

Marc Ordnung

**Elektrophoretische Abscheidung
von Siliciumpartikeln am Beispiel
von faserverstärktem reaktionsgebundenem
Siliciumnitrid**



Herbert Utz Verlag · München

Institut für Materialforschung – Bayreuth

Band 21

Zugl.: Diss., Bayreuth, Univ., 2005

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.

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

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2005

ISBN 3-8316-0510-6

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

INHALT

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG _____	4
2	LITERATURÜBERSICHT _____	7
2.1	<i>Grundlagen der potenzialunterstützten Grünkörperherstellung</i> _____	7
2.1.1	Elektrische Doppelschicht _____	8
2.1.2	Kräfte im elektrischen Feld _____	11
2.1.3	Die elektrophoretische Geschwindigkeit _____	13
2.1.4	DLVO-Theorie _____	16
2.1.5	EPD-Effizienz _____	18
2.2	<i>Elektrophoretische Abscheidung von Feststoffpartikeln</i> _____	18
2.2.1	EPD als Formgebungsverfahren _____	19
2.2.2	EPD in organischen Lösemitteln _____	20
2.2.3	EPD in wässrigen Suspensionen _____	22
2.3	<i>Faserverstärkte Keramiken</i> _____	24
2.3.1	Mechanismen der Faserverstärkung bei einer spröden Matrix _____	24
2.3.2	Fasertypen und Gewebe _____	25
2.3.3	Weitere Herstellungsverfahren für den Matrixaufbau _____	26
2.4	<i>Reaktionsgebundenes Siliciumnitrid (RBSN)</i> _____	28
2.4.1	Reaktionssinterprozess _____	28
2.4.2	Herstellung von faserverstärktem RBSN _____	29
2.4.3	Eigenschaften und Anwendungen von faserverstärktem RBSN _____	30
2.5	<i>Polymerabgeleitete SiCN-Keramiken</i> _____	31
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG _____	33
3.1	<i>Elektrophorese-Apparatur</i> _____	33
3.1.1	Elektrophoresezelle _____	34
3.1.2	Membrantechnologie für wässrige Suspensionen _____	35
3.1.3	Stromversorgung mit Steuer- und Messeinheit _____	35
3.1.4	Erweiterungen der Zelle _____	36
3.2	<i>Siliciumpulver als Ausgangsmaterial</i> _____	37
3.2.1	Marktübersicht und Auswahl der verwendeten Pulver _____	37
3.2.2	Pulveraufbereitung _____	38
3.3	<i>Suspensionsaufbereitung</i> _____	39
3.3.1	Wässrige Suspensionen _____	39
3.3.2	Organische Suspensionen _____	40
3.4	<i>Elektrophoretische Abscheidung</i> _____	41
3.5	<i>Einbringung von Fasergeweben in den Abscheidprozess</i> _____	41
3.6	<i>Reaktionssinterprozesse</i> _____	41
3.7	<i>Nachinfiltration mit Precursor zur Reduzierung der Restporosität</i> _____	42

3.8	<i>Charakterisierungsmethoden</i>	43
3.8.1	Partikelgrößenanalyse	44
3.8.2	Stickstoffadsorption	45
3.8.3	Elektrokinetische Schallanalyse	45
3.8.4	Rheologische Untersuchungen	47
3.8.5	Infrarotspektroskopie und Fotoakustik	47
3.8.6	Thermogravimetrische Analyse	48
3.8.7	Porosimetrie	48
3.8.8	Röntgendiffraktometrie	49
3.8.9	Lichtmikroskopie	49
3.8.10	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenstrahlmikroanalyse	50
3.8.11	Vickers-Härte	52
3.8.12	Biegeprüfung	52
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	54

Wässrige EPD

4.1	<i>Optimierung der wässrigen Suspensionen für den Abscheideprozess mittels organischer Additive</i>	54
4.1.1	Abhängigkeit des ESA-Signals vom pH-Wert	55
4.1.2	Vergrößerung der elektrischen Doppelschicht durch Dispergatoren	55
4.1.3	Binder zur Stabilisierung des abgeschiedenen Grünkörpers	58
4.1.4	Rheologisches Verhalten	60
4.1.5	Temperaturabhängigkeit der Additivadsorption	62
4.2	<i>Elektrophoretische Abscheidung</i>	64
4.2.1	Die verwendete Membran	64
4.2.2	Probleme während der Abscheidung auf der Membran	65
4.2.3	Optimierung des Abscheideprozesses ohne Fasern	67
4.2.4	Herstellung von faserverstärkten Vorkörpern	70
4.3	<i>Allgemeingültige Aussagen zur EPD</i>	72
4.4	<i>Modellvorstellung der Grünkörperbildung bei der EPD</i>	73
4.5	<i>Grünkörpereigenschaften</i>	74
4.5.1	Additivmenge im Grünkörper	74
4.5.2	Homogene Verteilung der organischen Additive	76
4.5.3	Mechanische Eigenschaften und Bearbeitung der Grünkörper	78

Nichtwässrige EPD

4.6	<i>Optimierung der Partikelinfiltration durch Größenreduktion</i>	80
4.6.1	Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Pulver	80
4.6.2	Partikelgrößenreduktion durch einen Mahlprozess im organischen Lösemittel	82
4.6.3	Infiltration mit nanoskaligem Pulver	83
4.7	<i>Abscheidung der gemahlten Pulver aus precursorhaltigen Suspensionen</i>	84
4.7.1	Nichtwässriger EPD-Prozess	84
4.7.2	Funktion des Precursors	86
4.8	<i>Reaktionssinterung</i>	87
4.8.1	Umwandlungsgrad des Siliciums zu RBSN	87
4.8.2	Probleme durch Reaktion der Fasern mit dem Silicium	88
4.8.3	Vorteile durch Verwendung des gemahlten Siliciumpulvers	89

4.9	<i>Nachinfiltration der abgeschiedenen RBSN-Keramiken mit Precursor</i>	92
4.10	<i>Eigenschaften der RBSN-Keramiken</i>	94
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	96
6	ANHANG	103
6.1	<i>Tabellen und Datenblätter</i>	103
6.2	<i>Verwendete Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole</i>	105
6.2.1	Abkürzungen	105
6.2.2	Chemische Formelzeichen	106
6.2.3	Verwendete Symbole und entsprechende SI-Einheiten	107
6.2.4	Dezimalvorsätze	109
6.3	<i>Bauplan der Elektrophoresezelle</i>	110
7	LITERATUR	112

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Werkstoff Technische Keramik, wie er heute hauptsächlich Anwendung findet, zeichnet sich vor allem durch seine hohe Festigkeit, die guten tribologischen Eigenschaften, die ausgezeichneten Hochtemperatureigenschaften, sein geringes spezifisches Gewicht und seine chemische Beständigkeit aus. Jedoch besitzen Hochleistungskeramiken auch durchaus ungünstige mechanische Eigenschaften wie z.B. eine hohe Sprödigkeit. Durch dieses spezielle Eigenschaftsprofil finden technische Keramiken im Vergleich zu den anderen Werkstoffen, wie den Metallen und den Polymeren, häufig nur eine Anwendung bei besonderen Anforderungen. Die Sprödigkeit ist eine Eigenschaft der Keramiken, welche immer wieder die Verwendung als Konstruktionswerkstoff einschränkt. Durch die Entwicklung von faserverstärkten Keramiken (CMCs) gelang es, das Sprödbbruchverhalten zu verbessern und dabei die vorteilhaften Eigenschaften der Keramik zu erhalten [1]. Bei den Kohlenstofffaser- (CFK) oder Glasfaser- (GFK) verstärkten Kunststoffen und bei einigen Metallen wird dieses Prinzip der Verstärkung schon seit Jahren erfolgreich und in zunehmendem Maße großtechnisch umgesetzt. Es gibt aber wichtige Unterschiede zu den Verstärkungsmechanismen bei spröden Werkstoffen wie den Keramiken. Zunächst haben die Glas- bzw. C-Fasern im Verhältnis zu polymeren bzw. metallischen Matrices einen wesentlich höheren E-Modul, was zu einer Verstärkung im Sinne einer größeren Festigkeit und eines höheren E-Moduls (Steifigkeit) führt. Diese Werkstoffe benötigen daher eine starke Bindung zwischen den Fasern und der Matrix. Der kritische Fehler, d.h. die Dimension einer Fehlstelle im Gefüge, die unter Last zum Versagen des Werkstoffes führt, ist zudem für Polymere und Metalle um Größenordnungen größer als bei den Keramiken. Die Konsequenz daraus ist, dass bei den CMCs die Fasern an sich zunächst einmal einen solchen kritischen Fehler in der Matrix darstellen können. Daher kommt es durch die Einbringung von Verstärkungselementen auch tatsächlich zu einer Abnahme der Festigkeit gegenüber der monolithischen Keramik. Gleichzeitig erhöht sich die Bruchdehnung, was zu einer Verringerung des resultierenden E-Moduls führt. Das gewünschte pseudoplastische Bruchverhalten kann somit erreicht werden und es wird verhindert, dass bei einer Überbeanspruchung des Werkstoffes das keramische Bauteil als Ganzes versagt (Katastrophenbruch). Von Verstärkung spricht man deshalb, da die Fasern einer größeren Zugbelastung standhalten als die keramische Matrix, in der sie eingelagert sind. Um ein derart komplexes Bruchverhalten durch die Kombination zweier spröder Werkstoffe (Faser und

Matrix) zu erhalten, bedarf es jedoch der gezielten Einstellung einer schwachen Grenzflächenbindung zwischen den Fasern und der Matrix [2].

Gerade in letzter Zeit kommt es immer wieder zu Anwendungen derartiger CMCs in neuen Gebieten, wie die Beispiele der kurzfaserverstärkten keramischen Hochleistungsbremse (PCCB) und der langfaserverstärkten keramischen Kupplung (PCCC) im Porsche Carrera GT verdeutlichen. Gerade durch derartige Anwendungen ist das herausragende Potenzial faserverstärkter Keramiken zu erkennen. Es ist aber auch bekannt, dass dies eine technisch schwer zu realisierende Aufgabe gewesen ist, deren Entwicklung ca. 2 Jahrzehnte in Anspruch genommen hat. Bis zum heutigen Tage stehen nicht zuletzt deshalb die Kosten für einen derartigen Werkstoff dem großtechnischen Einsatz außerhalb der militärischen Anwendung, der Luft- und Raumfahrt und neuerdings in kleinen Bereichen der Automobilindustrie entgegen. Dies liegt zum Teil an den sehr aufwändigen und langwierigen Herstellungsverfahren für derartige Materialien und darüber hinaus auch am hohen Kostenanteil der Hochtemperaturfasern von einigen hundert bis tausend Euro pro Kilogramm. Das Ziel dieser Arbeit ist daher unter Verwendung eines kostengünstigen und schnellen Verfahrens, wie es die elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition, EPD) darstellt, einen entsprechenden Werkstoff herzustellen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die elektrophoretische Abscheidung von Siliciumpulvern aus meist wässrigen Suspensionen auf einer Membran bzw. die bzw. Imprägnierung (EPI) zweidimensionaler Kohlenstoff- (C) bzw. Siliciumcarbid- (SiC) Fasergewebe sowie die entsprechende Grünkörperbildung. Durch die thermische Nachbehandlung in Stickstoffatmosphäre entsteht daraus bei relativ niedrigen Temperaturen eine faserverstärkte Keramik mit reaktionsgebundener Siliciumnitrid- (RBSN) Matrix. Diese Keramik besitzt als nichtoxidischer Werkstoff ein großes Potenzial für die Verwendung bei Temperaturen bis zu ca. 1100 °C und ist aufgrund der nicht vorhandenen makroskopischen Schwindung (0,1 %) als Modellsystem gut geeignet. Außerdem zeichnen sich die Ausgangsmaterialien, die Abscheidung und der anschließende Reaktionssinterprozess durch niedrige Kosten aus. Andere Herstellungsverfahren zur Erzeugung derartiger Faserverbundsysteme, wie z.B. das Flüssigsilicieren, die Gasphasenabscheidung (CVD) oder das Heißpressen, weisen häufig eine Faserschädigung durch äußere Kräfte oder Reaktionen auf. Die drucklose Abscheidung von feinsten Partikeln im elektrischen Feld sollte hier einen wesentlichen Vorteil bringen. Durch Kombination mit der Infiltration eines präkeramischen Polymers mit anschließender Pyrolyse sollte auch die charakteristische offene Porosität des reaktionsgebundenen Siliciumnitrids deutlich reduziert werden.

Neben der Darstellung der technologischen Aspekte der Abscheidung werden in dieser Arbeit, ausgehend von einer umfassenden Charakterisierung, auch theoretische Überlegungen zu den Suspensionseigenschaften, der elektrophoretischen Abscheidung und deren Mechanismen und zum Reaktionsinterprozess angestellt.