

Summary

Si-B-C-N ceramics obtained from two different polymer precursors, boron modified polyvinylsilazanes with chemical composition $(B[C_2H_4-Si(H)NH]_3)_n$ (denoted as MW-33) and $(B[C_2H_4Si(CH_3)NH]_3)_n$ (denoted as T2-1) respectively, were investigated. Highly crosslinked polymers were milled and sieved, and the powder particles were densified into green bodies by uniaxial warm pressing in a graphite die. After thermolysis in argon atmosphere, amorphous samples of quaternary Si-B-C-N ceramics were obtained. The processing conditions such as the *polymer particle size range, warm pressing temperature and holding time* were varied and optimized to obtain crack free ceramic bodies. The as-thermolized materials were annealed at temperatures of 1800 °C – 1900 °C in nitrogen atmosphere, during which the material undergoes densification, and phase transformation by crystallization. Several parameters including temperature, holding time and atmosphere affect the resulting composition and nanostructure, studied using X-ray diffraction, transmission electron microscopy and chemical.

MW-33 derived ceramics were heat treated at 1800 °C under the following conditions: (i) 1 h, 1 MPa N₂ (ii) 3 h, 1 MPa N₂ (iii) 1 h, 10 MPa N₂ and (iv) 3 h, 10 MPa N₂. It was observed that the crystallization kinetics strongly depends on the annealing conditions. That is, crystallinity increases with increasing annealing temperature and time. Likewise, the gas atmosphere, i.e., the nitrogen pressure plays an important role. The present X-ray diffraction, TEM and solid-state NMR data clearly demonstrate that a high nitrogen pressure of 10 MPa stabilizes the amorphous state, i.e., retards the crystallization of SiC

and suppresses the formation of Si_3N_4 nanocrystals. In general, a nitrogen pressure of 1 MPa was found to be sufficient to stabilize Si_3N_4 under these conditions. It was therefore concluded that with respect to crystallization an increased nitrogen pressure provides no benefit.

The T2-1 derived Si-B-C-N ceramics obtained were annealed at two different temperatures (1800 °C and 1900 °C) and for the two different holding times (3 h and 10 h) in order to investigate the influence of these processing parameters on the crystallization behavior. The influence of the size of the initial polymer particles was also investigated. The studies indicated that the extent of silicon nitride crystallization and its relative stability depend on the size of the polymer particles used. It was observed that the larger surface area of fine grained powders enables vapor phase reactions that contribute to the decomposition of the materials. A close observation of TEM bright field and low electron energy loss images shows that the larger SiC crystallites identified by the Si and C elemental maps contain striped contrast features, which are caused by stacking faults. This is due to the formation of SiC polytypes in the grains. Elastic modulus measurements of T2-1 derived ceramics as a function of warm pressing temperature (to consolidate the powder particles into green bodies) and annealing temperature (for crystallization) were carried out using ultrasonic phase spectroscopy. The measurements indicated a systematic increase in the elastic modulus due to increasing density with increasing warm pressing temperature from 250 °C to 330 °C and a systematic decrease in the elastic constants with increasing annealing temperature from 1800 °C to 2000 °C.

The latter is attributed to possible micro-cracking owing to shrinkage during crystallization.

Compression creep experiments on MW-33 derived material were performed in constant load and load change experiments. It could be seen that the creep rate decreases continuously with time and the dependence of the strain rate, $\dot{\epsilon}$, for the amorphous and nano-crystalline ceramics is similar, including the absence of any asymptotic behavior till 300 h of testing time. For the crystalline material the deformation rates are about one order of magnitude smaller than for the amorphous counterpart, which holds for the whole testing time. The deformation rates decreases by about $2\frac{1}{2}$ orders of magnitude reaching a value of 10^{-9} s^{-1} after 300 h at the end of the load experiment. Newtonian viscosities of amorphous and nano-crystalline Si-B-C-N ceramics derived from load change experiments were found to be very similar with values of 10^{15} to $10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 1400 °C. It was observed that the decreased strain rates in the crystallized materials as compared to the as-thermolyzed materials was mainly due to the densification as a result of annealing and structural changes in the matrix phase rather than due to the dispersion of the crystallites.

Compression creep experiments on T2-1 derived ceramics exhibit at the beginning of the creep experiments the same creep rates and similar time and temperature dependences of the strain rates. Strain rates in the order of as low as 10^{-9} s^{-1} was observed at 1350 °C after a duration of 300 h of creep testing time. However, at higher temperatures the strain rates becomes constant and even increases after longer durations. This behavior was attributed

to a strong influence of oxidation. The high creep resistance of the original non-oxide microstructure prevails for a while albeit oxidation starts from beginning of the test. At later stages, the creep resistance is compromised due to the softening of the load carrying bridges by oxidation. When the oxidation effects dominate, the creep curves tend to have a positive slope with increasing creep rates over time, as observed in the creep experiments carried out for this material which is reflected most significantly at 1500 °C. The oxidation behavior of these materials is dependent on the processing conditions, in particular, the size of the polymer particles used to compact the bulk body. If the ceramic can be processed in such a way that the number of open pore channels and the diameter of the open pores are minimized, the oxidation of these materials can be enormously reduced, and henceforth the creep resistance of the materials increased.

In conclusion the present study shows that the creep resistance of precursor-derived materials can be substantially increased by high temperature annealing.

Zusammenfassung

Die Herstellung der Si-B-C-N-Keramik erfolgt über zwei unterschiedliche polymere Vorstufen, ein Polysilazan mit der Summenformel $(B[C_2H_4-Si(H)NH]_3)_n$ (MW-33) und eines der Form $(B[C_2H_4Si(CH_3)NH]_3)_n$ (T2-1). Die hochgradig vernetzten Polymere wurden gemahlen, gesiebt und warmisostatisch zu Grünkörpern verpresst. Diese Grünkörper wurden dann mittels Thermolyse unter Argon in amorphe keramische Körper umgewandelt, wobei Prozessparameter wie die Temperatur beim Warmpressen und die Haltezeiten so variiert wurden, dass rissfreie Keramikkörper erhalten wurden.

Die amorphen Materialien wurden anschließend bei Temperaturen von 1800 - 1900 °C in Stickstoffatmosphäre getempert. Hierbei durchläuft die Keramik eine Nachverdichtung, Phasenseparation und Kristallisation. Das resultierende nanokristalline Gefüge wird durch die Parameter Zeit, Atmosphäre und Temperatur beeinflusst. Die vollständige Charakterisierung dieser Nanomaterialien beinhaltet Röntgenbeugungs-Untersuchungen (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und chemische Analyse, wobei es das Ziel ist, das Kristallisationsverhalten und seine Abhängigkeiten besser zu verstehen.

Die aus dem Precursor MW-33 hergestellten quaternären Si-B-C-N keramiken wurden unter folgenden Bedingungen wärmebehandelt: (i) 1 h, 1 MPa N₂, (ii) 3 h, 1 MPa N₂, (iii) 1 h, 10 MPa N₂, und (iv) 3 h, 10 MPa N₂. Es konnte beobachtet werden, dass die Kristallisationskinetik in der Weise von der Wärmebehandlung abhängt, dass der

Kristallisationsgrad zu höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten zunimmt. Außerdem spielt der Stickstoffdruck eine wichtige Rolle. Durch XRD, TEM und Festkörper-NMR kann gezeigt werden, dass der höhere Stickstoffdruck von 10 MPa den amorphen Zustand stabilisiert, indem die Kristallisation von SiC verzögert und diejenige von Si₃N₄ verhindert wird.

Um Si₃N₄ zu kristallisieren, ist ein Stickstoffdruck von 1 MPa ausreichend. Höhere Gasdrücke sind mit keinen weiteren Vorteilen verbunden, sondern führen im Gegenteil zur Rissbildung beim Schrumpfen der Probe während der Kristallisation.

Kristallisationsuntersuchungen an den Keramiken, die aus dem Precursor T2-1 synthetisiert wurden, zeigen außerdem, dass der Anteil an kristallisiertem Si₃N₄ und seine Stabilität von der Größe der benutzten Polymerpartikel abhängt. Es wurde beobachtet, dass durch die größere Oberfläche der feinkörnigen Polymerpulver eine Gasphasenreaktionen aktiviert wird, die zu einer Zersetzung von Si₃N₄ führt. TEM-Hellfeldaufnahmen und abbildende Elektronen-Energieverlustspektroskopie zeigen, dass die größeren SiC Kristallite Kontraststreifen aufweisen, die mit Stapelfehlern erklärt werden können. Der Grund für die Stapelfehler ist die Neigung von SiC, unterschiedliche Polytypen auszubilden. Messungen zum Elastizitätsmodul der T2-1 Keramik als Funktion der beim Warmpressen verwendeten Temperatur und als Funktion des Temperns wurden mittels Ultraschall-Phasenspektroskopie durchgeführt. Die Messungen zeigen eine systematische Zunahme des Elastizitätsmoduls mit zunehmender Dichte, d.h., zunehmender Presstemperatur von 250 bis 330 °C beim Warmpressen der

Polymerpulver. Zusätzlich wurde eine systematische Abnahme des E-Moduls bei ansteigender Glüh­temperatur von 1800 bis 2000 °C beobachtet.

Druckkriechversuche an dem MW-33 Keramiken wurden Proben zum einem durch Anlegen einer konstanten Last und zum anderen durch Lastwechselexperimente durchgeführt. Es kann gezeigt werden, dass die Zeitabhängigkeit der Verformungs­raten für amorphe und nanokristalline Keramik ähnlich ist, einschließlich der Abwesenheit des stationären Kriechregimes bis zu Versuchsdauern 300 h. Bei den kristallisierten Materialien ist die Deformationsrate ungefähr eine Größenordnung kleiner als bei den entsprechenden amorphen Materialien. Für die nanokristallinen Keramiken wird eine Zweieinhalbfache Abnahme der Deformationsrate gegenüber den amorphen Materialien beobachtet. Die Absolutwerte bewegen sich dabei in der Größenordnung von 10^{-9} s^{-1} nach 300 h bei 1400 °C/100 MPa. Die Newtonschen Viskositäten der amorphen und nanokristallinen Si-B-C-N-Keramiken, die in Lastwechselexperimenten gemessen wurden, zeigen ähnliche Werte wie bei kristallinen Proben; beide liegen im Bereich von $10^{15} - 10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 1400 °C. Es wurde beobachtet, daß die abnehmenden Dehnraten der kristallisierten, im Vergleich zu den pyrolisierten Materialien, hauptsächlich auf eine Verdichtung zurückzuführen war, die eher durch den Glühvorgang und durch strukturelle Veränderung in der Matrixphase, also durch die Dispersion der Kristallite hervorgerufen wurde.

Druckkriechversuche an den T2-1 Keramiken zeigen zu Beginn ähnliche Werte für die Deformationsrate und deren Zeit und Temperaturabhängigkeit. Bei 1350 °C wurden nach

300 h Kriechverformungsraten von weniger als 10^{-9} s^{-1} gefunden. Bei höheren Temperaturen und längeren Versuchsdauern wurde ein stark abweichendes Verhalten beobachtet, wonach die Dehnrate nach einiger Zeit konstant wird und dannach wieder anzusteigen. Dieses Verhalten konnte auf eine innere Oxidation der Proben während der Kriechbeanspruchung zurückgeführt werden. Das Oxidationsverhalten dieser Materialien ist von den Prozeßbedingungen, insbesondere von der Größe der verwendeten Polymerpartikel abhängig. Wenn es gelingt, die Keramiken so herzustellen, dass die offene Porosität und der Durchmesser der Poren herabgesetzt werden, kann das Oxidationsverhalten und das Langzeit-Kriechverhalten verbessert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Hochtemperaturwärmebehandlung die Kriechbeständigkeit der Precursor-Keramiken enorm verbessert.

References

- [47Koh] R. Kohlrausch, *Ann. Phys.(Leipzig)*, **12**, (1847), 393.
- [70Wil] G. Williams, and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, (1970), 80.
- [72Dav] R. W. Davidge, A. G. Evans, D. Gilling, and P. R. Wilyman, in “Special Ceramics 5”, edited by P. Popper (British Ceramic Association, Manchester, 1972) 329.
- [73Ver] W. Verbeck, *German offen*. 2218960, 1973.
- [73Mor] R. Morrell, and K. H. G. Ashbee, *J. Mater. Sci.*, **8**, (1973), 1253.
- [74Ver] W. Verbeck, G. Winter, *German offen*.2236078, 1974.
- [75Yaj1] S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, (1975), 931.
- [75Yaj2] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *Chem. Lett.*, (1975), 1209.
- [76Yaj] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature.*, 261, (1976), 683.
- [76Kin] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd Ed.; Wiley, New York, 1976.
- [80And] P. M. Andersen and A. E. Lord, *Mater. Sci. Eng.*, **44**, (1980), 279.
- [80Pat] J. P. Patterson and D. R. H. Jones, *Acta Metall.*, **28**, (1980), 675.
- [82Gra] P. Grassberger, and I. Procaccia, *J. Chem. Phys.*, **77**, (1982), 6281.
- [84Dal] B. J. Dalgleish, S. M. Johnson, and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**[11], (1984), 741.
- [84Por] F. Porz, F. Thümmeler, *J. Mat. Sci.*, **19**, (1984), 1283.
- [86Sch] G. W. Scherrer., “Relaxation in Glass and Composites”, Wiley, New York, 1986.
- [87Car] K. R. Carduner, R. O. Carter III , M. E. Milberg, G. M. Crosbie, *Anal. Chem.*, **59**, (1987), 2794.
- [88Gib] L. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 1st ed., Ch 5.3, Pergomon press, Oxford, 1988.
- [89Ash] M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **37**, (1989), 151.
- [90Ram] N. Ramakirshnan, V. S. Arunachalam, *J. Mater. Sci.*, **25**, (1990), 3930.
- [91Mar] P. S. Marchetti, D. Kwon , W. R. Schmidt, L. V. Interrenate, G. E. Maciel., *Chem. Mater.*, **3**, (1991), 482.

- [92Dui] P.A. Duine, J. Sietsma and A. van den Beukel, *Acta Metall. Mater.*, **40**, (1992), 743.
- [92Tei] H. Teichler, *Phys. Stat. Sol.(b)*., **172**, (1992), 325.
- [92Che] R. A. Cheville, and N. J. Halas, *Phys. Rev. B.*, **45**(8), (1992), 4548.
- [93Raj] R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*., **76**[9], (1993), 2147.
- [93Böh] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.*., **99**, (1993), 4201.
- [94Phi] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Sol.*., **98**, (1994), 172.
- [94Chr] M. Christ, A. Zimmermann, and F. Aldinger, *J. Mater. Res.*., **16**[7], (2001), 1994.
- [95Bill] J. Bill, and F. Aldinger, *Adv. Mater.*., **7**, No.9, (1995), 775.
- [95Phi] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Sol.*., (1995), 155.
- [95Lue] W. E. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. E. Krause, and G. G. Long, *J. Am. Ceram. Soc.*., **78**[8], (1995), 2085.
- [96Jal] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, *Composites Part A*, **27A**, (1996), 717.
- [96Rie] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dreßler, L. M. Ruswisch, J. Bill, and F. Aldinger, *Nature (London)*, **382**, (1996), 796.
- [97Bal] H.-P. Baldus and M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*., **36**, (1997), 328.
- [98Wan] A. Wanner, *Mat. Sci & Eng.* **A248**, (1998), 35.
- [98Wai] T. A. Wainuk, R. Busch, A. Masuhr, and W. L. Johnson, *Acta. Mater.*., **46**[15], (1998), 5229.
- [98Sch] J. Schuhmacher, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Chem. Mater.*., **10**, (1998), 3913.
- [98Kle] H. -J. Kleebe, D. Suttor, H. Müller, and G. Zeigler, *J. Am. Ceram. Soc.*., **81** [11], (1998), 2971.
- [98Lin] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe, and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*., **81**[5], (1998), 1349.
- [98Rie] R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*., **81**[12], (1998), 3341.
- [98Wai] T. A. Wainuk, R. Busch, A. Masuhr, and W. L. Johnson, *Acta. Mater.*., **46**[15], (1998), 5229.

- [99Wie] S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey and J. D. French, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **19**[13 – 14], (1999), 2273.
- [99Mat] K. Matsunaga, Y. Iwamoto, C. A. J. Fischer, and H. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, (1999), 1025.
- [99Lue] W. E. Luecke and S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**[10], (1999), 2769.
- [99Thu] G. Thurn, J. Canel, J. Bill and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (1999), 2317
- [00Chr] M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[12], (2000), 3025.
- [00Pen] J. Peng, H. J. Seifert and F. Aldinger, *Cer. Trans.*, **115**, (2000), 251.
- [00Chr1] M. Christ, G. Thurn, J. Bill and F. Aldinger, in "Ceramics- Processing, Reliability, Tribology and Wear, Euromat," edited by G. Müller, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000), 359.
- [00Wei] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, and F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **12**[3], (2000), 623.
- [00Yoo] K. J. Yoon, S. M. Wiederhorn and W. E. Luecke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[8], (2000), 2017.
- [01Ald] F. Aldinger, S. Prinz, N. Janakiraman, R. Kumar, M. Christ, M. Weinmann, and A. Zimmermann, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Syn.*, **10**[3], (2001), 249.
- [01Bil] J. Bill, T. W. Kamphowe, A. Müller, T. Wichmann, A. Zern, A. Jalowieki, J. Mayer, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, and F. Aldinger., *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, (2001), 777.
- [01Chr] M. Christ, A. Zimmermann, A. Zern, M. Weinmann and F. Aldinger, *J. Mater. Sci.* **36**, (2001), 5767.
- [01Cai] Y. Cai, A. Zimmermann, S. Prinz, A. Zern, F. Phillip, and F. Aldinger, *Scripta Mater.*, **45**[11], (2001), 1301.
- [01Mat] K. Matsunaga and Y. Iwamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**[10], (2001), 2213.
- [01Raj] R. Raj, L. An, S. Shah, R. Riedel, C. Fasel, and H. –J. Kleebe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**[8], (2001), 1803.
- [01Sch] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann , J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**(10), (2001), 809.
- [01Wan] Z. -C. Wang, F. Aldinger, and R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**[10], (2001), 2179.

- [02Bau] A. Bauer, M. Christ, Y. Cai, A. Zimmermann, and F. Aldinger (accepted for publication in *J. Am. Ceram. Soc.*).
- [02Cai] Y. Cai, A. Zimmermann, S. Prinz, and F. Aldinger, *J. Mater. Res.*, **17**[11], (2002), 2765.
- [02Pen] J. Peng, ‘Thermochemistry and Constitution of Precursor-Derived Si-(B)-C-N Ceramics’, Dissertation an der Universität Stuttgart, Jul 2002.
- [02Pet] G. Petzow, M. Herrmann, ‘Silicon nitride ceramics’, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002.
- [02Nar] N. Janakiraman, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, and P. Singh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**[7], (2002), 1807.
- [02Zim] A. Zimmermann, A. Bauer, M. Christ, Y. Cai and F. Aldinger, *Acta Mater.*, Vol. **50**, 5, (2002) 1187.
- [03Jul] J. Wan and A. Mukherjee, *Journal of Metals.*, Jan 2003, 28.
- [03Zha] J. –C. Zhao and J. H. Westbrook, ‘Ultrahigh Temperature Materials for Jet Engines’, *MRS bulletin*, Vol 28, No. 9, Sep 2003, 622.
- [04Bun] N. Bunjes, A. Müller, W. Sigle, and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, (accepted for publication).

Curriculum Vitae (Lebenslauf)

Personal:

Name: Ravi Kumar N. V
Date & Place of Birth: 27th April, 1975, Mysore (Karnataka)
Nationality: Indian

Academic:

Jun 2004 – May 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Graduiertenkolleg
Innere Grenzflächen (GKIG), Interfaces in crystalline materials,
PML, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,
Germany.

2001 - 2004 **Ph D, Materials Science**
Pulvermetallurgisches Laboratorium,
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany.

PhD Thesis:

“The Influence of Crystallization on the High Temperature
Deformation Behavior of Precursor Derived Si-B-C-N
Ceramics“.

1997 - 2000 **Master of Science** (by research), **Metallurgy**
Faculty of Engineering, Department of Metallurgy,
Indian Institute of Science (IISc), Bangalore, India.

Masters Thesis:

“A study of spray deposited hypereutectic Al-20Si alloy“.

1992 – 1996 **B.E, Mechanical Engineering,**
Bangalore University, India,
First Class with Distinction.

Bachelors Project:

“Study of stress concentration around fillets and grooves in
hydraulic cylinders using finite element method”.

Professional Experience:

1996 – 1997 Assistant Engineer,
John Fowler(India) Ltd, Bangalore, India.

1998 – 2000 Scientist/Engineer, Analysis & Testing Section, Mechanical
Integration Division, ISRO Satellite Centre, Department of
Space, Govt. of India, Bangalore, India.