

Wolfgang Lehner

Einfluss der Sinterparameter
im Frühstadium der Verdichtung
auf die β - Si_3N_4 -Keimbildung



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte
bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Bayreuth, Univ., 2002

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch
begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung,
des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der
Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem
Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwen-
dung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2003

ISBN 3-8316-0261-1

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	3
2	LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	PULVEREIGENSCHAFTEN.....	5
2.1.1	Oberflächeneigenschaften.....	5
2.1.2	α - β -Verhältnis	7
2.2	SEKUNDÄRPHASEN.....	9
2.2.1	Allgemeiner Einfluss der Sinteradditive	9
2.2.2	Kristallisationsverhalten	11
2.3	FLÜSSIGPHASENSINTERN	13
2.3.1	Teilchenumordnungsprozess.....	14
2.3.2	Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus	14
2.3.3	Ostwaldreifung	19
2.4	KEIMBILDUNGSTHEORIE	23
2.4.1	Keimbildung in Siliciumnitrid	23
2.4.2	Keimbildung (energetische Betrachtung)	27
2.4.3	Erweiterung der klassischen Theorie durch Cahn-Hillard	32
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	36
3.1	VERWENDETE ROHSTOFFE.....	36
3.1.1	Siliciumnitridpulver.....	36
3.1.2	Additive.....	36
3.2	PROBENHERSTELLUNG	37
3.2.1	Herstellung der Si_3N_4 -Grünkörper	37
3.2.2	Herstellung der Si_3N_4 -Sinterkörper.....	37
3.2.3	Variation der Sinterparameter	38
3.3	CHARAKTERISIERUNG DER GEFÜGEEIGENSCHAFTEN.....	41
3.3.1	Röntgenographische Phasenanalyse.....	41
3.3.2	Quantitative Gefügeanalyse	42
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	42
3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	43
4	ERGEBNISSE	44
4.1	EINFLUSS DER SINTERPARAMETER IM FRÜHSTADIUM DER VERDICHTUNG AUF DAS ENDGEFÜGE	44
4.1.1	Verdichtungsgeschwindigkeit.....	44
4.1.2	Gefügebrauch.....	46
4.2	GEFÜGEVARIATION DURCH EINFÜGEN VON HALTEZEITEN UND DURCH VER- ÄNDERTES DRUCK- BZW. TEMPERATURPROGRAMM IM FRÜHSTADIUM DER VERDICHTUNG	49
4.2.1	Siliciumnitrid dotiert mit 4 Vol. % Y_2O_3	49
4.2.2	Siliciumnitrid dotiert mit 2 Vol. % Y_2O_3 und 2 Vol. % ZrO_2	56
4.2.3	Siliciumnitrid dotiert mit 4 Vol. % Sc_2O_3	61

5	DISKUSSION	68
5.1	EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER SINTERPARAMETER AUF DIE KEIMBILDUNG IN SILICIUMNITRID.....	68
5.1.1	Einfluss unterschiedlicher Aufheizraten auf die Konzentration an gelöstem Si_3N_4 in der Sekundärphase.....	69
5.1.1.1	Reaktionskinetik	70
5.1.1.2	Diffusion.....	75
5.1.1.3	Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Aufheizraten auf Reaktionskinetik und Diffusion.....	80
5.1.2	Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Keimbildung in Si_3N_4	80
5.1.2.1	Einfluss des β - Si_3N_4 -Gehaltes.....	81
5.1.2.2	Unterschiedliche Aufheizraten	83
5.1.2.3	Einfügen einer Haltezeit	85
5.1.2.4	Druckerhöhung im Frühstadium der Verdichtung	87
5.2	GEFÜGEENTWICKLUNG BEI UNTERSCHIEDLICH DOTIERTEN Si_3N_4 -MATERIALIEN ..	88
5.2.1	Si_3N_4 dotiert mit 4 Vol. % Sc_2O_3	88
5.2.2	Si_3N_4 dotiert mit 4 Vol. % Y_2O_3	90
5.2.3	Si_3N_4 dotiert mit 2 Vol. % Y_2O_3 und 2 Vol. % ZrO_2	93
5.3	GEFÜGEENTWICKLUNG MIT UNTERSCHIEDLICHEN ADDITIVGEHALTEN	94
5.4	TEM-UNTERSUCHUNGEN AN ABRUCHZYKLEN.....	95
5.4.1	Untersuchung des Keimbildungsmechanismus	95
5.4.2	Einfluss unterschiedlicher Sinterparameter auf das Wachstum langgestreckter Körner	103
6	ZUSAMMENFASSUNG	106
7	ANHANG	113
7.1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	113
7.2	TABELLEN.....	115
7.3	DIAGRAMME UND BILDER	117
8	LITERATURVERZEICHNIS	123

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit dem Einsatz von Siliciumnitridkomponenten im Maschinen-, Motoren- und Turbinenbau lassen sich insbesondere aufgrund des hohen Korrosionswiderstandes, der positiven tribologischen Charakteristika und der guten Hochtemperatureigenschaften im Vergleich zu metallischen Bauteilen längere Standzeiten und verbesserte Wirkungsgrade erzielen. Beispielsweise können leichte Keramikventile die Leistung moderner Verbrennungsmotoren steigern und gleichzeitig die Umwelt durch Senkung des Kraftstoffverbrauchs und der Abgasmenge schonen. Um den Anwendungsbereich von Si_3N_4 -Keramiken zu erweitern und neue Anwendungsfelder zu öffnen, ist es aber weiterhin notwendig, die Schadenstoleranz der eingesetzten Bauteile gegenüber mechanischer Beanspruchung zu erhöhen. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften kann dabei gemäß der Griffith-Gleichung sowohl durch die Reduzierung der kritischen Defektgröße als auch durch die Erhöhung des Risswiderstandes (K_{IC}) erzielt werden^{1,2}, wobei heute bereits Festigkeitswerte im GPa-Bereich möglich sind^{3,4,5}. Beide Parameter sind im gleichen Maß von der Gefügeentwicklung abhängig. In den letzten Jahren wurden daher vermehrt Anstrengungen unternommen, das Bruchverhalten von Siliciumnitrid-Keramiken durch gezielte Beeinflussung des Gefüges (Designing) zu verbessern.

Angestrebt wird der Aufbau einer feinkörnigen Siliciumnitridmatrix, in die große langgestreckte Si_3N_4 -Partikel mit hohem Streckungsgrad eingebettet sind, um eine in-situ-Verstärkung des Bauteiles zu erreichen. An diesen großen Körnern können nun Risse umgelenkt bzw. die Rissflanken überbrückt werden, wodurch an der Risspitze auftretende Spannungen partiell abgebaut werden können. Solch energiedissipative Mechanismen haben einen erhöhten Widerstand gegen Rissausbreitung zur Folge. Darum stellt die gezielte Steuerung der Kornmorphologie während des Sintervorganges einen wichtigen Prozessschritt bei der Herstellung schadenstoleranter Si_3N_4 -Werkstoffe dar.

Will man die mechanischen Eigenschaften in Siliciumnitrid-Keramiken gezielt verbessern, stehen dem Entwickler verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die Schwerpunkte in den bisherigen Arbeiten lagen dabei entweder auf der Optimierung der verwendeten Grünkörper (Pulvereigenschaften, Art und Menge der Sinteradditive) oder auf der Variation der Sinterparameter im Endstadium der Verdichtung ($T > 1800$ °C). Der Einsatz unterschiedlicher Sinteradditive bzw. Additivgehalte beeinflusst die Sekundärphasenchemie (z.B. Viskosität) und damit auch die Hochtemperatureigenschaften. Eine Veränderung der

Zusammensetzung des Si_3N_4 -Ausgangspulvers (α/β -Verhältnis, Zugabe externer Keime) steuert in hohem Maße die Korngrößenverteilung im Endgefüge und damit auch die mechanischen Eigenschaften der verdichteten Keramik. Durch eine zusätzliche Auslagerung am Ende des Sinterzyklus kann die Bildung extrem großer langgestreckter Körner unterstützt werden (Ostwaldreifung), wodurch sich die Risszähigkeit steigern lässt.

Im Vergleich zu den genannten Ansätzen ist es das Ziel dieser Arbeit, allein durch Variation der Sinterparameter **im Frühstadium der Verdichtung** ($T < 1700$ °C) an identisch dotierten Grünkörpern Keimbildungsvorgänge zu initiieren, die zur Entstehung und zum Wachstum interner Keime führen. Dieser Prozess ist vergleichbar mit der Zugabe einer Vielzahl kleiner externer β - Si_3N_4 -Pulverpartikel und kann gezielt zur Gefügeveränderung in SiliciumnitridKeramiken herangezogen werden. Die Grundidee ist dabei, dass die Anzahl der im Siliciumnitrid gebildeten neuen Keime neben Temperatur und Druck vor allem durch unterschiedliche Aufheizraten und Haltezeiten gesteuert werden kann. Damit soll es möglich werden, die mechanischen Eigenschaften von Si_3N_4 -Keramiken, ausgehend von gleich dotierten und aufbereiteten Si_3N_4 -Grünkörpern, je nach Anwendungsprofil positiv zu beeinflussen.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die systematische Untersuchung der unterschiedlichen Keimbildungsmechanismen (homogen/heterogen) in monolithischen Si_3N_4 -Keramiken und deren Einfluss auf die resultierende Gefügeentwicklung und damit die Eigenschaftsveränderung im endverdichteten Material. Aufgrund der Komplexität der Gefügeausbildung von Si_3N_4 -Keramiken werden die experimentellen Ergebnisse zu der oben genannten Thematik bisher in der Literatur kontrovers diskutiert. Dies gilt insbesondere für die Auswirkung der homogenen Keimbildung neben dem allgemein akzeptierten Einfluss der heterogenen Keimbildung, d.h. der Abscheidung an bereits im Ausgangspulver vorhandenen β - Si_3N_4 -Partikeln, auf das resultierende Si_3N_4 -Endgefüge. In diesem Zusammenhang konnte homogene Keimbildung bisher nur bei externer Zugabe von amorphem Si_3N_4 eindeutig nachgewiesen werden⁶. Eine gezielte Nutzung homogener Keimbildungsprozesse zur Veränderung des Gefügebau wurde jedoch bisher nicht realisiert.

2 Literaturübersicht

2.1 Pulvereigenschaften

2.1.1 Oberflächeneigenschaften

Die Charakteristika der Si_3N_4 -Ausgangspulver (z.B. Sauerstoffgehalt, α - β -Verhältnis, Korngrößenverteilung) beeinflussen die Herstellung homogener Grünkörper, das Verdichtungsverhalten während des Sinterprozesses und das daraus resultierende Gefüge entscheidend^{7,8}. Schlickergießen auf wässriger Basis stellt dabei eine ökologische Alternative zu herkömmlichen Formgebungsverfahren dar, mit der komplexe Strukturen gefertigt werden können⁹. Um homogene Grünkörper durch Schlickerguss herstellen zu können, müssen die Pulver dispergiert und ein gießfähiger Schlicker hergestellt werden¹⁰. Dabei beeinflusst die Grenzflächenchemie der Siliciumnitridpartikel die Rheologie der jeweiligen Suspension¹¹. Der Anteil des Stickstoffs auf der Pulveroberfläche liegt bei ca. 25 Mol %. Die Ergebnisse von Brow und Pantano¹² weisen auf eine Belegung der Partikeloberflächen mit NH_x -Gruppen hin, die als ein Übergangszustand zwischen Si-NH_2 und $\text{Si}_2\text{-NH}$ beschrieben werden können. Eine weitere wichtige „Verunreinigung“ stellt vor allem der Sauerstoff dar, der entweder im α - Si_3N_4 -Kristall gelöst ist (ca. 0,8 Masse % bei 1400 °C¹³) oder als SiO_2 bzw. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in der Randschicht gebunden auftritt. Die Messung entsprechender Energiezustände an der Oberfläche deutet auf einen nicht näher definierten Übergangszustand zwischen den beiden Phasen hin (Abb. 1)¹⁴. XPS-Messungen ergaben in diesem Zusammenhang eine SiO_2 -Schichtdicke zwischen 0,1 und 0,7 nm¹⁵.

Neben dem in der amorphen Randschicht gebundenen Sauerstoff findet man außerdem direkt an der Oberfläche der Si_3N_4 -Partikel reaktive Si-OH Gruppen bzw. Wasser. Dabei wird in der Literatur unterschieden zwischen schwach gebundenem Molekularwasser, das sich möglicherweise an NH_x - oder OH-Gruppen koordiniert, und Adsorptionswasser, das erst bei Temperaturen um 800 °C unter Bildung instabiler Si-N-Si-Brücken eliminiert werden kann¹⁶. Der Anteil dieser Si-OH-Gruppen hängt außer von der Pulveraufbereitung auch von der Pulversynthese (z.B. Diimidverfahren, Direktnitridierung) ab und ermöglicht z.B. eine Dotierung mit metallorganischen Additiven^{17,18,19}. Ein hoher Sauerstoffgehalt auf

der nitridischen Oberfläche hat außerdem entscheidenden Einfluss auf die Verdichtungseigenschaften von Siliciumnitridpulvern während der wässrigen Schlickeraufbereitung.

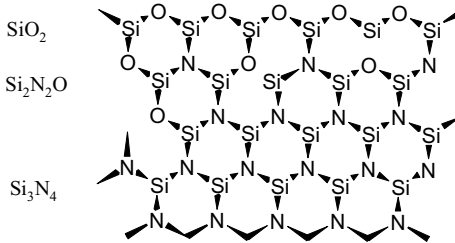


Abb. 1: Aufbau der Randzone eines Si₃N₄-Partikels.

Mittels FT-IR- und XPS-Messungen konnte eine Korrelation zwischen Sauerstoffbelegung der Partikeloberflächen und Verdichtungsverhalten nachgewiesen werden²⁰. Ein hoher Sauerstoffgehalt auf den Partikeloberflächen fördert das Verdichtungsverhalten während des Sinterprozesses, wobei zwischen Sauerstoff im Bulkmaterial und Oberflächensauerstoff (Si_xN_yO) differenziert werden muss. Die Belegung von Si₃N₄-Pulvern mit Sauerstoff schafft dabei an der Oberfläche einen SiO₂ ähnlichen Zustand, der die Stabilisierung von Schlickern erleichtert²¹. Durch eine gezielte Oxidation der Si₃N₄-Randschicht kann dieser Effekt verstärkt werden, da ein höheres Zeta-Potential auf der Oberfläche erzeugt wird. Gleichzeitig verbessert sich durch Senkung der Scherspannung die Rheologie der Schlicker^{22,23}. Die Stabilisierung von wässrigen Si₃N₄-Schlickern wird dadurch erleichtert, und es wird einer Agglomeration entgegengewirkt. Damit kann eine hohe Packungsdichte und eine gleichmäßige Partikelverteilung im Grünkörper erzielt werden, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften gesinterter Bauteile verbessern lassen²⁴. Die Verwendung von Si₃N₄-Pulvern mit einer leicht oxidierten Oberfläche erlaubt außerdem die Reduzierung der erforderlichen Additivmenge, was grundsätzlich den potentiellen Anforderungen an die Sinterwerkstoffe gerecht wird und ferner die Herstellungskosten senkt.