jeweils ersten Teil werden Experimente unter variablem Stickstoffkammerdruck beschrieben, während im zweiten Teil die Resultate unter Verwendung des Plasma-Reaktors bei konstantem Umgebungsdruck gezeigt werden.

5.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes

Das Titanpulver wurde bei drei verschiedenen Stickstoffkammerdrücken verspritzt, wobei der Spritzabstand mit steigendem Druck verkürzt wurde, um eine gleichbleibende Substrattemperatur zu gewährleisten. In Tabelle 5-1 sind die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie die Mikrohärtigkeiten der Schichten zusammengefaßt, während Bild 5-1 den Verlauf des Stickstoffgehaltes und der Mikrohärtigkeit graphisch veranschaulicht.

Tabelle 5-1: Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie Mikrohärtigkeiten der Titanschichten

Kammerdruck N ₂ [mbar]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärtigkeit [HV _{0,2}]
267	3,85	0,6	603 ± 121
600	7,37	0,4	817 ± 130
933	8,21	0,4	930 ± 128

Mit steigendem Stickstoffkammerdruck kann ein deutlicher Anstieg des Stickstoffgehaltes in den Schichten beobachtet werden, der mit einer gleichsinnigen Erhöhung der Mikrohärtigkeit einhergeht. Diese Resultate decken sich mit Ergebnissen von Jäger et al. /68, 105/. Der hier maximal erreichte Stickstoffgehalt von 8,21 Gew.-% entspricht 23,4 at.-% Stickstoff bzw. 36,3 Gew.-% TiN. Die Mikrohärtigkeit von reinem Titan wird mit 70-130 HV angegeben (s. Tabelle 2-4), so daß eine deutliche Erhöhung der Härtewerte mit der Einbringung von Stickstoff einhergeht.

Der Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers betrug 0,22 Gew.-%, so daß auch für dieses Element ein Anstieg zu verzeichnen ist, der auf eine ungenügende Dichtigkeit der Vakuumkammer oder zu frühes Fluten der Kammer mit Luft deutet.

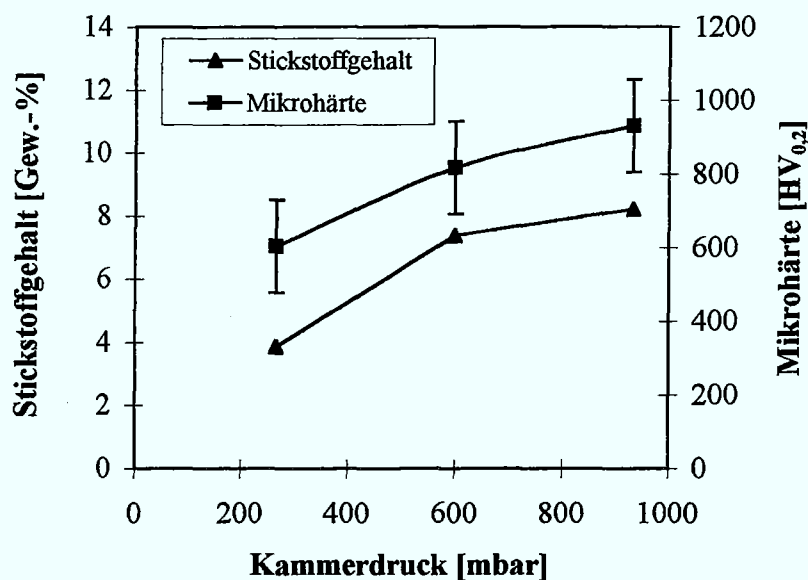


Bild 5-1: Verlauf des Stickstoffgehaltes und der Mikrohärte mit dem Kammerdruck für reaktiv gespritzte Titanschichten

Die Röntgenbeugungsspektren der drei Experimente in Bild 5-2 illustrieren, daß neben Titan zwei Titanitride, TiN und Ti_2N , auftreten. Durch die Bildung des Peakhöhenverhältnisses der intensivsten Peaks von Ti und TiN wird die Veränderung mit steigendem Kammerdruck veranschaulicht. Das Ti/TiN -Verhältnis sinkt zugunsten des gebildeten TiN , wenn bei einem Kammerdruck von 933 mbar statt 267 mbar gespritzt wird. Der Anteil der stickstoffärmeren Nitridphase Ti_2N steigt ebenfalls leicht mit steigendem Kammerdruck, wobei TiN die dominante Nitridphase bleibt. Durch Vergleich mit den Standardspektren zeigt sich bei beiden Spektren eine Verschiebung der Titanpeaks zu kleineren Beugungswinkeln, was ein Hinweis auf eine Gitteraufweitung durch gelösten Stickstoff im metallischen Titan ist.

Im Gegensatz dazu sind die Peaks der Verbindung TiN verglichen mit stöchiometrischem TiN zu größeren Beugungswinkeln verschoben, was auf eine Defizitstruktur mit unterstöchiometrischem Stickstoffanteil hinweist, die nach dem Phasendiagramm (s. Bild 2-3) möglich ist. Der gesamte Stickstoffgehalt findet sich gelöst im Titangitter und gebunden als TiN und Ti_2N wieder. Sowohl der gelöste Stickstoff als auch die gebildeten hartmetallischen Titanitride tragen zum Anstieg der Mikrohärte in den Schichten bei. Zur Überprüfung einer Mischungsregel zwischen den Grenzwerten der reinen Phasen Titan (70-130 HV) und Titanitrid (2100 HV) sind jedoch drei Werte nicht ausreichend. In Kapitel 8 wird auf den Härteanstieg durch Stickstoffaufnahme im Vergleich der vier betrachteten Werkstoffe näher eingegangen.

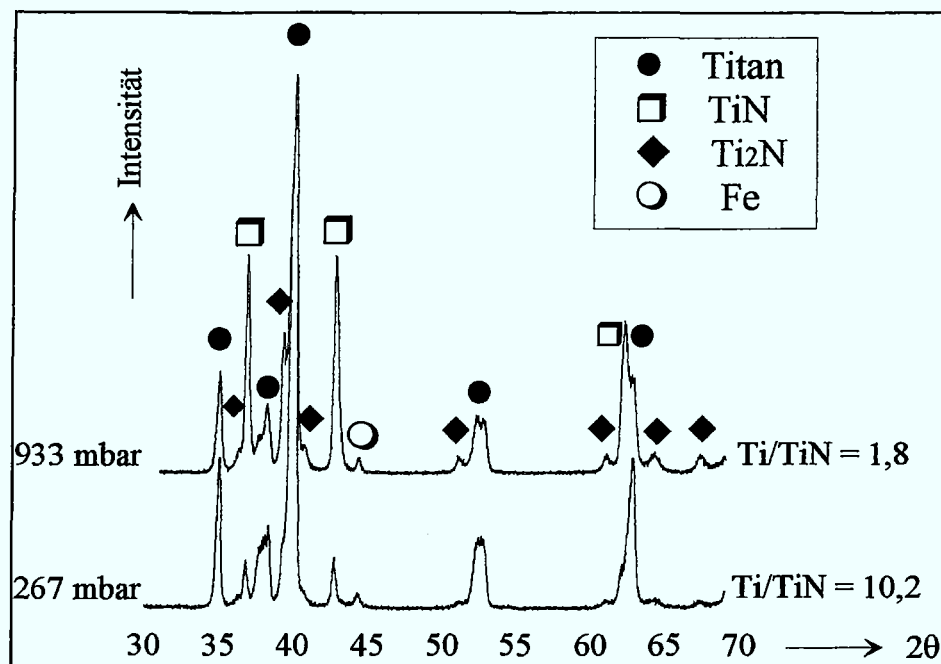


Bild 5-2: Röntgenbeugungsdiagramme der bei 267 und 933 mbar gespritzten Titanschichten

Bei Betrachtung des Zustandsdiagrammes in Bild 2-3 entsteht bei einem mittleren Gesamtgehalt von 3,85 Gew.-% Stickstoff unter Gleichgewichtsbedingungen kein TiN, jedoch wurde diese Phase bei 267 mbar in Bild 5-2 identifiziert. Dies ist durch das ungleichmäßige Verhalten der Pulverpartikel in der Plasmaflamme zu erklären, wo einige Partikel während der verfügbaren Zeit im Flug aufschmelzen, genügend Stickstoff aufnehmen und schließlich Titannitrid ausscheiden. Für andere Partikel reicht diese Zeit nicht aus bzw. sie erreichen keine höheren Temperaturen, so daß sie nur wenig Stickstoff im Titangitter lösen können. Charakteristisch für das reaktive Plasmaspritzen von Titan sind die hochgradigen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen, denen das eingeführte Material bei den Prozeßbedingungen unterliegt.

Ein Rückstreuelektronenbild des Rasterelektronenmikroskops in Bild 5-3 zeigt, daß Lamellen mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten vorliegen. Helle Bereiche sind stickstoffarm, während dunkle einen höheren Stickstoffanteil aufweisen. Das Gefüge enthält dunkle und helle Lamellen, die in sich eine gleichmäßige Verteilung an Stickstoff aufweisen. Die Lamellen sind jedoch scharf gegeneinander abgegrenzt bzw. allmähliche Übergänge fehlen. Dies deutet auf eine homogene Verteilung des Stickstoffes in einzelnen Partikeln bzw. Lamellen und nicht auf eine oberflächliche Belegung mit Nitrid, wie sie bei Siliciumnitrid festgestellt wurde. Vielmehr wird der Stickstoff sehr schnell und gleichmäßig im Titan gelöst, um dann bei Übersättigung als Titannitrid auszuscheiden. Da die Diffusion von Stickstoff in festem α -Titan bereits vier Größenordnungen höher ist als die Stickstoffdiffusion in flüssigem Silicium/20, 35/, wird die Transportgeschwindigkeit in flüssigem Titan noch höher liegen.

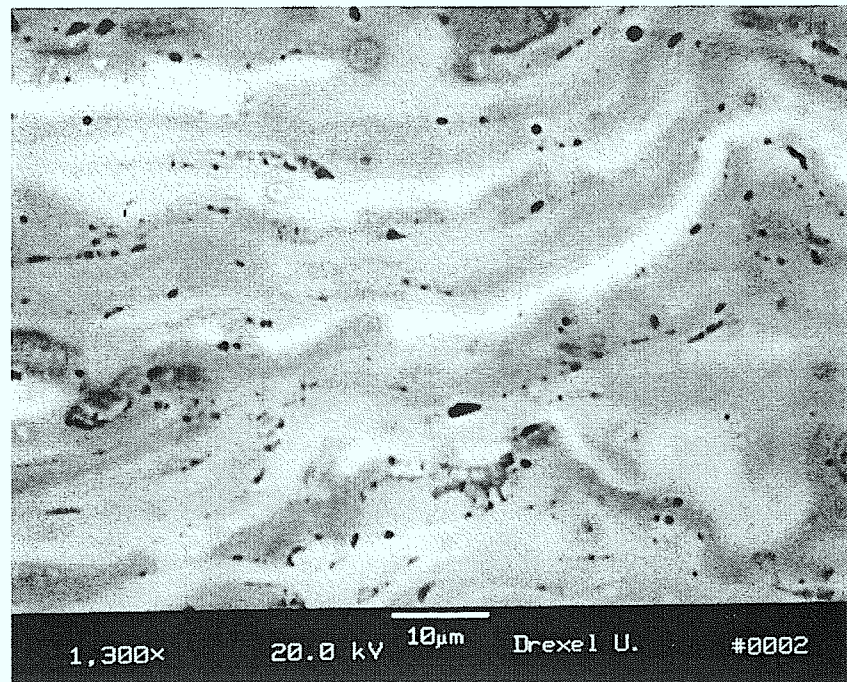


Bild 5-3: Rückstreuelektronenbild einer Titanschicht, hell=stickstoffarm, dunkel=stickstoffreich

Die Gefüge der drei Schichten, die bei 267, 600 und 933 mbar gespritzt wurden, sind in den Bildern 5-4 a bis c zusammengestellt. Bei 600 und 933 mbar entwickelt sich ein lamellares Gefüge, das durch unterschiedliche Abtragung der stickstoffreichen und -armen Phasen optisch verstärkt wird. Im mittleren Bild sind noch einige titanreiche Bereiche zu erkennen, die von schlecht aufgeschmolzenen Partikeln stammen. Bei 933 mbar ist deren Anzahl reduziert, da der höhere Kammerdruck durch Konzentration der Plasmaflamme und Erhöhung der Partikelverweildauer das Aufschmelzverhalten verbessert.

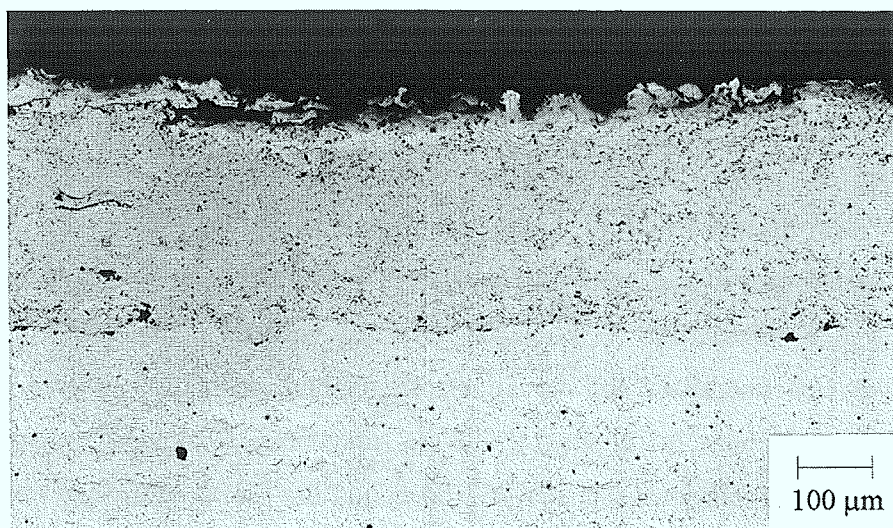


Bild 5-4 a: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Titanschicht bei 267 mbar gespritzt

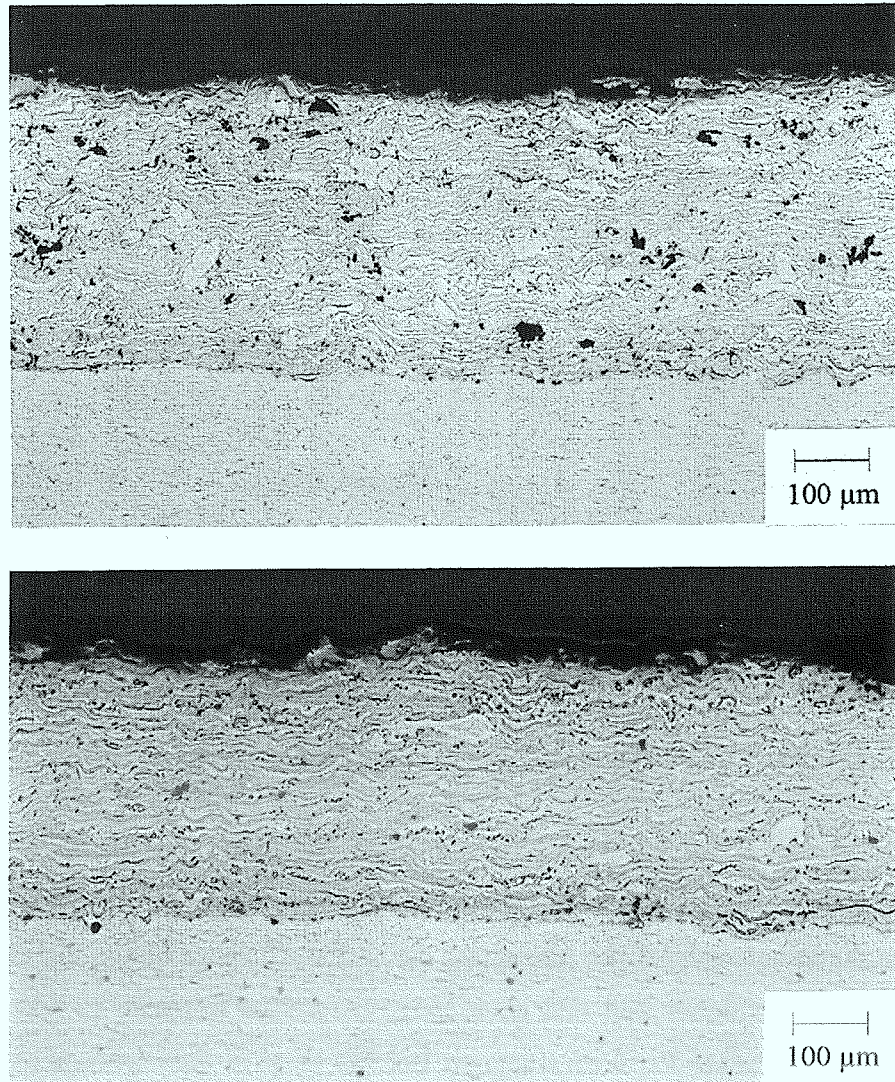


Bild 5-4 b und c: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Titanschichten bei 600 mbar (oben) und 933 mbar (unten) gespritzt

5.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors

Der Einsatz des Plasma-Reaktors bietet die Möglichkeit, neben der Kammerbefüllung zusätzlich Stickstoffgas in der Nähe des injizierten Pulvers einzuspeisen und eine intensive Mischung der Reaktionspartner zu erreichen. Dadurch wird lokal der Stickstoffpartialdruck ansteigen, was sich vor allem auf die Stickstoffaufnahme der Pulverpartikel während der Flugphase auswirken sollte. In Tabelle 5-2 sind die zugeführten Reaktivgasmengen angegeben, während der Stickstoffkammerdruck mit 267 mbar und die Shroudgasmenge mit 14,75 slpm konstant gehalten wurden. Weiterhin sind dort die resultierenden Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie die Mikrohärtte aufgeführt.

Tabelle 5-2: Reaktivgasmenge, Stickstoff-, Sauerstoffgehalte und Mikrohärtigkeit der Ti-Schichten

Reaktivgasmenge [slpm]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärtigkeit [HV _{0,2}]
5,9	4,80	2,06	499 ± 82
11,8	4,84	1,86	502 ± 92
17,7	5,52	1,78	640 ± 111

Der Stickstoffgehalt der Schichten ist im Vergleich zu der Probe, die bei identischem Kammerdruck von 267 mbar ohne Reaktor gespritzt wurde, von 3,85 auf 4,8 Gew.-% gestiegen. Dagegen bleibt die Mikrohärtigkeit unerwartet mit 499 HV_{0,2} gegenüber 603 HV_{0,2} zurück, was mit einem Meßfehler von 15-20 % erklärbar ist. Mit steigender Reaktivgasmenge ist nur eine geringe Zunahme des Stickstoffgehaltes in den Schichten festzustellen, wie Bild 5-5 veranschaulicht. Mit der Zuführung von 17,7 slpm N₂ steigen der Stickstoffgehalt unwesentlich und die Mikrohärtigkeit etwas deutlicher an, wobei sie unter den Werten bleiben, die mit erhöhtem Kammerdruck von 600 und 933 mbar erreicht wurden (vgl. Tabelle 5-1 und Bild 5-1).

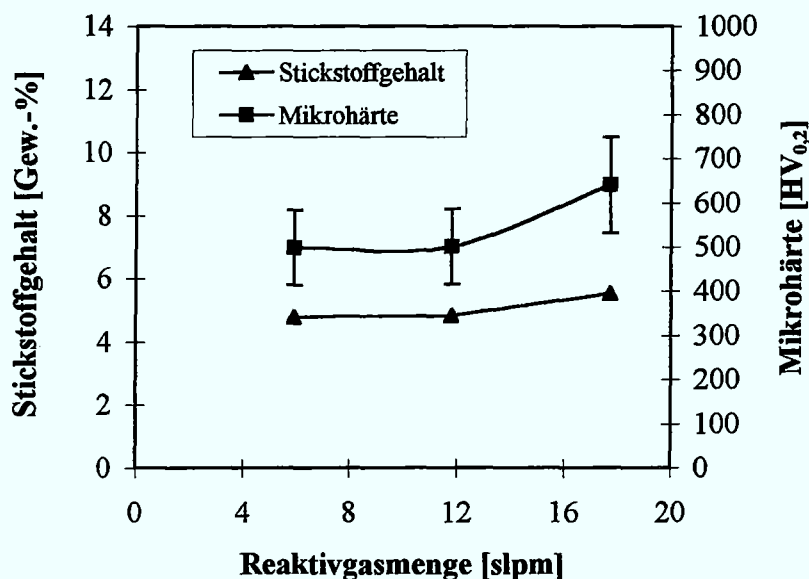


Bild 5-5: Stickstoffgehalte und Mikrohärtigkeit von Titanschichten unter Einsatz des Plasma-Reaktors mit verschiedenen Reaktivgasmenigen, Kammerdruck 267 mbar

Der Sauerstoffgehalt ist in dieser Versuchsreihe nahezu um den Faktor 10 gegenüber dem Ausgangspulver angestiegen. Dies wird auf eine ungenügende Dichtigkeit der Vakuumkammer und/oder des Plasma-Reaktors zurückgeführt, wie Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (s. Bild 5-7) nahelegen. In ähnlichen Experimenten untersuchten Mutasim und Smith /78/ unter anderem die Wirkung von Sauerstoff bzw. Stickstoff als Reaktivgas mit

jeweils 10 slpm. Der beobachtete Anstieg der Schichthärte auf 694 HV_{0,2} durch Titandioxid fiel höher aus als die Härte von 525 HV_{0,2} infolge von Titannitrideinlagerungen. Die konkreten Sauerstoff- bzw. Stickstoffgehalte werden dabei nicht angegeben. Mit den ermittelten Sauerstoffgehalten von ca. 2 Gew.-% (Tabelle 5-2) wäre demnach auch hier eine höhere Mikrohärtigkeit zu erwarten gewesen.

In Bild 5-6 sind die Röntgenbeugungsdiagramme der Titanschichten, die mit 5,9 und 17,7 slpm N₂-Reaktivgas gespritzt wurden, zusammengestellt. Mit steigender Reaktivgasmenge fällt auf, daß das Ti/TiN-Verhältnis zwar von 2,9 auf 2,2 sinkt, daß aber die TiN-Peaks zu kleineren Winkeln verschoben sind und sich daher ein Defizit an Stickstoff in dieser Phase eingestellt hat. Gleichzeitig ist die Intensität des stickstoffärmeren Ti₂N mit größerer Reaktivgasmenge erhöht. Insgesamt sind mit steigender Reaktivgasmenge von 5,9 auf 17,7 slpm zusätzlich 0,72 Gew.-% Stickstoff aufgenommen worden, der jedoch an stickstoffärmere Phasen wie unterstöchiometrisches TiN_{1-x} und Ti₂N gebunden ist. Da Ti₂N nur unterhalb von 1100°C stabil ist, kann dessen Bildung in weiterer Entfernung vom heißen Plasma auf dem Substrat stattfinden. Die Entfernung war jedoch bei allen Experimenten mit dem Plasma-Reaktor gleich groß, so daß möglicherweise die erhöhte Reaktivgasmenge für eine Kühlung der Plasmaflamme und damit des Substrates sorgt. Eine Überprüfung dieser These war nicht möglich, da die Substrattemperatur nicht gemessen werden konnte. Niedrigere Prozeßtemperaturen könnten aber bewirken, daß bereits reagiertes TiN in Ti₂N und α -Titan umwandelt oder von Beginn an weniger TiN gebildet wird.

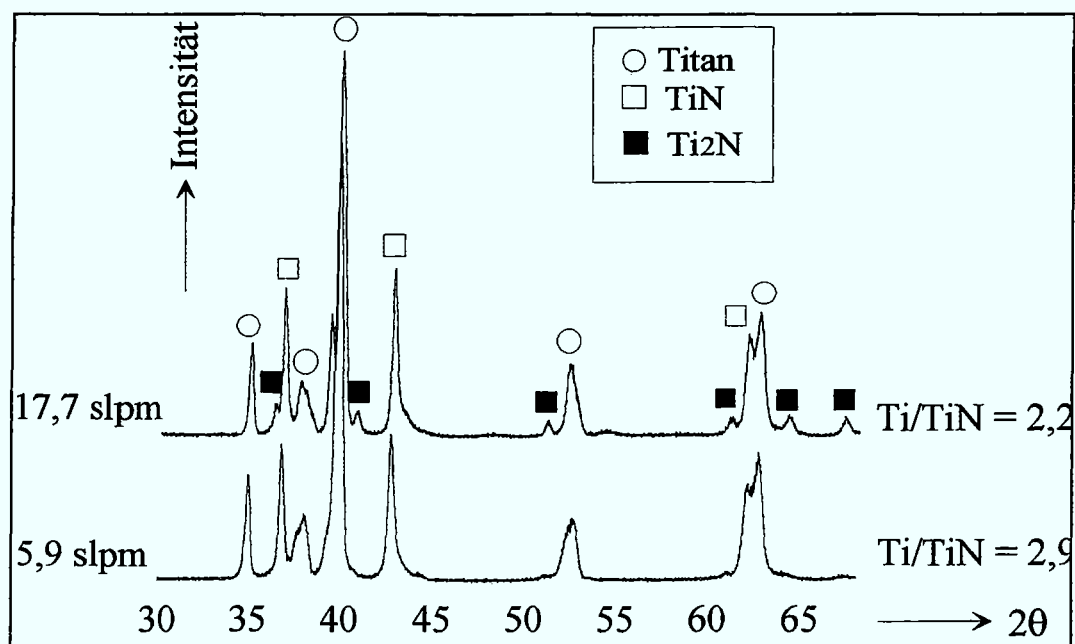


Bild 5-6: Röntgenbeugungsspektren von Titanschichten mit 5,9 und 17,7 slpm Reaktivgas gespritzt

Die Verteilung der Elemente Sauerstoff (oben links), Titan (oben rechts) und Stickstoff (unten links) wurde durch die Elektronenstrahl-Mikroanalyse untersucht und in Bild 5-7 dargestellt. Dabei bedeuten helle Bereiche einen relativ hohen Anteil des jeweiligen Elementes, während an dunklen Stellen entsprechend wenig vorhanden ist.

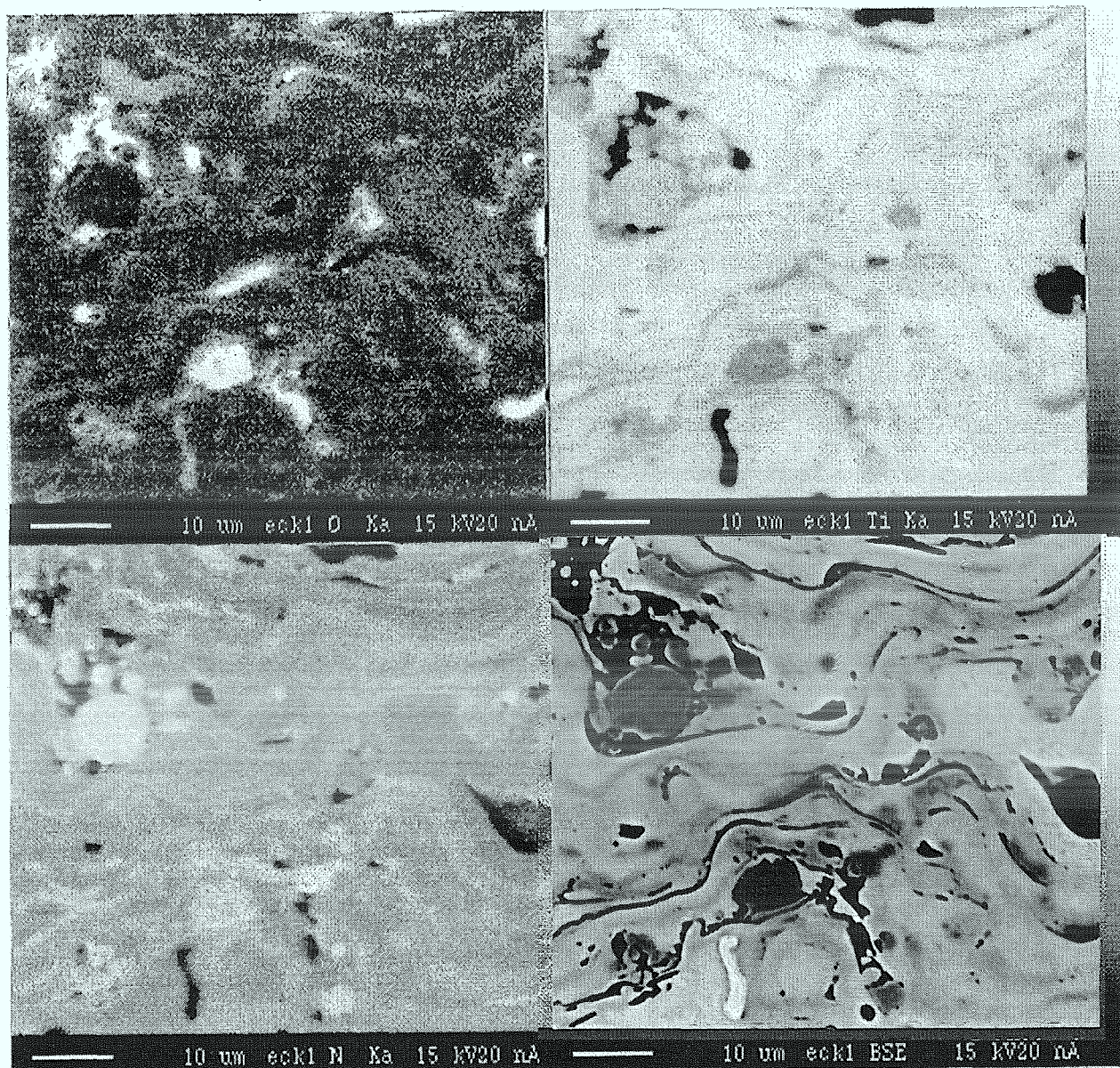


Bild 5-7: Elektronenstrahl-Mikroanalyse einer Titanschicht mit 17,7 slpm Reaktivgas gespritzt

Auffällig ist zunächst die Präsenz von Sauerstoff im gesamten Gefüge, so daß dieser bereits während des Spritzprozesses eingebunden wurde und nicht nach Abschluß der Beschichtung. Der Sauerstoff ist an einigen Stellen angereichert, wo auch vermehrt Stickstoff zu finden ist. Stickstoff ist in kugelförmigen Gebilden und auch in lamellaren Zonen eingebaut. Die kugelförmigen Bereiche müssen während der Flugphase aufgestickte Partikel sein, wodurch ihre

Schmelztemperatur steigt und sie daher nicht schmelzflüssig auf dem Substrat ankommen und sich fladenförmig ausbreiten können. Dort wo Stickstoff in den Lamellen konzentriert ist, ist bei niedriger Konzentration die Flüssigphase erreicht worden und/oder die Lamellen haben auf dem Substrat Stickstoff aufgenommen.

Bei Betrachtung aller Ergebnisse des Spritzens von Titan unter Stickstoffatmosphäre läßt sich festhalten, daß der Stickstoffkammerdruck den Stickstoffgehalt und die Mikrohärtigkeit der Titanschichten deutlich stärker beeinflussen als der Stickstofffluß im Reaktor. Nach den Ergebnissen der Elektronenstrahl-Mikroanalyse stellt sich das reaktive Plasmaspritzen als ein sehr heterogener Prozeß dar, indem die unterschiedlichen Partikelgrößen in der Plasmaflamme einen unterschiedlichen Grad der Aufschmelzung und Aufstickung erreichen. Dies resultiert in einem sehr heterogenen Gefügeaufbau mit Phasen sehr variabler Stickstoffkonzentrationen und Titanitridverbindungen. Es finden sich alle möglichen Titan-Stickstoff-Kombinationen, obwohl das Phasendiagramm unter Gleichgewichtsbedingungen bei mittleren Gesamtgehalten dies nicht erwarten läßt.

Schließlich läßt sich nicht zwischen einer Reaktion in der Flugphase und auf dem Substrat unterscheiden. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist jedoch gesichert, daß beim Verspritzen von Titanpulver sowohl während des Fluges als auch nach der Abscheidung auf dem Substrat eine Aufstickung mit anschließender Titanitridausscheidung stattfindet. Die Stickstoffaufnahme während des Fluges wird bestätigt durch Untersuchungen von Lugscheider et al. /127/, die Pulverpartikel in der Flugphase aufzufangen und dort Stickstoff bzw. Titanitrid nachgewiesen haben. Daraus läßt sich jedoch nicht schließen, daß das aufgestickte Pulver nach der Abscheidung auf einem Substrat nicht mehr Stickstoff aufgenommen hätte.

Andererseits zeigt sich, daß der Plasma-Reaktor viel weniger Einfluß als der N_2 -Kammerdruck besitzt, wobei die Wirkung des Reaktors in unmittelbarer Nähe der Pulverinjektion bzw. während der Flugphase liegen muß, da der Stickstoffpartialdruck dort erhöht wird. Das Substrat hingegen wird auch ohne Reaktor vom Stickstoffdruck der Kammer umgeben und beeinflusst, was den beobachteten Einbau von Stickstoff in Lamellen der Schicht zur Folge hat. Dies deckt sich mit der Ansicht von Smith und Knight /76/, daß im Fall von Titan der Stickstoffpartialdruck an der Oberfläche der abgeschiedenen Schicht die Nitridbildung kontrolliert und der Stickstoff im Plasma eine sekundäre Rolle spielt. Nach ihren Untersuchungen stellten sie fest, daß der Stickstoffpartialdruck der Kammer und die Substrattemperatur einen höheren Einfluß auf den Stickstoffgehalt der Schicht haben als die Plasmagaszusammensetzung. Daraus wird eine überwiegende Reaktion auf dem Substrat gefolgert. Dabei wird angenommen, daß am Substrat der Stickstoffdruck der Kammer dominiert, während in der Flugphase der Partikel die Bedingungen des Plasmas gegenüber der Kammeratmosphäre überwiegen.

6. Ergebnisse im System Chrom-Stickstoff

6.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes

In analoger Weise wie Titan wurde das Chrompulver bei drei Stickstoffkammerdrücken verspritzt, die Ergebnisse bezüglich Stickstoff- und Sauerstoffgehalt sowie Mikrohärtigkeit sind in Tabelle 6-1 und Bild 6-1 angegeben.

Tabelle 6-1: Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie Mikrohärtigkeiten der Chromschichten

Kammerdruck N ₂ [mbar]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärtigkeit [HV _{0,2}]
267	2,04	1,5	572 ± 66
600	1,21	1,5	551 ± 73
933	1,65	0,95	569 ± 73

Durch Plasmaspritzen unter stickstoffhaltiger Atmosphäre wurde der Stickstoffgehalt gegenüber dem des Ausgangspulvers (0,03 Gew.-%) erhöht. In Abhängigkeit vom Kammerdruck ist jedoch im Verlauf des Stickstoffwertes keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Auch der Sauerstoffgehalt ist von 0,71 Gew.-% auf 1 bis 1,5 Gew.-% infolge fehlender Reinheit der Kammeratmosphäre gestiegen. Die Mikrohärtigkeit bleibt auf einem Niveau, wobei sie in der Größenordnung der Härte von reinem Chrom liegt, die mit 120 bis 570 HV angegeben wird.

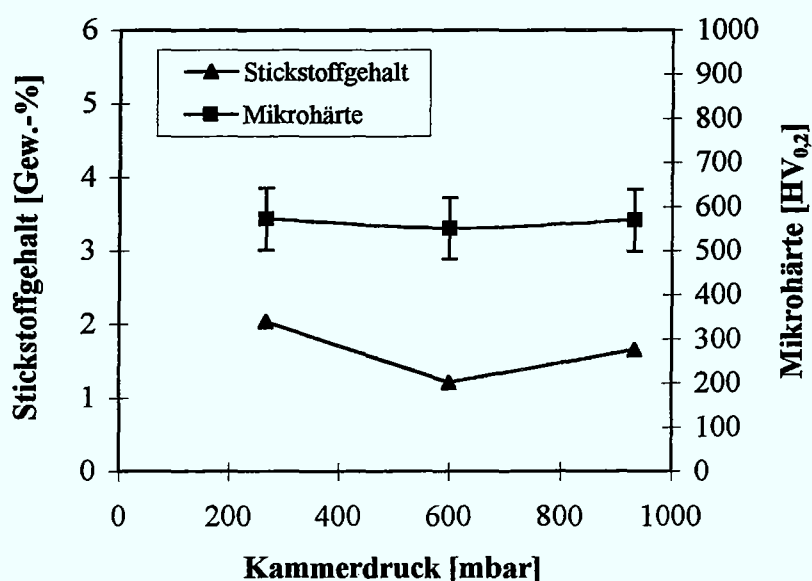


Bild 6-1: Stickstoffgehalt und Mikrohärtigkeit von Chromschichten bei verschiedenen Kammerdrücken gespritzt

Die Röntgenbeugungsanalyse hat nur bei 2,04 Gew.-% N (267 mbar) einen deutlichen Reflex des Chromnitrids Cr_2N neben metallischem Chrom nachgewiesen. Bild 6-2 zeigt das typische Gefüge der plasmagespritzten Chromschichten mit ausgeprägter lamellarer Struktur, die durch verstärktes Abtragen beim Polieren in den Korngrenzen sichtbar wird.

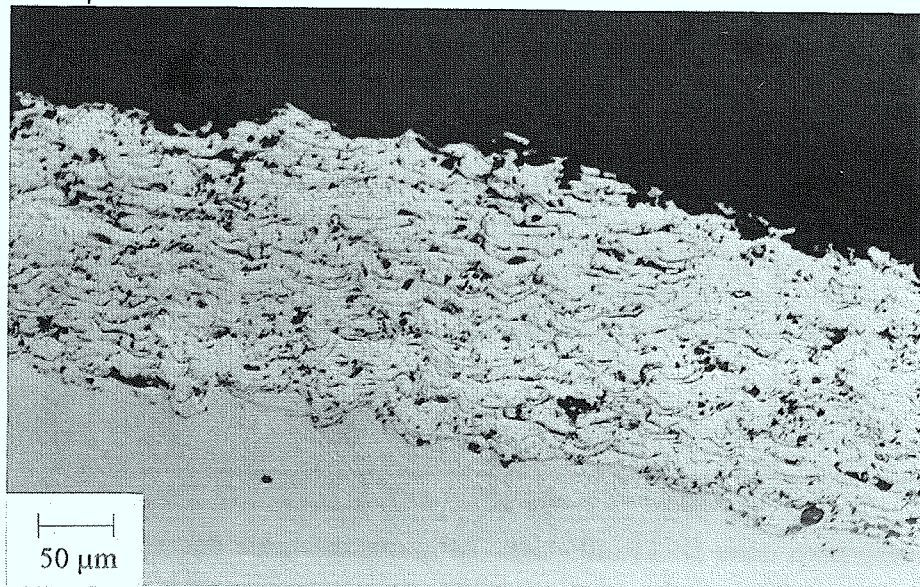


Bild 6-2: Gefügeaufnahme der bei 933 mbar gespritzten Chromschicht

6.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors

Die ermittelten Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie die Mikrohärten der Chromschichten, die mit Verwendung des Plasma-Reaktors gespritzt wurden, sind in Tabelle 6-2 zusammengefaßt. Die entsprechenden Verläufe des Stickstoffgehaltes und der Mikrohärte sind in Bild 6-3 abgebildet. Auch diese Proben zeigen einen erhöhten Sauerstoffanteil, der wiederum auf Undichtigkeit der Vakuumkammer und nicht allein des Reaktors zurückgeführt werden muß, da der Sauerstoffanstieg ohne Reaktor für Chrom gleich hoch ausfällt, s. Tabelle 6-1. Bei Titan dagegen war die Sauerstoffzunahme mit Reaktor höher ausgefallen, (Tabelle 5-1 und 5-2).

Tabelle 6-2: Reaktivgasmenge, Stickstoff-, Sauerstoffgehalte und Mikrohärte der Ti-Schichten

Reaktivgasmenge [slpm]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärte [HV _{0,2}]
5,9	3,02	1,4	573 ± 65
11,8	2,95	1,4	546 ± 59
17,7	3,14	1,5	627 ± 66

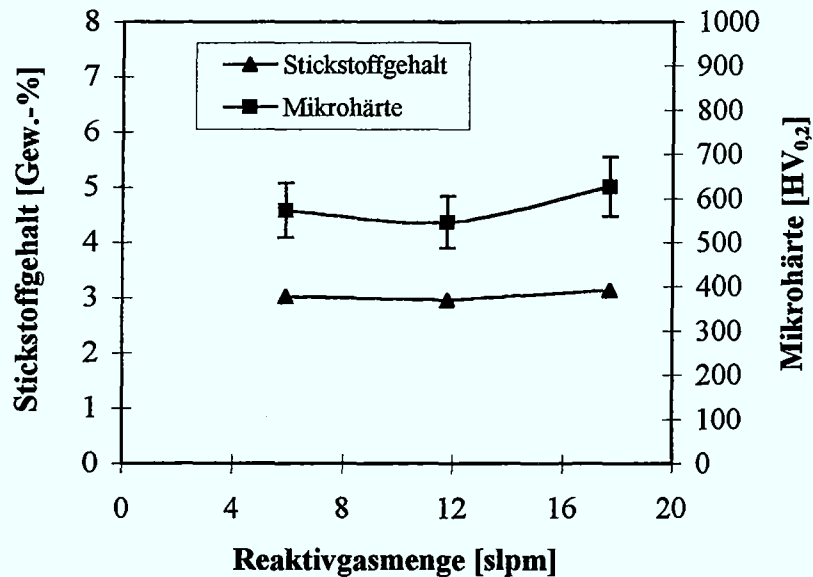


Bild 6-3: Stickstoffgehalt und Mikrohärte von Chromschichten unter Einsatz des Plasma-Reaktors mit verschiedenen Reaktivgasmengen gespritzt

Die Stickstoffgehalte sind im Vergleich zu den Schichten ohne Reaktor um 1 bis 1,7 Gew.-% gestiegen, dagegen bleibt die Mikrohärte bei ähnlichen Werten. Bei einer Stickstofferhöhung um 1 bis 2 Gew.-% ist im Rahmen einer Meßungenauigkeit keine signifikante Härtesteigerung zu erwarten. Dennoch bleibt festzuhalten, daß der Einsatz des Plasma-Reaktors bei Chrom eine Stickstoffaufnahme fördert. Die Röntgenbeugungsspektren der mit 5,9 und 17,7 slpm Reaktivgas gespritzten Schichten sind in Bild 6-4 dargestellt.

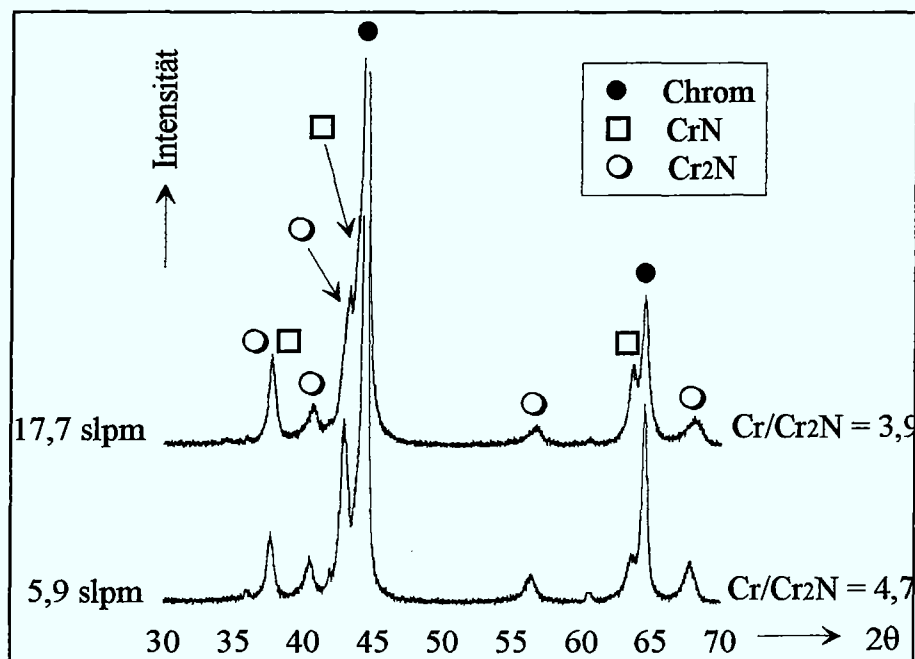


Bild 6-4: Röntgenbeugungsspektren der mit dem Plasma-Reaktor gespritzten Chromschichten

Das Peakhöhenverhältnis $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{N}$ nimmt geringfügig ab, wobei die Intensitäten von Chrom und Cr_2N zurückgehen, während das kubisch-flächenzentrierte CrN etwas zunimmt. Eine Gefügeaufnahme einer mit dem Reaktor gespritzten Chromschicht zeigt Bild 6-5, wo in der hellen Chrommatrix zwischen den Lamellen graue Phasen eingebettet sind, die mit Hilfe der EDX-Analyse als stickstoffhaltig charakterisiert wurden.

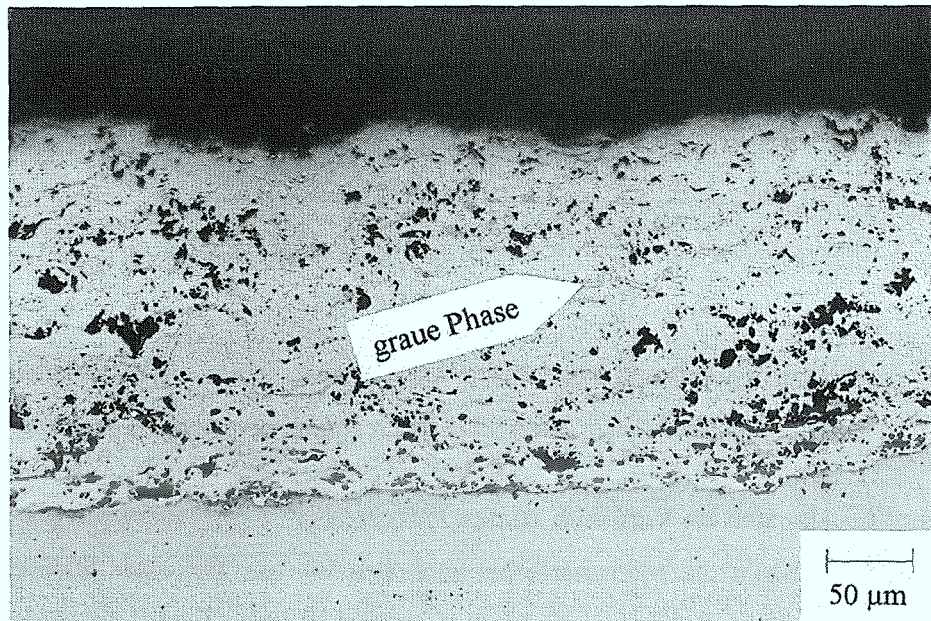


Bild 6-5: Gefügeaufnahme einer Chromschicht mit 11,8 slpm Reaktivgas gespritzt

Nach Tsunekawa /77/ erfolgt die Nitridierung von Chrom in zwei Schritten:



Die Reaktion (36) unter Bildung von CrN findet bei höheren Temperaturen und hohem Stickstoffangebot in der Plasmaflamme und dem Substrat statt /77/. Oberhalb von 1050°C bei 1 bar N_2 -Druck setzt nach dem Phasendiagramm (Bild 2-4) die Rückreaktion von (36) ein, d. h. die Zersetzung von CrN . Auch hier kann eine reduzierte Reaktionstemperatur durch die kühlende Wirkung des einströmenden Reaktivgases für die Bildung der stickstoffreichen Chromnitridphase ursächlich sein. Dafür ist auch ein höheres Stickstoffangebot notwendig, das durch einströmendes Reaktivgas im Plasma-Reaktor zur Verfügung gestellt wird. Wenn der lokal erhöhte Stickstoffpartialdruck in der Nähe der Pulverzufuhr einen größeren Einfluß hat als die Erhöhung des Kammerdruckes, liegt der Schluß nahe, daß Chrom bereits in der Flugphase nitridiert. Bild 6-6 gibt das Sekundärelektronenbild der Mikrosonde von einer Chromschicht wieder, die mit 17,7 slpm N_2 -Reaktivgas gespritzt wurde.

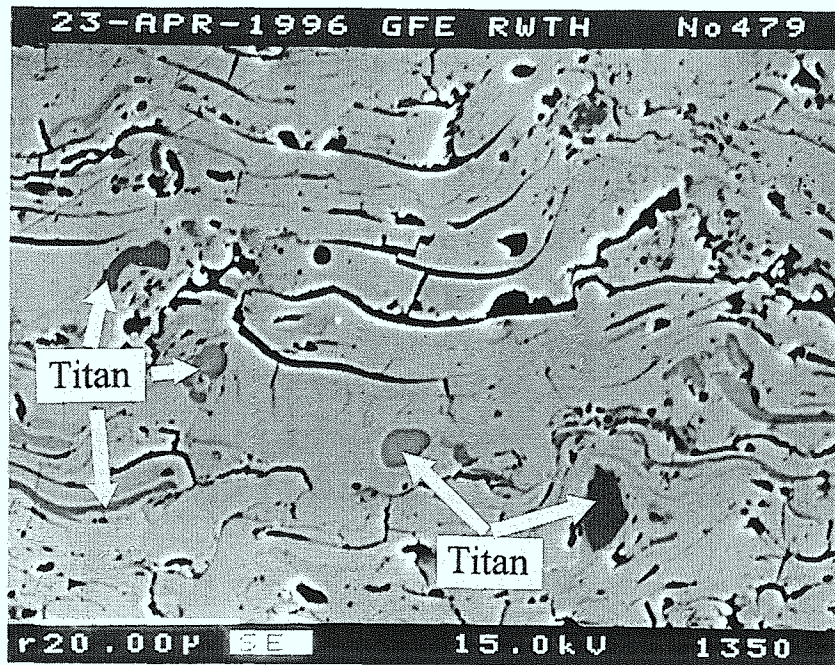


Bild 6-6: Sekundärelektronenbild einer Chromschicht mit 17,7 slpm Reaktivgas gespritzt

An diesem Gefügeausschnitt wurde auch eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse durchgeführt, die einen hohen Gehalt an Titanverunreinigungen offenbart, der durch vorhergehende Versuche eingeführt wurde. Die Titanverunreinigung ist insgesamt nicht hoch genug, um Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm zu verursachen, aber tritt an einzelnen Stellen auf.

Dabei wird festgestellt, daß der Stickstoff vor allem an das Titan gebunden ist, das eine höhere Affinität gegenüber Stickstoff besitzt als Chrom. Titannitrid ist thermodynamisch stabiler als Chromnitrid, da der Betrag der freien Bildungsenthalpie größer ist.

Der Sauerstoff dagegen ist mehrheitlich an Chrom gebunden, unter anderem weil das Pulver bereits 0,71 Gew.-% mitbringt. Das führt zu einem Widerspruch, da Sauerstoff aus thermodynamischen Gründen ebenfalls stärker von Titan aufgenommen werden sollte. Verunreinigungen sind also nach Möglichkeit auszuschließen, insbesondere solche Materialien, die wie Stickstoffgetter wirken, sie geben aber hier im Vergleich der Werkstoffe Hinweise auf das jeweilige Reaktionsverhalten. Wie noch in Kapitel 8 näher erläutert wird, neigt Titan in stärkerem Maße zur Nitridbildung als Chrom.

7. Aufstickungsverhalten von austenitischem Edelstahl

7.1 Einfluß des Stickstoffkammerdruckes

Nach der gleichen Systematik wie für Titan und Chrom wurde auch das austenitische Edelstahlpulver der Bezeichnung 316 L bei drei Kammerdrücken verspritzt. Die resultierenden Stickstoff- und Sauerstoffgehalte sowie die Mikrohärtten und Dichten der Schichten sind in Tabelle 7-1 wiedergegeben.

Tabelle 7-1: Stickstoff- und Sauerstoffgehalte, Mikrohärtte und Dichte der 316 L-Schichten

Kammerdruck [mbar]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärtte [HV _{0,2}]	Dichte [gcm ⁻³] (%th. D.)
267	0,35	0,26	270 ± 22	7,12 (89,9)
600	0,19	0,1	285 ± 33	7,64 (96,1)
933	0,22	0,09	263 ± 33	7,07 (88,9)

Der Stickstoffgehalt der Schichten ist gegenüber dem Ausgangspulver von 0,08 Gew.-% angehoben. Auch der Sauerstoffgehalt ist von 0,08 Gew.-% im Pulver leicht gestiegen, wobei er im Vergleich zu APS gespritzten Schichten, die von Ebert et al. /128/ untersucht wurden, deutlich niedriger ist. Im Hinblick auf ein gutes Korrosionsverhalten ist ein niedriger Sauerstoffgehalt von Vorteil.

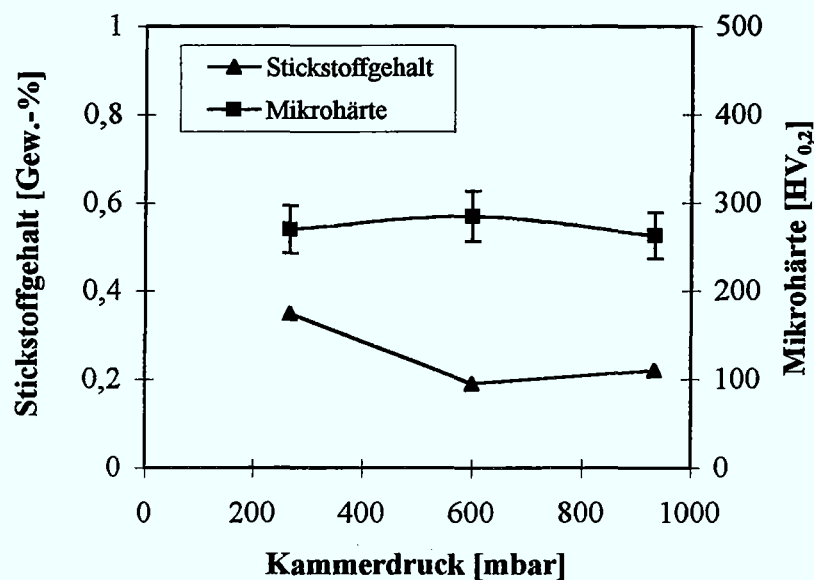


Bild 7-1: Stickstoffgehalt und Mikrohärtte von 316 L-Schichten abhängig vom Kammerdruck

In Bild 7-1 sind die Verläufe des Stickstoffgehaltes und der Mikrohärtigkeit graphisch veranschaulicht, wobei in Abhängigkeit vom Kammerdruck für beide Kurven keine deutliche Tendenz erkennbar ist. Die leicht erhöhte Mikrohärtigkeit von $285 \text{ HV}_{0,2}$ trotz niedrigstem Stickstoffgehalt von 0,19 Gew.-% ist auf die höchste Dichte dieser Schicht im Vergleich zu den anderen zurückzuführen. Insgesamt ist die Dichte für VPS-gespritzte Schichten als zu gering anzusehen und weist auf nicht optimierte Spritzparameter hin, wie anhand des Gefüges in Bild 7-2 durch einige unaufgeschmolzene Partikel bestätigt wird. Der ausgewaschene Spalt im Interface macht die schlechte Haftung von Edelstahl auf unlegiertem Stahl deutlich, die auf dem großen Unterschied im Wärmeausdehnungsverhalten beruht. In diesem Fall ist der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht größer als der des Substrates, so daß die Schicht unter Zugspannung steht.

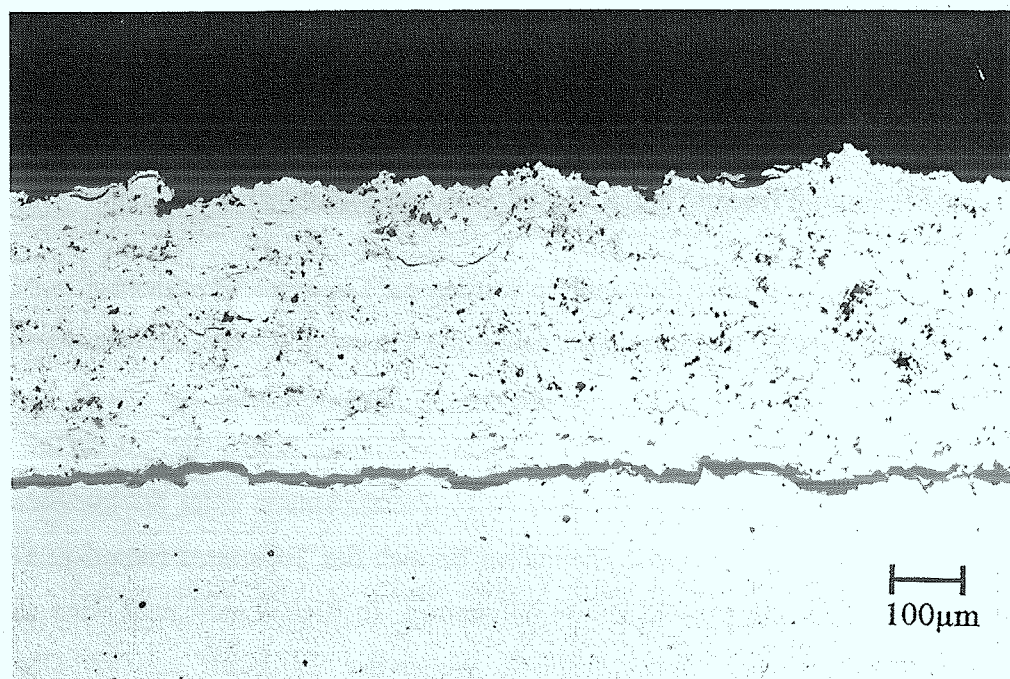


Bild 7-2: Gefügeaufnahme einer 316 L-Schicht bei 267 mbar gespritzt

Die Röntgenbeugungsdiagramme aller Proben weisen die legierte austenitische Phase und eine ferritische Phase auf. Eine Verschiebung der Peaks durch Stickstoffaufnahme im Gitter konnte bei diesen geringen Gehalten nicht nachgewiesen werden.

Ein interessanter Effekt ergibt sich bei Variation der Substrattemperatur: Bisher wurde bei den Untersuchungen mit Titan, Chrom und Edelstahl das Pulver auf das kalte unbeheizte Stahlsubstrat aufgetragen, wobei die Temperatur im Verlauf des Spritzens ansteigt. In einem ergänzenden Versuch wurde das Substrat unter Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Plasmaflamme bis zur Rotglut erhitzt (Die Temperatur konnte bei diesen Versuchen nicht gemessen werden). Erst dann wurde das 316 L-Pulver mit den üblichen Parametern bei

267 mbar aufgespritzt. Das Resultat zeigt Bild 7-3, wo sich eine graue Phase am Interface zum Substrat entlangzieht.

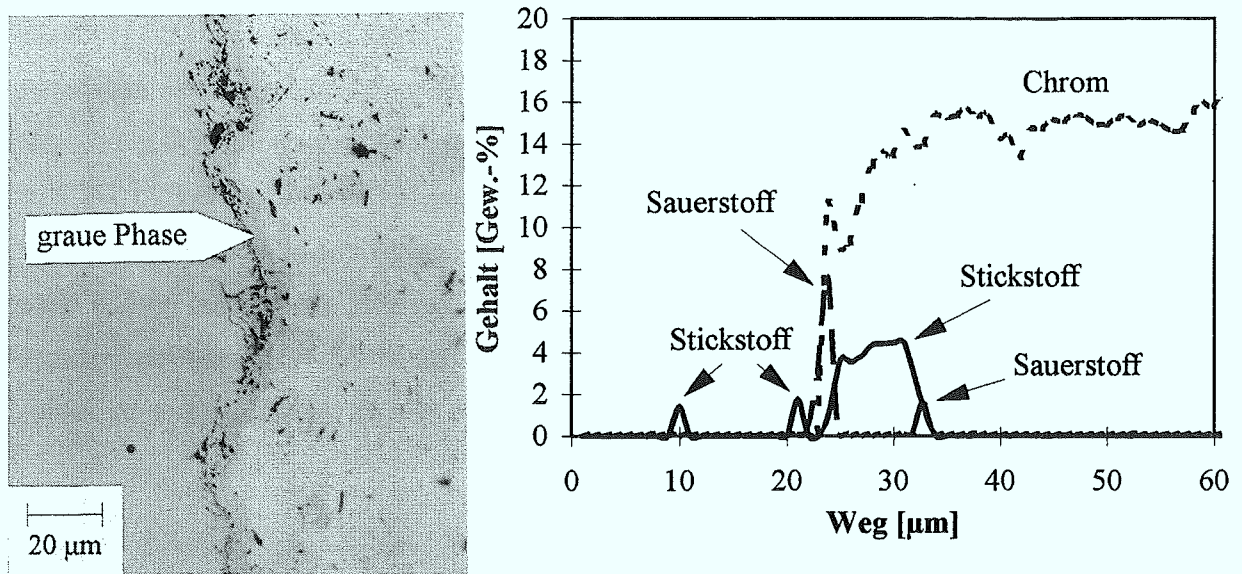


Bild 7-3: Graue Phase am Interface (links) und Linienprofile der Elemente Chrom, Stickstoff und Sauerstoff (rechts) durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse wurden die Linienprofile verschiedener Elemente über das Interface hinweg analysiert, von denen die Elemente Chrom, als wichtigstes Legierungselement des austenitischen Edelstahles, sowie Stickstoff und Sauerstoff in Bild 7-3 aufgezeichnet sind. Links im Substrat des unlegierten Stahles finden sich lokale Stickstoffanreicherungen, da das Substrat mit Hilfe einer Ar/N₂-Plasmaflamme unter Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde. Das Gefüge im oberflächennahen Bereich des Substrates entspricht vermutlich dem eutektoiden Gemenge aus Ferrit und Eisennitrid. In Richtung Schicht wird ein starker Anstieg von Sauerstoff und Chrom ermittelt, wobei der Sauerstoff von der Oberflächenoxidation des Substrates stammt. Die Abnahme des Sauerstoffes ist von einer Stickstoffzunahme begleitet, mit der zuerst ein Chromrückgang und dann ein erneuter Chromanstieg einhergeht. Die Zone der hohen Stickstoffkonzentration ist etwa 7 µm ausgedehnt und bildet die erste Lage der Schicht. Innerhalb des Stickstoffplateaus bildet die Chromkonzentration einen Gradienten mit ansteigendem Charakter ins Schichtinnere. Da Chrom nach der elektrochemischen Spannungsreihe Eisenoxid reduziert, wird die Diffusion von Chrom aus dem Edelstahl zum Substrat bzw. dessen Oxidschicht vermutet. Die Folge ist eine Chromoxidbildung am Interface mit einer Chromverarmung dahinter in der Schicht. Die graue Phase in Bild 7-3 wird als chromnitridhaltig interpretiert, da der gemessene Stickstoffgehalt etwa zehnmal höher als das Lösungsvermögen des Stahles (0,4 Gew.-%) ist. Ferner steigt das atomare Ver-

hältnis Stickstoff zu Chrom auf 1, was der Verbindung CrN entspricht. Schließlich deuten die graue Farbe der Phase und Reflexe im Röntgenbeugungsspektrum auf die Bildung von CrN.

7.2 Untersuchung zum Einsatz des Plasma-Reaktors

Die zweite Versuchsreihe verwendete auch für das Edelstahlpulver den Plasma-Reaktor. Die ermittelten Werte des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes, Mikrohärtte und Dichte sind Tabelle 7-2 zu entnehmen.

Tabelle 7-2: Stickstoff- und Sauerstoffgehalte, Mikrohärtte sowie Dichte der 316 L-Schichten

Reaktivgasmenge [slpm]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]	Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	Mikrohärtte [HV _{0,2}]	Dichte [gcm ⁻³] (%th. D.)
5,9	1,29	0,27	340 ± 37	7,16 (90,1)
11,8	1,26	0,21	309 ± 52	7,14 (89,8)
17,7	1,18	0,20	324 ± 30	7,00 (88,1)

Der Einsatz des Plasma-Reaktors sorgt für eine signifikante Steigerung des Stickstoffgehaltes gegenüber der vorherigen Versuchsreihe. Damit liegen die ermittelten Gesamtgehalte deutlich über dem Lösungsvermögen des austenitischen Edelstahles von 0,4 Gew.-%, wie in Kapitel 2.4 berechnet wurde. Mit der Stickstofferhöhung ist auch eine Mikrohärttezunahme im Vergleich zu den Schichten ohne Reaktor zu verzeichnen, wobei sich die Werte mit der gewählten Reaktivgasmenge nicht wesentlich verändern, wie Bild 7-4 zeigt.

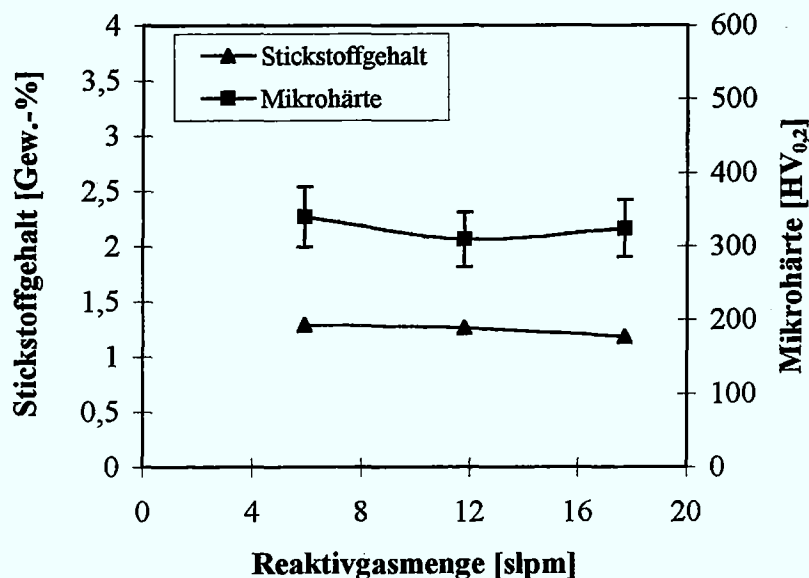


Bild 7-4: Stickstoffgehalt und Mikrohärtte unter Einsatz des Plasma-Reaktors mit verschiedenen Reaktivgasmenngen gespritzt

Die Röntgenbeugungsdiagramme der 316 L-Schichten, die mit bzw. ohne Reaktor gespritzt wurden, zeigen in Bild 7-5 signifikante Veränderungen:

- Der ferritische Anteil ist durch die Stickstoffaufnahme zurückgegangen, wie nach dem Schäffler-Diagramm (Kapitel 2.4, S. 16) vorhergesagt wurde.
- Das austenitische Gitter ist infolge der Stickstofflösung stark aufgeweitet und zeigt eine Peakverschiebung und -verbreiterung durch Gitterspannungen.
- Ausscheidungen von Nitriden sind zu beobachten, wobei Cr_2N und Fe_2N isotyp sind und fast gleiche Gitterkonstanten haben, so daß eine Trennung der Röntgenreflexe nicht möglich ist. Cr_2N ist thermodynamisch begünstigt, aber die Aufnahme von Eisen in den Mischkristall ist nicht auszuschließen. Bei Verwendung des Reaktors tritt außerdem CrN in geringer Menge auf.

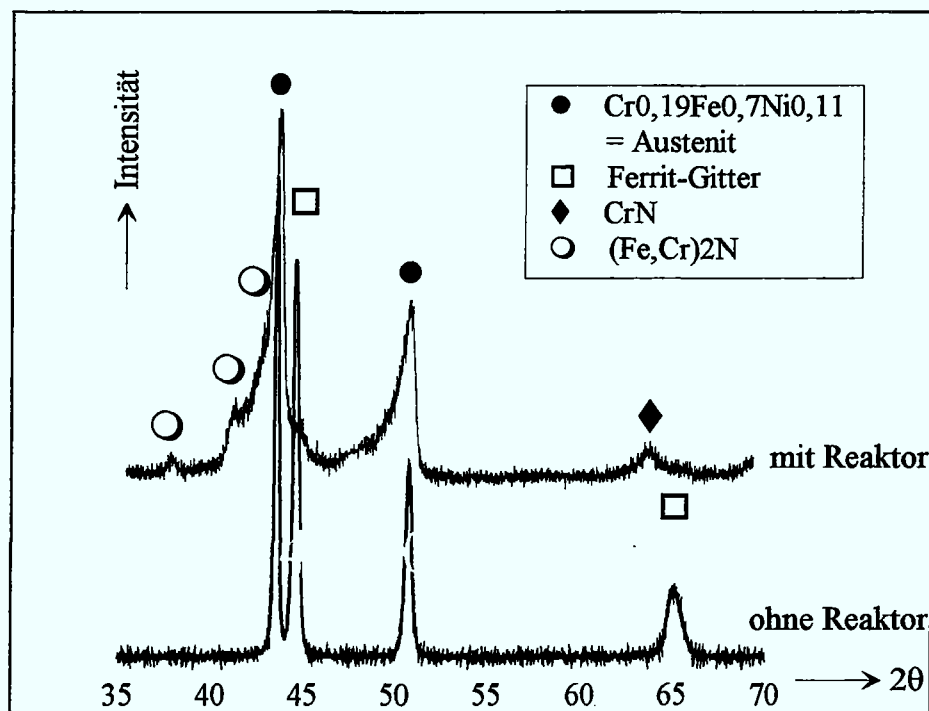


Bild 7-5: Röntgenbeugungsspektren von 316 L-Schichten mit bzw. ohne Reaktor gespritzt

Die Ausscheidung von Nitriden ist wegen einer Verschlechterung des Festigkeits- und Korrosionsverhaltens bei Edelstählen nicht erwünscht. Durch eine geeignete Parametervariation ist jedoch mit dem Plasma-Reaktor die Möglichkeit gegeben, den Stickstoffgehalt zu kontrollieren, um eine maximale Stickstofflösung im Austenitgitter zu erreichen.

Die Quantifizierung der Elemente Chrom, Eisen, Stickstoff und Sauerstoff mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse im Gefügequerschnitt ist in Bild 7-6 dargestellt. Die wellenlängendispersive Röntgenanalyse erfaßt jeweils eines der Elemente, wobei helle Bereiche eine hohe Konzentration des Elementes wiedergeben. Der Stickstoff ist danach an den Stellen zu

finden, wo der Eisengehalt reduziert ist bzw. der Chromgehalt relativ höher ausfällt. Diese Kombination von Chrom und Stickstoff stützt auch die These der Chromnitridausscheidung statt einer Eisennitridausscheidung. Gleichzeitig ist an den Stellen eine Sauerstoffanreicherung zu beobachten, wo auch Chrom und Stickstoff verstärkt auftreten. Eine Chromoxidverbindung, wie z. B. Cr_2O_3 , konnte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht nachgewiesen werden.

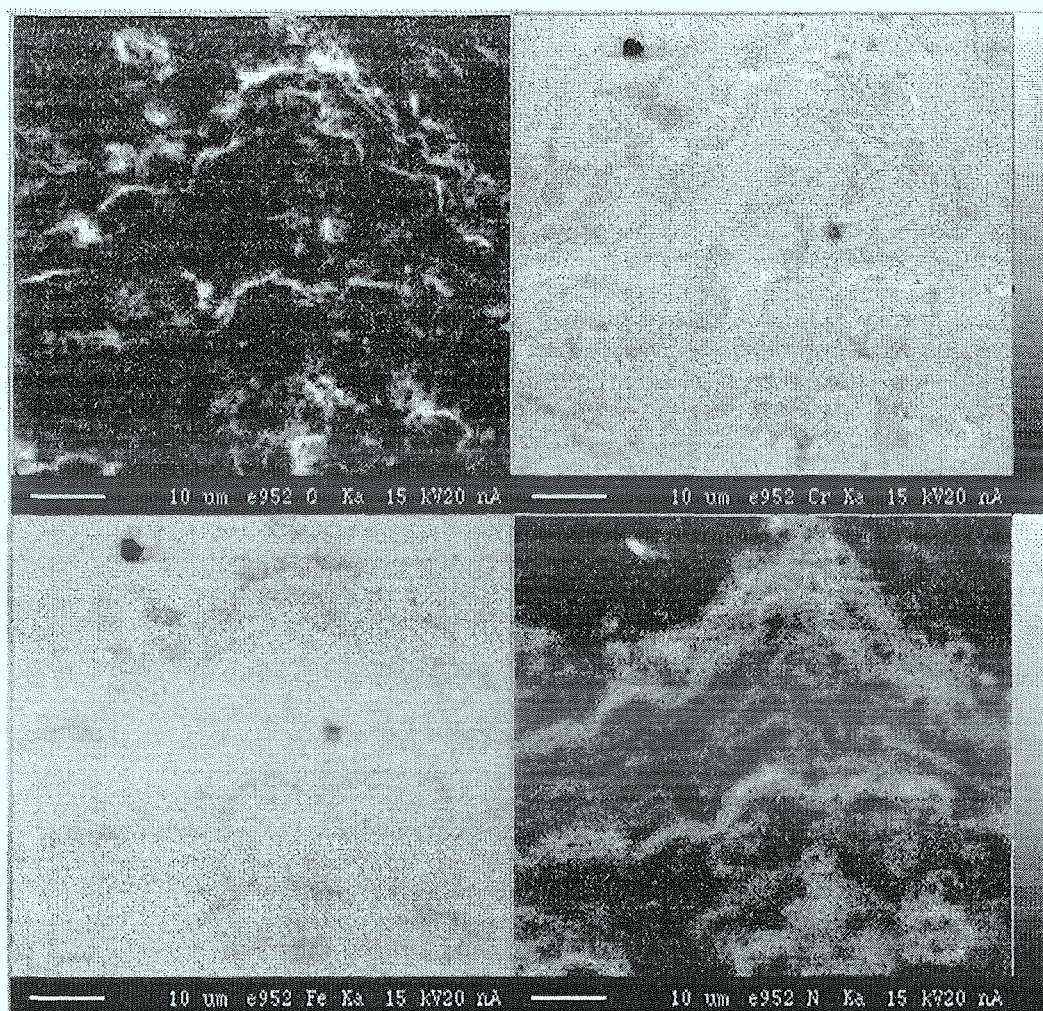


Bild 7-6: Elektronenstrahl-Mikroanalyse eines 316 L-Gefüges mit 5,9 slpm N_2 -Reaktivgas gespritzt: Sauerstoff (oben links), Chrom (oben rechts), Eisen (unten links) und Stickstoff (unten rechts)

8. Vergleichende Betrachtung der Werkstoffe Silicium, Titan, Chrom und Edelstahl

Die vorliegende Arbeit konnte einige Aspekte zum reaktiven Plasmaspritzen der ausgewählten Werkstoffe Silicium, Titan, Chrom und Edelstahl unter Stickstoffatmosphäre untersuchen. In diesem Kapitel werden Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten zusammengefaßt und durch Betrachtung thermodynamischer Daten Schlußfolgerungen gezogen.

Beim Plasmaspritzen des **Siliciumpulvers** sind folgende Abhängigkeiten von Prozeßparametern bestimmt worden:

Stickstoffdruck: Steigender Druck bewirkt keine Steigerung der Reaktionsrate vermutlich infolge reaktionshemmender Versiegelung der Oberfläche durch das Reaktionsprodukt Nitrid.

Substrattemperatur: Den stärksten Einfluß auf die Nitridreaktion besitzt die Substrattemperatur, insbesondere mit Erreichen des Siliciumschmelzpunktes. Unterhalb dieser Temperatur scheinen auch Eisenverunreinigungen eine Nitridierung durch die Bildung niedrigschmelzender Eisensilicide zwischen den Lamellen zu fördern. Oberhalb von 1250°C überwiegt der Einfluß der Temperatur auch die Wirkung von Eisenverbindungen. Aufgrund der dominanten Einflußnahme durch den Parameter der Substrattemperatur während des Spritzprozesses, wird auf die vorherrschende Nitridbildung **nach** der Abscheidung auf dem Substrat geschlossen.

Temperaturzeit: Da die Nitridbildung über die Diffusion von Stickstoff in flüssigem Silicium gesteuert ist, erhöht eine verlängerte Reaktionszeit die Umsetzungsrate zu Siliciumnitrid.

Pulverbeschaffenheit: Die untersuchten Parameter Pulvermorphologie bzw. -oberfläche und Sauerstoffgehalt wirken sich in der Anfangsphase der Reaktion aus. Ein erhöhter Sauerstoffgehalt reduziert den anfänglichen Nitridgehalt, während nach Entfernung der Oxidschicht das Verhalten wie für das weniger oxidierte Pulver verläuft. Eine größere, weil gebrochene Oberfläche, steigert die Nitridbildung während der ersten Reaktionsphase.

Für die übrigen Materialien lassen sich nur Aussagen in bezug auf den Stickstoffdruck und die Verwendung des Plasma-Reaktors treffen. Für **Titanpulver** wird folgendes festgestellt:

Stickstoffdruck: Signifikanter Einfluß des Druckes, der mit Erhöhung zur deutlichen Stickstoffaufnahme führt. Neben der Stickstofflösung im Titangitter ist die Verbindung TiN vorherrschend.

Plasma-Reaktor: Im Vergleich zum Stickstoffdruck ist die Wirkung des Reaktors gering. Das zusätzlich eingeführte Gas erzeugt möglicherweise eine Kühlung, die das Auftreten der Verbindung Ti_2N fördert.

Für das reaktive Plasmaspritzen von Titan läßt sich festhalten, daß ein Teil während des Fluges reagiert, da aufgestickte Teilchen kugelförmig in die Schicht eingebaut werden. Ein weiterer Teil nimmt auf dem Substrat Stickstoff auf, wobei die Menge vom umgebenden Stickstoffdruck kontrolliert wird.

Beim **Chrompulver** sieht das Verhalten etwas anders aus:

Stickstoffdruck: Ein deutlicher Einfluß des Kammerdruckes ist nicht erkennbar.

Plasma-Reaktor: Dieser fördert im Vergleich die Nitridbildung stärker, wobei beide Chromnitride, CrN und Cr_2N , auftreten. Eine kühlende Wirkung des Reaktivgases scheint die bei hohen Temperaturen instabile Verbindung CrN zu begünstigen. Obwohl der Stickstoff an lamellare Gefügebestandteile gebunden ist, kann die Stickstoffaufnahme im Flug stattfinden, da das stabile Chromnitrid Cr_2N einen niedrigeren Schmelzpunkt als Chrom besitzt und schmelzflüssig abgeschieden werden kann. Dies steht im Kontrast zum System Titan-Stickstoff (Kapitel 2.2), wo eine Stickstofferhöhung einen starken Anstieg der Schmelztemperatur zur Folge hat.

Schließlich wird das Reaktionsverhalten des legierten **Edelstahles** betrachtet:

Stickstoffdruck: Eine Abhängigkeit als Funktion des Kammerdruckes wird nicht verzeichnet.

Substrattemperatur: Beim Spritzen auf ein vorgeheiztes Substrat wird eine Stickstoffanreicherung der ersten Schichtlage beobachtet, wobei eine Ausscheidung von Chromnitrid wahrscheinlich ist.

Plasma-Reaktor: Die Stickstoffnahme wird deutlich erhöht, wobei einerseits Stickstoff im Austenitgitter gelöst wird und außerdem Chromnitride ausscheiden. Letztere sind gegenüber Eisennitrid stabiler. Der ferritische Anteil geht zurück, wie nach dem Schäffler-Diagramm (Kapitel 2.4, Bild 2-6) erwartet wird. Die Einflußnahme des Reaktors weist auch hier auf eine verstärkte Aufstickung des Pulvers während des Partikelfluges hin.

Die Experimente haben das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Materialien während des Plasmaspritzens gezeigt. Anhand ihrer thermodynamischen Daten wird nach Zusammenhängen gesucht, aus denen sich allgemeine Regeln ableiten lassen. Betrachtet wird die Reaktion des Metalles M mit gasförmigem Stickstoff unter Bildung des Metallnitrides:



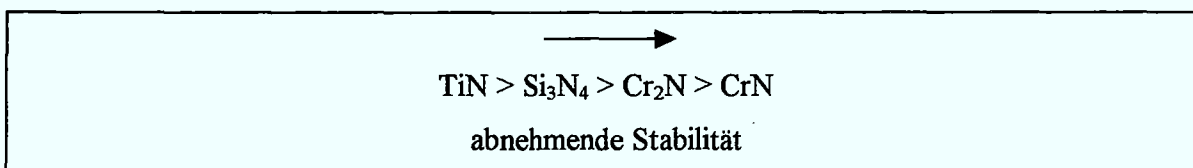
In Tabelle 8-1 sind die Bildungsenthalpie ΔH_f und die freie Bildungsenthalpie ΔG_f der betrachteten Nitride aufgeführt, die aus Tabellenwerken entnommen wurden bzw. aus dort erhaltenen Werten berechnet wurden [129, 130]. Da die Enthalpie dem Wärmeinhalt eines Systems entspricht, macht ΔH Aussagen über die relative Stärke der chemischen Bindung, die umso größer ist, je größer der Betrag der negativen Bildungsenthalpie ist. Die Differenz der freien Enthalpie ΔG gibt die Tendenz einer Reaktion an spontan abzulaufen [131], was nur im Fall einer negativen Größe erfolgt.

Tabelle 8-1: Bildungsenthalpie ΔH_f und freie Bildungsenthalpie ΔG_f verschiedener Nitride

	$1/4 \text{ Si}_3\text{N}_4$	TiN	CrN	Cr_2N	Fe_4N
$\Delta H_f [\text{kJmol}^{-1}]$	-186,2	-337,8	-117,2	-126,4	-11,1
$\Delta G_f [\text{kJmol}^{-1}]$	-161,6	-309,2	-92,8	-103,5	3,7

Thermodynamische Daten über Ti_2N konnten nicht ermittelt werden. Da der Existenzbereich von Ti_2N in bezug auf Zusammensetzung und Temperatur relativ klein ist, war die Umsetzung unter den Versuchsbedingungen ebenfalls gering (s. Kapitel 5). Eine technische Bedeutung ist bislang auch nicht bekannt, so daß auf die Darstellung verzichtet werden kann. Die Chromnitride sind nicht nur für das binäre System Chrom-Stickstoff (Kapitel 2.3) bedeutsam, sondern auch für den untersuchten legierten Stahl, dessen wichtigstes Legierungselement Chrom ist. Nach dem Eisen-Stickstoff-Diagramm [45] liegt bei Stickstoffgehalten bis zu 20 at.-% als stabiles Eisennitrid Fe_4N vor, dessen Bildung aufgrund eines positiven Wertes für ΔG_f nicht eintritt. Bei den folgenden Betrachtungen wird daher auf Eisennitrid verzichtet, weil das Legierungselement Chrom die stärkere Neigung hat sein Nitrid zu bilden. Im Vergleich zu anderen Legierungsbestandteilen wie Nickel und Molybdän besitzt Chrom ebenfalls die höhere Stabilität, wie anhand der Bildungsenthalpien abgeschätzt werden kann [132].

Für die Stabilität der Nitride läßt sich folgende Reihe aufstellen:



Die Stabilität einer Verbindung, die aufgrund der beginnenden Zersetzung mit steigender Temperatur abnimmt, ist außerdem mit dem Partialdruck des Stickstoffes verknüpft. Dieser steigt im gleichen Maße wie die Zersetzung des Nitrides. In Bild 8-1 ist der Stickstoffpartialdruck einiger Nitride darunter TiN, Si_3N_4 und CrN als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt.

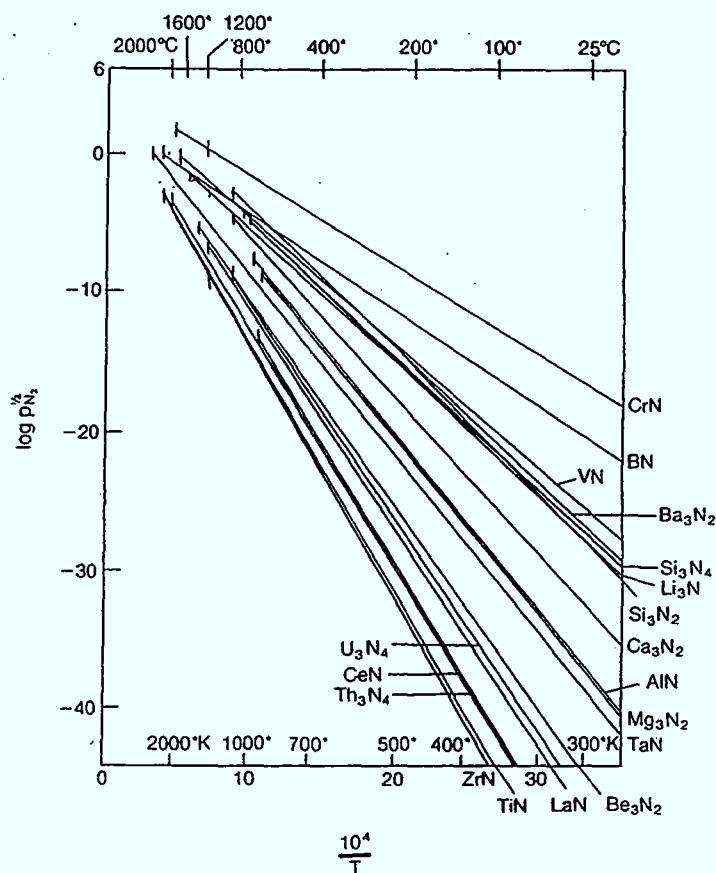
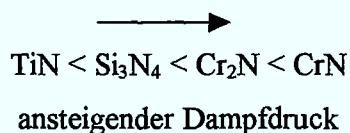
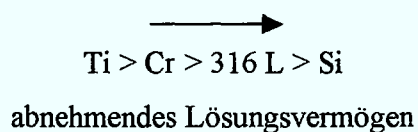


Bild 8-1: Stickstoffpartialdruck als Funktion der Temperatur für mehrere Nitride /132/

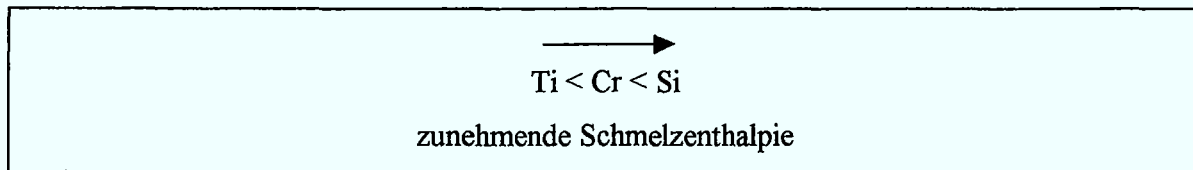
Nach Knacke /129/ liegt der Dampfdruck von Cr_2N , das in Bild 8-1 nicht eingezeichnet ist, unterhalb dessen von CrN, so daß die Reihenfolge lautet:



Eine weitere wichtige Größe ist das Stickstofflösungsvermögen der entsprechenden Metalle bzw. Legierungen, d. h. die Fähigkeit Stickstoff im Gitter aufzunehmen, das sich wie folgt anordnen läßt:

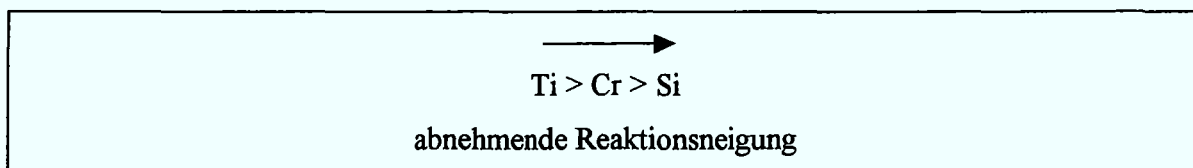


Eine ähnliche Anordnung läßt sich für die Schmelzenthalpie der reinen Metalle aufstellen:



Im Vergleich der drei Werkstoffe Titan, Chrom und Silicium stellt sich Titan als das Element mit der größten Stabilität des Nitrides, kleinsten Stickstoffdampfdruckes, größtem Lösungsvermögen und der geringsten Schmelzenthalpie dar. Titan kann relativ leicht aufgeschmolzen werden, nimmt leicht Stickstoff in sein Gitter auf und hat die größte treibende Kraft zur Bildung von Titannitrid. Im Gegensatz dazu weist Silicium zwar eine relativ hohe Nitridbildungsneigung auf, aber auch einen hohen Dampfdruck, eine äußerst geringe Stickstofflöslichkeit und eine hohe Schmelzenthalpie. Die starke Tendenz Siliciumnitrid zu bilden, wird durch ungünstiges Aufschmelzverhalten und das geringe Lösungsvermögen erschwert. Die diffusionshemmende Nitridschicht kann nur bei Anwesenheit von flüssigem Silicium ausgeglichen werden.

Das Reaktionsverhalten von Chrom liegt zwischen Titan und Silicium, da die Chromnitride die geringste Stabilität besitzen, das Lösungsverhalten und die Schmelzenthalpie aber bei mittleren Werten liegen. Zusammenfassend lassen sich die drei Elemente nach ihrer Reaktionsneigung unter Plasmaspritzbedingungen aufreihen:



Die Tendenz zur Nitridbildung, ausgedrückt durch die Änderung der freien Enthalpie ΔG , ist nicht das entscheidende Kriterium für ein reaktives Verhalten im Plasmaspritzprozeß. Vielmehr ist ein hohes Lösungsvermögen des Metalles, verbunden mit einer leichten Aufschmelzbarkeit, erforderlich, um beim Plasmaspritzen ein hohes Maß an Stickstoffaufnahme zu erreichen.

In Bild 8-2 sind die Mikrohärtten der plasmagespritzten Schichten in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt für die vier Werkstoffe Silicium, Titan, Chrom und Edelstahl gemeinsam dargestellt, ohne die jeweiligen Herstellungsbedingungen zu berücksichtigen. Bei allen Schichten ist ein Anstieg der Mikrohärtte mit zunehmendem Stickstoffgehalt zu verzeichnen, der jedoch unterschiedlich stark ausfällt. Die geringste Zunahme zeigen die Chromschichten, während Stickstoff in den Titanschichten die größte Steigerung der Mikrohärtte bewirkt.

Für Siliciumschichten mit Siliciumnitridanteilen wurde bereits in Kapitel 4.4.1 die Gültigkeit der linearen Mischungsregel gezeigt. Auch die übrigen Schichtsysteme zeigen nach Bild 8-2 ein lineares Verhalten ihrer Mikrohärtte als Funktion des Stickstoffgehaltes. Die Stickstoffwerte

von Chrom und Edelstahl liegen jeweils so eng zusammen, daß die Aufstellung einer linearen Funktion immer möglich wäre und daher keine sinnvolle Aussage ergibt.

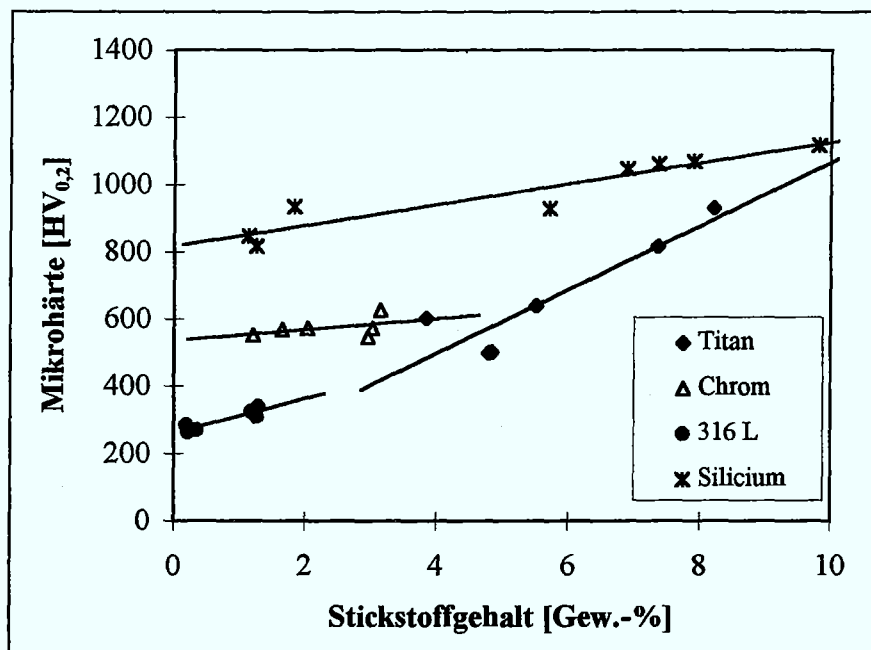


Bild 8-2: Mikrohärte plasmagespritzter Schichten in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt

Im Fall von Titan sind die Stickstoffgehalte über einen größeren Zusammensetzungsbereich verteilt, so daß sich unter Hinzunahme der Grenzwerte von Titan mit ca. 100 HV und von Titannitrid mit 2100 HV folgende empirische Funktion aufstellen läßt:

$$HV = 149,7 + 87,3 [\%N] \quad (37)$$

In bezug auf das reaktive Plasmaspritzen von Siliciumpulver und der Silicium/Siliciumnitrid-Mischpulver in kontrollierter Stickstoffatmosphäre finden sich keine vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur, so daß die erzielten Ergebnisse bislang ohne Konkurrenz sind. Über das reaktive Plasmaspritzen der übrigen Werkstoffe Titan, Chrom und Edelstahl wurden dagegen vereinzelt Ergebnisse veröffentlicht. Die hier erreichten Stickstoff- und Härtewerte für Titan- bzw. Chromschichten decken sich gut mit Angaben von Jäger et al. /68, 105/, wobei jedoch in dieser Arbeit eine stärkere Differenzierung zwischen den auftretenden Nitridphasen vorgenommen wurde. Für den Edelstahl 316 L ergeben sich erwartungsgemäß unter Stickstoffatmosphäre deutlich verringerte Sauerstoffgehalte, während die Stickstoffwerte mit denen von Ebert et al. /127/ vergleichbar sind. Mit Einsatz des Plasma-Reaktors konnten jedoch die bislang höchsten Stickstoffgehalte in plasmagespritzten Schichten dieses austenitischen Edelstahles erzielt werden.

9. Zusammenfassung

Das reaktive Plasmaspritzen zählt zu den neuen Entwicklungen der thermischen Spritzverfahren, das Synthese und Schichtabscheidung eines Werkstoffes in einem Schritt vereinigen soll. Demnach eignet es sich besonders zur Verarbeitung von Materialien ohne stabilen Schmelzpunkt oder mit thermischer Instabilität. Von technischem Interesse sind nitridische Systeme, die im allgemeinen gute Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden die Werkstoffe Silicium, Titan, Chrom und ein legierter austenitischer Edelstahl (X2CrNiMo17132) ausgewählt, die unter stickstoffhaltiger Atmosphäre verspritzt wurden.

Das Reaktionsverhalten von Silicium wurde im Hinblick auf die Einflußparameter Stickstoffkammerdruck, Substrattemperatur, Reaktionszeit und Pulverbeschaffenheit untersucht. Mit steigendem Kammerdruck sanken die Stickstoffgehalte in den Schichten, was nach Literaturvergleich auf die Bildung reaktionshemmender Nitridschichten auf der Siliciumoberfläche zurückgeführt wird, da bei hohem Druck eine hohe Zahl von Keimen gebildet werden. Oberhalb einer Substrattemperatur von 1250°C steigt die Nitridbildungsrate signifikant an, was mit der Entstehung von Flüssigphasen begründet wird. Als vorherrschender Mechanismus wird Stickstoffdiffusion in flüssigem Silicium identifiziert, der den schnellsten Transport von Stickstoff zur Reaktionsfront ermöglicht. Indizien für die Anwesenheit der Flüssigphase sind der starke Anstieg der Nitridbildung mit Erreichen des Siliciumschmelzpunktes und die Bildung der β -Modifikation des Siliciumnitrids. Außerdem wurde die Umwandlung von α - zu β -Si₃N₄ beobachtet, wenn α -Si₃N₄ dem Ausgangspulver zugemischt wurde. Schließlich zeigt auch die Entstehung von β -SiC am Graphitsubstrat die Präsenz von flüssigem Silicium an. Dieser deutliche Einfluß der Substrattemperatur läßt den Schluß zu, daß die Nitridbildung im Fall von Silicium überwiegend nach der Abscheidung auf dem Substrat stattfindet.

Da der Plasmaspritzprozeß nicht nur durch eine kurze Verweildauer der Partikel im Plasma, sondern auch durch eine schnelle Erstarrung auf dem Substrat gekennzeichnet ist, wurde ein in-situ Tempverfahren entwickelt, daß dem System längere Reaktionszeiten ermöglicht. Dabei wechseln sich Pulverspritzzyklen und Temperung der Schicht mit Hilfe der Plasmaflamme ab. Der Stickstoffgehalt der Schichten verhält sich annähernd proportional zur Wurzel aus der Temperzeit. Im Gefüge bilden sich zunächst einzelne Siliciumnitridkörner, die mit längerer Temperzeit zu einem Netzwerk zusammenwachsen. Eine Oxidschicht auf den Pulverpartikeln verzögert ebenso wie eine geringe Oberfläche die Nitridbildung zu Beginn der Temperung. Nach der Entfernung der Oxidschicht verhalten sich oxidiertes und nichtoxidiertes

Pulver gleichsinnig. Die Verwendung von Mischungen aus Silicium- und Siliciumnitridpulvern erwies sich als geeignet, Schichten mit deutlich höherem Stickstoffanteil herzustellen, zumal die Gefüge wesentlich homogener wurden. Lediglich bei sehr hohen Siliciumnitridanteilen verschlechterte sich die Kohäsion der Schichten, da der Anteil der Bindephase Silicium zu gering war und auch keine Sinterung stattfand.

Die Dichten und die Mikrohärten der Silicium-/Siliciumnitridschichten folgen in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der linearen Mischungsregel für zweiphasige Verbundwerkstoffe. Die Gasdichtigkeit der Schichten kann allgemein als sehr gut bezeichnet werden, wobei Schichten mit Porosität (bei niedrigem Stickstoffgehalt) und schlechtem Schichtzusammenhalt (hoher Si_3N_4 -Anteil im Ausgangspulver) höhere Leckraten zeigten. Der Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit entspricht dem eines typischen Störstellenhalbleiters, wobei bei hohen Temperaturen die intrinsische Eigenleitung von Silicium nachgewiesen wurde, dessen Netzwerk die Leitfähigkeit trägt. Zunehmender Siliciumnitridanteil bewirkt allerdings eine Erniedrigung der effektiven Leitfähigkeit.

Die Untersuchung zum Reaktionsverhalten von Titan, Chrom und Edelstahl konnte nur die Parameter Stickstoffkammerdruck und Verwendung des Plasma-Reaktors erfassen. Dabei wurden frühere Untersuchungen bestätigt, wonach die Stickstoffaufnahme von Titan ganz wesentlich vom Stickstoffkammerdruck beeinflusst wird. Als vorherrschende Phase wird TiN gebildet, daneben wird auch etwas Ti_2N identifiziert. Der Plasma-Reaktor fördert im Vergleich zum umgebenden Stickstoffdruck die Stickstoffaufnahme nur wenig. Die Reaktionen finden teilweise auch in der Flugphase statt, da nitrierte Partikel in die Schicht eingebaut werden. Zusätzlich wird auch auf dem Substrat Stickstoff in die abgeschiedenen Lamellen aufgenommen.

Im Gegensatz dazu zeigt Chrom keine Abhängigkeit vom Stickstoffdruck, aber eine größere Förderung der Stickstoffaufnahme durch den Plasma-Reaktor. Die gebildeten Phasen sind CrN und Cr_2N , die lamellar im Gefüge eingebaut sind. Aufgrund des Einflusses des Plasma-Reaktors wird die Reaktion im Flug als dominanter Mechanismus favorisiert. Insgesamt sind die Stickstoffgehalte in den Schichten sehr gering, wobei ein Teil des Stickstoffes sogar an Titanverunreinigungen gebunden wurde, weil Titan eine größere Affinität zu Stickstoff besitzt als Chrom.

Schließlich wurde als technische Legierung ein austenitischer Edelstahl der Bezeichnung 316 L unter steigendem Kammerdruck verspritzt, wobei keine Abhängigkeit erkennbar war. Beim Spritzen auf ein vorgeheiztes Substrat bildete sich im Interface eine stickstoffreiche Zone, in der Chromnitridausscheidungen vermutet werden. In allen Gefügen finden sich die austenitische und eine ferritische Phase. Durch die erhöhte Aufstickung mit Hilfe des Plasma-Reaktors wird diese ferritische Phase stark dezimiert. Weiterhin wurde auch die Ausscheidung von

Chromnitriden festgestellt, die jedoch im Hinblick auf die positiven Eigenschaften des Edelstahles nicht erwünscht ist.

In bezug auf die Einbringung geringer Mengen Stickstoff in plasmagespritzte Schichten erweist sich das reaktive Plasmaspritzen als ein geeignetes Verfahren. Vor allem bei Edelstahl- und Titanschichten ist durch geringe Stickstoffaufnahme eine relativ große Verbesserung der Eigenschaften zu erzielen, wie anhand der Mikrohärtewerte gezeigt wird. Durch die Verwendung von Mischpulvern, die bereits einen Teil des gewünschten Reaktionsproduktes enthalten, kann der Anteil der nichtmetallischen Phase in den Schichten auf einfache Weise gesteigert werden. Am Beispiel von Silicium und Siliciumnitrid wurde der erfolgreiche Einsatz von Mischpulvern gezeigt, der auf andere Systeme übertragbar ist.

Ohne einen beträchtlichen und zeitintensiven Aufwand, den das vorgestellte Tempervverfahren benötigt, ist die Erreichung von phasenreinen Hartstoffschichten mit den vorhandenen Mitteln zur Zeit nicht möglich. Angesichts der Komplexität der Vorgänge während des Spritzprozesses wird auch ein heterogener Schichtaufbau infolge des uneinheitlichen Verhaltens des Pulvers nicht vermeidbar sein. Damit eine hohe Stickstoffaufnahme erzielt wird, muß das Material vor allem ein hohes Stickstofflösungsvermögen und eine leichte Aufschmelzbarkeit besitzen. Diese physikalisch-chemischen Eigenschaften müssen daher bei der Auswahl der Schichtsysteme berücksichtigt werden. Weitere Steigerungen der Nitridbildung können durch die Verwendung veränderter Ausgangsstoffe erreicht werden. Sehr feine Pulver weisen eine sehr hohe Reaktionsneigung auf, die auch während kurzer Reaktionszeiten zu hohen Umsetzungsraten führt. Voraussetzung dafür ist jedoch die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Pulver bzw. ihre Handhabung unter Schutzgasatmosphäre. Außerdem ist die Weiterentwicklung von geeigneten Pulverförderereinrichtungen für feine Pulver notwendig, die eine kontinuierliche Pulverströmung in die Plasmaflamme gewährleisten. Weiterhin wird der Einsatz von Materialien diskutiert, die sich während des Plasmaspritzprozesses leicht zersetzen und dabei sehr reaktive Spezies freisetzen. Für die Verarbeitung von Titan unter Stickstoffatmosphäre wird z. B. Titanhydrid vorgeschlagen /133/, das in Titan und Wasserstoff zerfällt.

Die Erzeugung phasenreiner nitridischer Hartstoffschichten durch reaktives Plasmaspritzen metallischer Ausgangsstoffe unter stickstoffhaltiger Atmosphäre konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht werden. Durch verschiedene Maßnahmen konnte jedoch eine Stickstoffaufnahme in gelöster Form und/oder als Nitrid erzielt werden, so daß die Mikrohärte der Schichten verbessert wurde. Anhand der Untersuchungen wurden auch wesentliche Einflußparameter des Prozesses und Unterschiede im Reaktionsverhalten der Werkstoffe geklärt.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag
TA-Projekt "Neue Werkstoffe", TAB-Arbeitsbericht Nr. 32, Januar 1995
- /2/ Weber, A. (Hrsg.):
Neue Werkstoffe
VDI Verlag, Düsseldorf 1989
- /3/ N.N.:
Keramikventile sind nun reif für die Großserienanwendung in der Automobilindustrie
Blick durch die Wirtschaft, 22.05.95
- /4/ Benninghoff, H.:
Anwendungsvisionen neuer Werkstoffe - Werkstoffe für Schlüsseltechnologien
des 21. Jahrhunderts
Technische Rundschau Nr. 39, 29.09.95
- /5/ Neumann, P.:
Stahl - ein traditioneller Werkstoff mit hohem Innovationspotential
Spektrum der Wissenschaften, Digest: Moderne Werkstoffe, März 1996, S.116-120
- /6/ Carlson, O. N.:
The N-Si (Nitrogen-Silicon) System
Bulletin of Alloy Phase Diagrams 11 (1990) No. 6, S. 569-573
- /7/ Wötting, G. und G. Ziegler:
Dichtes Siliciumnitrid: Physikalisch-chemische Grundlagen, Herstellung, Eigenschaften
und Anwendung, Teil I: Physikalisch-chemische Grundlagen
Sprechsaal 119 (1986) No. 4 S. 265-271
- /8/ Moulson, A. J.:
Review: Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties
J. Mat.Sci. 14 (1979) S. 1017-1051
- /9/ Singhal, S.C.:
Thermodynamic Analysis of High-Temperature Stability of Silicon Nitride
and Silicon Carbide
Ceramurgia International 2 (1976) No. 3 S. 123-130
- /10/ Maguire, H. G. und Augustus, P. D.:
The Detection of Silicon-Oxynitride Layers on the Surface of Silicon-Nitride Films by
Auger Electron Emission
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) S. 791-793
- /11/ Rahaman, M.N. und Moulson, A. J. :
The removal of surface silica and its effect on the nitridation of high-purity silicon
J. Mat. Sci. 19 (1984) S. 189-194

- /12/ Marcks, A.:
Einfluß von Sauerstoff auf die Nitridierungskinetik von Silicium
Dissertation, TU Berlin 1980
- /13/ Heinrich, J.:
Siliciumnitridkeramik
in: DKG - Technische Keramik, Hrsg. J. Kriegesmann
Dt. Wirtschaftsdienst Köln
- /14/ Barsoum, M.; Kangutkar, P. und M. J. Koczak:
Nitridation Kinetics and Thermodynamics of Silicon Powder Compacts
J. Am. Ceram. Soc. 74 [6] (1991) S. 1248-1253
- /15/ Pigeon, R. G.; Varma, A. und A. E. Miller;
Some factors influencing the formation of reaction-bonded silicon nitride
J. Mat. Sci. 28 (1993) S. 1919-1936
- /16/ Jennings, H. M. und M. H. Richman:
Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride
J. Mat. Sci. 11 (1976) S. 2087-2098
- /17/ Lindley, M. W.; Elias, D. P.; Jones, B. F. und K. C. Pitman:
Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength, Structure, and
Composition of Reaction-Sintered Silicon Nitride
J. Mat. Sci. 14 (1979) S. 70-85
- /18/ Longland, P. und A. J. Moulson:
The Growth of α - and β - Si_3N_4 Accompanying the Nitridation of Silicon Powder
Compacts
J. Mat. Sci. 13 (1978) Letters S. 2279-2280
- /19/ Boyer, M. S. und A. J. Moulson:
A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon
J. Mat. Sci. 13 (1978) 1637-1646
- /20/ Mukerji, J. und S. K. Biswas:
Effect of Iron, Titanium, and Hafnium on Second-Stage Nitriding of Silicon
J. Am. Ceram. Soc. 64 (1982) S. 549-552
- /21/ Moser, W.R.; Briere, D.S.; Correia, R. und G.A. Rosetti:
Kinetics of iron-promoted silicon nitridation
J. Mater. Res. 1[6] (1986) S. 797-802
- /22/ Kubaschewski, O.:
Iron-Binary Phase Diagrams
Springer Verlag Berlin und Verlag Stahleisen mbH Düsseldorf 1982 S. 136 ff.
- /23/ Jennings, H. M.:
Review - On reactions between silicon and nitrogen
J. Mat. Sci. 18 (1983) S. 951-967

- /24/ Michalowsky, L. (Hrsg.):
Neue keramische Werkstoffe
Dt. Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, Stuttgart 1994, S. 395 ff.
- /25/ Wötting, G. und G. Ziegler:
Dichtes Siliciumnitrid, Teil III/2: Eigenschaften und Anwendung
Sprechsaal 123 (1990) No. 11 S. 1102-1113
- /26/ Merkel, M. und K.-H. Thomas:
Technische Stoffe
VEB Fachbuchverlag Leipzig 1988, 3. Auflage
- /27/ Kieffer, R.; Jang, G. und P. Ettmayer:
Sondermetalle
Springer-Verlag Wien/New York 1971
- /28/ Ziegler, G.; Heinrich, J. und G. Wötting:
Review - Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride
J. Mat. Sci. 22 (1987) S. 3041-3086
- /29/ Salmang, H. und H. Scholze:
Keramik, Teil 1 und 2
Springer Verlag Berlin 1983, 6. Auflage
- /30/ Wriedt, H. A. und J. L. Murray:
The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System
in: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys ed. by J.L. Murray
ASM International Ohio 1987 S. 176-185
- /31/ CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0
Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1995
- /32/ Holleck, H.:
Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißmindernde Hartstoffschichten
in: H. Fischmeister und H. Jahn (Hrsg.): Hartstoffschichten zur Verschleißminderung
DGM Informationsgesellschaft mbH Oberursel 1987 S. 25-44
- /33/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Titan
Verlag Chemie Weinheim 1962, 8. Auflage S. 271 ff.
- /34/ Rother, B. und J. Vetter:
Plasmabeschichtungen und Hartstoffschichten
Dt. Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1992
- /35/ Fromm, E. und E. Gebhardt:
Gase und Kohlenstoff in Metallen
Springer-Verlag Berlin 1976

- /36/ Barin, I. und O. Knacke:
Thermochemical Properties of Inorganic Substances I
Springer-Verlag Berlin 1973
- /37/ Steffens, H. D. und M. Dvorak:
Post Treatment of Vacuum Plasma Sprayed Titanium Coatings by Plasmanitriding
Thermal Spray Coatings: Properties, Processing and Applications ed. by T.F. Bernecki
ASM International Ohio 1992
- /38/ Venkatraman, M. und J.P. Neumann:
Cr-N (Chromium-Nitrogen)
Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2 ed. by T.B. Massalski
ASM International 1990 S. 1293-1296
- /39/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Chrom Teil B,
Verlag Chemie Weinheim 1962, 8. Auflage S. 157 ff.
- /40/ Schulz, E. und E. Bergmann:
Properties and applications of ion-plated coatings in the system Cr-C-N
Surface and Coatings Technology 50 (1991) S. 53-56
- /41/ Navinsek, B.; Panjan, P. und A. Cvelbar:
Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings
Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) S. 155-161
- /42/ Downing, J. H.; Deeley, P. D. und R. F. Fichte:
Chromium and Chromium Alloys
in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A 7
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1986, S. 43 ff.
- /43/ Vetter, J.; Scholl, H. J. und O. Knotek:
(TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum evaporation
Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) S. 286-291
- /44/ Ettmayer, P. und W. Lengauer:
Nitrides in: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A 17
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991, S. 341-361
- /45/ Wriedt, H. A.; Gokcen, N. A. und R. H. Nafziger:
Fe-N (Iron-Nitrogen)
Binary Alloy Phase Diagrams S. 1079-1082
- /46/ Speidel, M. O.:
Stickstofflegierte Stähle - eine Übersicht
M. O. Speidel und P. J. Uggowitzer (Hrsg.): Ergebnisse der Werkstoff-Forschung
Band 4: Stickstofflegierte Stähle
Verlag Thubal-Kain Zürich 1991 S. 1-17
- /47/ Feichtinger, H. und X.-H. Zheng:
Thermodynamik und Verfahrenstechnik der Herstellung von Stickstoff-Stählen
M. O. Speidel und P. J. Uggowitzer (Hrsg.): Ergebnisse der Werkstoff-Forschung,
Band 4: Stickstofflegierte Stähle, Verlag Thubal-Kain Zürich 1991 S. 19-32

- /48/ Stein, G. und J. Menzel:
Herstellung, Weiterverarbeitung und technische Anwendungsmöglichkeiten massiv aufgestickter Stähle
M. O. Speidel und P. J. Uggowitzer (Hrsg.): Ergebnisse der Werkstoff-Forschung Band 4: Stickstofflegierte Stähle
Verlag Thubal-Kain Zürich 1991 S. 33-45
- /49/ Uggowitzer, P. J. :
Ultrahochfeste austenitische Stähle
M. O. Speidel und P. J. Uggowitzer (Hrsg.): Ergebnisse der Werkstoff-Forschung Band 4: Stickstofflegierte Stähle
Verlag Thubal-Kain Zürich 1991 S. 87-101
- /50/ Hawk, J. A.; Simmons, J. W. und J. C. Rawers:
Effect of Nitrogen Alloying on the Microstructure and Abrasive Wear of Stainless Steel
Journal of Materials Engineering and Performance 3 (1994) S. 259-272
- /51/ Berns, H.; Ehrhardt, R. und S. Siebert:
Einsatzhärten mit Stickstoff für nichtrostende Wälzlager und Werkzeuge
Mat.-wiss. und Werkstofftech. 27 (1996) S. 25-36
- /52/ Rennhard, C.; Uggowitzer, P. und M.O. Speidel:
Eigenschaften pulvermetallurgischer und aus der Gasphase aufgestickter Stähle
M. O. Speidel und P. J. Uggowitzer (Hrsg.): Ergebnisse der Werkstoff-Forschung Band 4: Stickstofflegierte Stähle
Verlag Thubal-Kain Zürich 1991 S. 141-152
- /53/ Forch, K.; Stein, G. und J. Menzel:
Technologies of Newly Developed High-Nitrogen Steels
Preprints of 2nd International Conference "High Nitrogen Steels" (HNS 90)
Aachen, October 1990, ed. by G. Stein und H. Witulski, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1990 S.258-267
- /54/ Lugscheider, E. und P. Jokiel:
Zukunftsweisende Tendenzen im Thermischen Spritzen
Ingenieur-Werkstoffe 5 (1993) Nr. 5/6 S.70-72
- /55/ Haefer, R. A.:
Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1987 S. 219 ff
- /56/ Herman, H.:
Plasmagespritzte Beschichtungen
Spektrum der Wissenschaften, Nov. 1988 S. 102-108
- /57/ Vardelle, M.; Vardelle, A. und P. Fauchais:
Spray Parameters and Particle Behavior Relationship during Plasma Spraying
J. Thermal Spray Technol. 2 (1) 1993 S. 79-92
- /58/ Heine, B.:
Thermisch gespritzte Schichten
Metall 49 (1995) Nr. 1 S. 51-57

- /59/ Lugscheider, E.:
Vorlesungsumdruck Beschichtungstechnik
Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften, RWTH Aachen, 1995
- /60/ Steffens, H. D.; Wielage, B. und J. Drozak:
Grenzflächenphänomene und Haftung bei thermisch gespritzten Verbundwerkstoffen
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 21 (1990) S. 185-194
- /61/ Pawlowski, L.:
The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings
John Wiley & Sons, Chichester 1995
- /62/ Lugscheider, E.; Weber, T. und P. Jokiel:
Gute Chancen für neue Werkstoffe
Maschinenmarkt, Würzburg 96 (1990) 38 S. 112-117
- /63/ Smith, R. W. und R. Novak:
Advances and Applications in U.S. Thermal Spray Technology,
I. Technology and Materials
Powder Metallurgy International 23 (1991) No.3 S. 147-155
- /64/ Lugscheider, E. und P. Jokiel:
Plasmaspritzen - Verfahren, Anwendungen, Entwicklungen
Metall 47 (1993) Nr. 3 S. 230-236
- /65/ Lugscheider, E. und U. Westermann:
Werkstoff- und Prozessentwicklung in der Beschichtungstechnik
Ingenieur-Werkstoffe 5 (1993) Nr. 3 S. 42-45
- /66/ Jäger, D.:
Spritztechnische Verarbeitung von Refraktärmetallen und Refraktärhartstoffen für
Korrosions- und Verschleißschutzanwendungen
Dissertation, RWTH Aachen 1989
- /67/ Malléner, W. und D. Stöver:
Einfluß des Druckes bis 2 bar beim Plasmaspritzen auf die Schichteigenschaft von
Borkarbid, Thermische Spritzkonferenz, Aachen, 3.-5.März 1993
DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993, DVS-Berichte Band 152 S. 3-6
- /68/ Jäger, D. A.; Stöver, D. und W. Schlump:
High Pressure Plasma Spraying in Controlled Atmosphere up to Two Bar
Proceedings of 13th International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA,
28 May - 5 June 1992, S. 69-74
- /69/ Steffens, H. D. und K. N. Müller:
Structure and properties of arc-sprayed titanium, niob and molybdenum coatings
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) No. 4 S. 735-740
- /70/ Mohanty, M. und R. W. Smith:
Plasma Spray Processing of TiC-Reinforced Coatings for Wear Protection
Proceedings of 8th National Thermal Spray Conference Houston, Texas, USA,
11-15 September 1995 S. 561-569

- /71/ Smith, R. W.; Lugscheider, E.; Jokiel, P.; Müller, U.; Merz, J. und M. Wilbert:
Synthesis of Composite Materials by Reactive Plasma Spray Processing
Proceedings of National Thermal Spray Conference Anaheim, Kalifornien, USA,
7.-11. Juni 1993, S. 439-444
- /72/ Smith, R. W.:
Reactive Plasma Spray Forming for Advanced Material Synthesis
Powder Metallurgy International 25 (1993) No. 1 S. 9-16
- /73/ Fauchais, P. et al.:
High Pressure Plasmas and Their Application to Ceramic Technology
in: Plasma Chemistry IV, Topics in Current Chemistry 107
Springer Verlag Berlin Heidelberg 1983
- /74/ Marchandise, H.:
Plasmatechnologie - Grundlagen und Anwendung
Dt. Verlag für Schweißtechnik (DVS) GmbH Düsseldorf 1970
- /75/ Vardelle, A.; Fauchais, P. und N. J. Themelis:
Oxidation of Metal Droplets in Plasma Sprays
Proceedings of 8th National Thermal Spray Conference Houston, Texas, USA,
11-15 September 1995 S. 175-180
- /76/ Smith, R. W. und R. Knight:
Reactive Plasma Spray Forming of Nitride/Nitrogen Composite Materials
Proceedings of 11th International Symposium on Plasma Chemistry Vol. 1,
Loughborough, UK, 1993, S. 139-144
- /77/ Tsunekawa, Y.; Okumiya, M. und T. Kobayashi:
Synthesis of Chromium Nitride In Situ Composites by Reactive Plasma Spraying with
Transferred Arc
Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference Kobe, Japan,
22-26 May 1995 S. 755-760
- /78/ Mutasim, Z. Z. und R. W. Smith:
Reactive Plasma Spray Forming
Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications ed. by T.F. Bernecki,
ASM International Ohio 1992 S. 273-279
- /79/ Jiang, X. L.; Gitzhofer, F.; Boulos, M. I. und R. Tiwari:
Induction Plasma Reactive Deposition of Tungsten and Titanium Carbides
Proceedings of 7th National Thermal Spray Conference Boston, Massachusetts, USA,
20-24 June 1994 S. 451-456
- /80/ Smith, R. W. und Z. Z. Mutasim:
Reactive Plasma Spraying of Wear-Resistant Coatings
Journal of Thermal Spray Technology 1(1) (1992) S. 57-63
- /81/ Lugscheider, E.; Müller, U. und P. Jokiel:
Werkstoffsynthese durch reaktives Plasmaspritzen
G. Leonhardt und G. Ondracek (Hrsg.): Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde
DGM Verlag Oberursel 1993 S. 699-706

- /82/ Liang, X.; Lavernia, E. J.; Wolfenstine, J. und A. Sickinger:
Microstructure Evolution during Reactive Plasma Spraying of MoSi_2 with Methane
Journal of Thermal Spray Technology 4 (3) (1995) S. 252-260
- /83/ Smith, R. W.:
Persönliche Mitteilung, 1995
- /84/ Lugscheider, E. und R. Mathesius:
Verschleißschutz für anspruchsvolle Kunststoffoberflächen
RWTH-Themen: Werkstofftechnik und Materialwissenschaften 2/94 S. 36-39
- /85/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Edition Vol. A8
Verlag VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1987 S. 159-190
- /86/ Groß, H.-J.:
Vergleich simulierter und gemessener Eigenspannungen in temperaturkontrolliert
hergestellten Plasmaspritzschichten
Dissertation RWTH Aachen 1994, Jül 2957
- /87/ Weichert, L. et al.:
Temperaturmessung in der Technik
Lexika-Verlag Grafenau 1978, 2. Auflage
- /88/ Göpel, W.; Hesse, J. und J. N. Zemel (Hrsg.):
Sensors, Vol. 4: Thermal sensors ed. by Ricolfi, T. und J. Scholz
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1990
- /89/ Michulitz, M.:
Analyse von C, S und O, N, Ar in metallischen und nichtmetallischen Proben
Interner Bericht der Zentralabteilung für chemische Analysen im Forschungszentrum
Jülich GmbH
- /90/ Atkinson, A. und A. J. Moulson:
Some Important Variables Affecting the Course of the Reaction between Silicon
Powder and Nitrogen
Science and Ceramics Vol. 8, British Ceramic Society 1976 S. 111-121
- /91/ Jovanovic, Z.; Kimura, S. und O. Levenspiel:
Effects of Hydrogen and Temperature on the Kinetics of the Fluidized-Bed Nitridation
of Silicon
J. Am Ceram. Soc. 77 (1994) [1] S. 186-192
- /92/ Naidich, J. V.:
The Wettability of Covalent Solids by Liquid Metals
Progress in Surface and Membrane Science 14 (1981) S. 421
- /93/ Produktinformation Graphit, Ringsdorff-Werke GmbH, Bonn
- /94/ Werkstoffblätter Mannesmannröhren-Werke AG, Düsseldorf

- /95/ Ondracek, G.:
Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger
Werkstoffe
Z. Werkstofftech. 8 (1977) S. 240-246
- /96/ Bossert, J. und G. Ondracek:
Betrachtungen zur Gefügesystematik
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 26 (1995) S. 560-568
- /97/ Habig, K. H.:
Verschleiß und Härte von Werkstoffen
Carl Hanser Verlag, München Wien 1980
- /98/ Frey, H. und G. Kienel (Hrsg.):
Dünnschichttechnologie
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1987
- /99/ Kirner, K.:
Härteprüfung thermisch gespritzter Schichten
DVS-Berichte Band 175, S. 98-102
- /100/ Edelmann, C.:
Vakuumtechnik - Grundlagen und Anwendungen
Hüthig Verlag Heidelberg 1985
- /101/ Eckardt, T.; Malléner, W. und D. Stöver:
Reactive Plasma Spraying of Silicon in Controlled Nitrogen Atmosphere
Proc. Seventh National Thermal Spray Conference, Boston, MA., USA
ASM International, 1994, S. 515-519
- /102/ Atkinson, A.; Moulson, A. J. und E. W. Roberts:
Nitridation of High-Purity Silicon
J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) S. 285-289
- /103/ Riley, F.L.:
Nitridation and Reaction Bonding
in: Nitrogen Ceramics ed. by F.L. Riley
Leyden: Noordhoff International 1977, NATO ASI Series. E. 23 S. 265-288
- /104/ Myhre, B. und K. Motzfeldt:
Kinetics of the Nitridation of Silicon
in: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides ed. by R. Freer
Kluwer Academic Publishers Dordrecht, NL, 1990 S. 29-44
- /105/ Jäger, D.; Schlump, W. und B. Mehren:
Phasenbildung beim reaktiven Plasmaspritzen
Thermische Spritzkonferenz TS 96, Essen, DVS-Berichte Band 175, 1996 S. 14-18
- /106/ Eckardt, T.; Malléner, W. und D. Stöver:
Influence of a Reactive Nitrogen Atmosphere on Plasma Sprayed Silicon Coatings
Proceedings of Third European Congress on Thermal Plasma Processes
Aachen, Germany, VDI Berichte 1166, 1995 S. 341-348

- /107/ Li, J.G. und H. Hausner:
Wetting of Silicon Nitride by Molten Silicon
in: Euro-Ceramics II, Vol. 1: Basic Science and Processing of Ceramics
ed. by G. Ziegler und H. Hausner, DKG e.V.
Proc. of 2nd Europ. Ceram. Soc. Conf. 11.-14.9.1991, Augsburg, S. 165-170
- /108/ Li, J.G. und H. Hausner:
Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting Behavior of Silicon Nitride by Molten Silicon
Journal of the European Ceramic Society 9 (1992) S. 101-105
- /109/ Barsoum, M.W. und P.D. Ownby:
The effect of oxygen partial pressure on the wetting of SiC, AlN and Si₃N₄ by Si and a method for calculating the surface energies involved
in: Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems
ed. by J.A. Pask & A. Evans, Plenum Press New York, USA, 1981, S. 457-466
- /110/ Lugscheider, E.; Limbach, R.; Liden, A. und J. Lodin:
Plasmaspraying of silicon nitride (Si₃N₄)
Congress High Temperature Materials for Power Engineering 24.-27.9.1990, Liège, Belgien, S. 877-880
- /111/ Eckardt, T.; Malléner, W. und D. Stöver:
Entwicklung plasmagespritzter Silicium-/Siliciumnitridschichten durch in situ Nitridierung
Thermische Spritzkonferenz TS 96, 6.-8.03.96, Essen, Germany, DVS-Berichte Band 175, 309-312 (1996)
- /112/ Chiang, Y.M.; Messner, R. P.; Terwilliger C.D. und D.R. Behrendt:
Reaction-formed silicon carbide
Materials Science & Engineering A 144 (1991) S. 63-74
- /113/ Narayan, J.; Raghunathan, R.; Chowdhury R. und K. Jagannadham:
Mechanism of combustion synthesis of silicon carbide
J. Appl.Phys. 75 (11) 1994 S. 7252-7257
- /114/ Delannay, F.; Froyen, L. und A. Deruyttere:
Review - The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites
J. Mat. Sci. 22 (1987) S. 1-16
- /115/ Wang, H. und G. S. Fischman:
In Situ Synthesis of Silicon Carbide Whiskers from Silicon Nitride Powders
J. Am Ceram. Soc. 74 [7] (1991) S. 1519-1522
- /116/ Wang, H.Y. und G.S. Fischman:
Thermochemical studies of the reactions between silicon nitride and carbon
Thermochimica Acta 207 (1992) S. 201-208
- /117/ Gogotsi, Y. G.:
Review - Particulate silicon nitride-based composites
J. Mat. Sci. 29 (1994) S. 2541-2556

- /118/ N.N.:
Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen
Leybold-Heraeus GmbH, Auflage 11/82
- /119/ Franke:
Die Strömung von Gasen in Lecks
in: Lecksuche/Dichtigkeitsprüfung
Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., Berlin 1990
- /120/ Weißmantel, C. und C. Hamann:
Grundlagen der Festkörperphysik
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1989 3. Auflage
- /121/ Landolt-Börnstein:
Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 17: Halbleiter,
Teilband a: Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V-Verbindungen
Springer-Verlag Berlin 1982
- /122/ Ohno, H. und Y. Katano:
Electrical Properties of Silicon Nitride
Materials Science Forum 47 (1989) S. 215-227
- /123/ Yatsurugi, Y.; Akiyama, N. und Y. Endo:
Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and
Oxygen in Semiconductor Silicon
J. Electrochem. Soc. 120 (1973) S. 975-979
- /124/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Teil Silicium B
Verlag Chemie Weinheim 1970 S. 95 ff.
- /125/ Racette, J. H.:
Intrinsic Electrical Conductivity in Silicon Carbide
Physical Review 107 (1957) S. 1542-1544
- /126/ Atkinson, A. Leatt, P. J.; Moulson, A. J. und E. W. Roberts:
A mechanism for the nitridation of silicon powder compacts
J. Mat. Sci. 9 (1974) S. 981-984
- /127/ Lugscheider, E.; Remer, P.; Reymann, H.; Zhao, L. und R. W. Smith:
Reaktives, formgebendes Plasmastrahlen
Thermische Spritzkonferenz 96, 6.-8.03.96, Essen, Germany,
DVS-Berichte Band 175, 351-353 (1996)
- /128/ Ebert, K.; Karsten, C. und C. M. Verpoort:
Thermal Spraying of High Nitrogen Steels
Proceedings of International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, 1995
S. 1069-1074
- /129/ Knacke, O.; Kubaschewski, O. und K. Hesselmann:
Thermochemical Properties of Inorganic Substances
Springer Verlag Berlin 1991 2. Auflage

- /130/ Barin, I.:
Thermochemical data of pure substances
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1995 3. Auflage
- /131/ Fluck, E. und R.C. Brasted:
Allgemeine und anorganische Chemie
Quelle und Meyer Heidelberg 1984
- /132/ Mukerji, J.:
Nitride Ceramics
in: Chemistry of Advanced Materials ed. by C.N.R. Rao
Blackwell Scientific Publications London 1993 S. 169-196
- /133/ Smith, R.W.
Persönliche Mitteilung, 1995

Abkürzungen

α	Wärmeausdehnungskoeffizient
θ	Benetzungswinkel, Beugungswinkel
ρ	Dichte, spezifischer elektrischer Widerstand
σ	Grenzflächenspannung, spezifische elektrische Leitfähigkeit
Δp	Druckdifferenz
Δt	Meßzeit
316 L	Edelstahl der Bezeichnung X2CrNiMo17132, Nr- 1.4404
a	Aktivität
A	Fläche
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
CAPS	Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre
CVD	chemical vapor deposition
$c_N^{X_i}$	Äquivalenzfaktor
D	Diffusionskoeffizient
d	mittlere Länge der Eindruckdiagonalen
d_{10}, d_{50}, d_{90}	Partikelgröße, bei der 10 bzw. 50 bzw. 90 % der Partikel kleiner sind
E	Eigenschaft einer Phase
EDX	energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
EK 98	Bezeichnung für Graphitmaterial höchster Qualität
$e_N^{X_i}$	Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung
F	Prüfkraft
f_N	Aktivitätskoeffizient von Stickstoff
G	freie Enthalpie
GfE	Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie
H	Enthalpie
HV	Härte nach Vickers
I	elektrischer Strom
$I_\delta(hkl)$	Intensität im Röntgenbeugungsdiagramm des (hkl)-Reflexes der Phase δ
JCPDS	Standardkartei der Röntgenbeugungsspektren
k_s	Gleichgewichtskonstante
l	Abstand zwischen den Kontakten
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration

p_{N_2}	Stickstoffpartialdruck
P_P, L_L, V_V	Punktanteil, Linienanteil und Volumenanteil der Porosität im Gefüge
PVD	physical vapor deposition
Q	Heliumleckrate
r	Korrelationskoeffizient der linearen Regressionsanalyse, Stoßradius eines Gasteilchens
RBSiC	Reaktionsgebundenes Siliciumcarbid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPS	Reaktives Plasmaspritzen
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
r_N^{Xi}	Wechselwirkungsparameter 2. Ordnung
SiSiC	Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid
slpm	Einheit der Gasströmung: Standardliter pro Minute
T	Temperatur
U	elektrische Spannung
V	Volumen
VPS	Vakuumplasmaspritzen
$W_\alpha, W_\beta, W_{Si}$	Gewichtsanteile der Phasen α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 und Silicium
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
x	Eindringtiefe
$X_\alpha, X_\beta, X_{Si}$	Anteile der Phasen α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 und Silicium

Danksagung

Der überwiegende Teil der vorliegenden Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) in der Forschungszentrum Jülich GmbH. Einige Experimente und Untersuchungen wurden an der Drexel University in Philadelphia, USA, mit Unterstützung eines Doktorandenstipendiums des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) aus Mitteln des zweiten Hochschulsonderprogramms HSP II/AUFE durchgeführt.

Besonders danken möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dr. techn. E. Lugscheider vom Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen für das in mich gesetzte Vertrauen und die Übernahme des Hauptreferates. Herrn Univ.-Prof. em. Dr. rer. nat. Dr. h. c. H. Nickel danke ich für die wohlwollende Begleitung dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferates. Schließlich bedanke ich mich beim Vorsitzenden des Prüfungsausschusses, Herrn Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. W. König.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. D. Stöver für die Themenstellung, zahlreiche Diskussionen und Anregungen, sein persönliches Interesse an meiner Arbeit sowie die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Für seine Betreuung und engagierte Hilfestellung bei organisatorischen Problemen danke ich Herrn Dr. W. Malléner. Frau Dr. C. Funke hat mir mit Aufmunterung und wertvollen Anregungen bei der Korrektur dieser Arbeit sehr geholfen, dafür danke ich ihr besonders herzlich. Bei der Interpretation der elektrischen Leitfähigkeit hat mich vor allem Herr Dr. R. Vaßen unterstützt.

Stellvertretend für das „Center of the Plasma Processing of Materials“ möchte ich Herrn Dr. R. W. Smith dafür danken, daß ich an seinem Institut so freundlich aufgenommen wurde und die Möglichkeit zur Durchführung von Experimenten und zur Diskussion wissenschaftlicher Fragen erhielt.

Für die tatkräftige Unterstützung der Plasmaspritzversuche bin ich den Herren H. Adamietz und G. Romes zu Dank verpflichtet. Für die schnelle Lösung von mechanischen Problemen und die Probenfertigung danke ich Herrn R. Laufs, sowie Herrn V. Bader für sein Engagement bei meßtechnischen Fragen.

Zahlreiche Kollegen und Kolleginnen haben erfolgreich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und ich möchte ihnen herzlich dafür danken: Herrn P. Lersch für zahllose, sorgfältig durchgeführte Röntgenbeugungsanalysen, den Herren Dr. Heckner und Michulitz (ZCH) für die chemischen Analysen, Frau H. Moitroux für ihre Sorgfalt bei unzähligen Fotoarbeiten, Herrn H. Hoven für die Präparation wichtiger Proben, Frau A. Dreher für die Messung der Gasdichtigkeit, Herrn K.-H. Rauwald für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Herrn Dr. T. Serpekian, Herrn K. Bruch und Frau M. Thönnißen für die Untersuchungen am REM. Schließlich sorgten auch meine Mitdoktoranden dafür, daß ich mich am Institut wohlfühlt habe. Dafür bedanke ich mich bei den Herren U. von der Crone, Dr. M. Fübi, H. Gruhn, Dr. M. Hruschka, Dr. A. Kaiser, P. Mielke, Dr. C. Simons und R. Wilkenhöner. Allen nicht genannten Kollegen, Freunden und Verwandten, die mich in vielerlei Hinsicht unterstützt haben, sei hiermit auch gedankt.

Jül-3307
November 1996
ISSN 0944-2952